

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE BOROSİLOKSAN (SİBOC) JEL ELDESİ,
KARAKTERİZASYONU VE SERAMİK OLUŞUMU ÇALIŞMALARI**

Ayşegül GENÇER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2013

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE BOROSİLOKSAN (SİBOC) JEL ELDESİ,
KARAKTERİZASYONU VE SERAMİK OLUŞUMU ÇALIŞMALARI**

Ayşegül GENÇER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından 2012.02.0121.006 nolu proje ile desteklenmiştir.)**

2013

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE BOROSİLOKSAN (SİBOC) JEL ELDESİ,
KARAKTERİZASYONU VE SERAMİK OLUŞUMU ÇALIŞMALARI**

Ayşegül GENÇER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez 09/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL

Yrd. Doç. Dr. Şerafettin Yaltkaya

Yrd. Doç. Dr. Nadir Kiraz

ÖZET

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE BOROSİLOKSAN (SiBOC) JEL ELDESİ, KARAKTERİZASYONU VE SERAMİK OLUŞUMU ÇALIŞMALARI

Ayşegül GENÇER

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL

Temmuz 2013, 84 sayfa

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile silisyum bor oksikarbür (SiBOC) polimer jeller ve hidroborasyon reaksiyonu ile organoborosiloksan polimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen polimerlerin inert atmosferde pirolizi ile SiBOC seramikleri elde edilmiştir. Farklı parametreler kullanarak sentezlenen ve literatürde yer almayan polimerler ve seramik tozların yapısı, termal özellikleri ve kristallenme davranışları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve X-Işını Kırınımı (XRD) tekniği ile incelenmiştir.

SiBOC polimer başlatıcı jel eldesinde farklı silanlar, farklı bor bileşikleri (bor kaynağı) ve değişen B/Si mol oranları kullanılmıştır. Reaksiyon esnasında gliserin ilavesinin ve reaksiyon sonunda ultrasonik ve mikro dalga uygulamasının, polimerlerin jelleşme zamanı, seramik tozlarının yapısı ve bozunma sıcaklığına etkisi incelenmiştir. Ayrıca, organoborosiloksan polimer eldesinde kullanılan siloksan yapısının ve siloksan/boran mol oranının seramik tozların yapısı ve bozunma sıcaklığına etkisi incelenmiştir.

Sonuç olarak, organik gruptaki dallanmanın azalmasının, yapıdaki bor oranının artmasının, bor kaynağı olarak trietilborat (TEB) kullanılmasının, gliserin ilavesinin ve ultrasonik ve mikrodalga uygulamasının jelleşme süresini kısaltıcı etmenler olduğu gözlenmiştir. XRD analizi sonucu, tüm seramik tozlarda 1400°C'de β -SiC kristal oluşumunun gözlenmesi, termal açıdan kararlı amorf SiBOC seramiklerin elde edildiğini göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER: SiBOC, poli(organoborosiloksan), sol-jel yöntemi, hidroborasyon reaksiyonu, seramik toz, β -SiC

JÜRİ: Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Şerafettin Yaltkaya

Yrd. Doç. Dr. Nadir Kiraz

ABSTRACT

BOROSİLOKSAN (SiBOC) GEL SYNTHESIS BY SOL-GEL METHOD, CHARACTERIZATION AND CERAMIC FORMATION INVESTIGATION

Ayşegül GENÇER

MSc Thesis in Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Birsen Ş. OKSAL

July 2013, 84 pages

In this study, silicon boron oksikarbür (SiBOC) precursor polymer gels were synthesized by sol-gel method and organoborosiloksan polymers were synthesized by hydroboration reaction. SiBOC ceramics were obtained by the pyrolysis of this polymers in an inert atmosphere. Polymers and ceramic powders that have not been in the literature were synthesized using different parameters. Structure, thermal properties and crystallization behavior of them were investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric Analysis (TGA), and X-Ray Diffraction (XRD) technique.

To obtain SiBOC precursor polymer gels, different silanes, boron compounds and B/Si molar ratio were used. The effect of addition of glycerine during the reaction and ultrasonic and microwave application at the end of the reaction to the polymer gelation times and decomposition temperature of ceramic powders were investigated. In addition, structure of the used siloxane to produce the organoborosiloxane polymers and siloxane/borane molar ratio were investigated in terms of the effect to the structure and the decomposition temperature of ceramic powders.

As a conclusion, the decrease in branching of the organic groups, the increase of the percentage of boron in the structure, the use of triethylborate (TEB) as boron sources, the addition of glycerin and the application of ultrasonic and microwave reduced the gelation time (t_{gel}). XRD analysis results show that, β -SiC crystal were observed in the all ceramic powders at 1400°C and amorphous SiBOC ceramics with stability at high temperatures were obtained.

KEYWORDS: SiBOC, poly(organoborosiloxane), sol-gel method, hydroboration reaction, ceramic powder, β -SiC

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Birsen Ş. OKSAL (Supervisor)
Asst. Prof. Dr. Şerafettin Yaltkaya
Asst. Prof. Dr. Nadir Kiraz

ÖNSÖZ

Bor ve Silisyum içeren inorganik polimerlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar son yıllarda gittikçe artmaktadır. Çünkü aynı anda hem bor hem de silisyum içeren inorganik polimerler, sadece Bor ya da Silisyum içeren polimerlerle karşılaştırıldığında daha üstün özelliklere sahiptirler. Silikon oksikarbür (SiOC) seramiklerinde borun varlığı β -SiC kristalizasyonunu artırırken kristobalit (SiO₂) oluşumunu engeller ve dolayısıyla ani ısıtma ve soğutma sırasında kristobalitin faz dönüşümü nedeniyle meydana gelen matriks ve yüzey çatlakları engellenir. Bunun yanı sıra bor içeren materyallerde serbest karbonun ayrılması engellendiği için 1400°C 'ye kadar yüksek elektrik direnci sağlanabilir.

Polimer türevi seramikler olarak bilinen bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda mükemmel termo-mekanik özelliklere sahiptirler. Yüksek sıcaklıklarda, bozunma, kristalizasyon, faz ayrımı ve sünme konusunda seramiğin kararlılık göstermesi, seramik bilim ve teknolojisi açısından önemli bir yer tutmaktadır. Aynı zamanda düşük dielektrik sabiti, fotoluminesans ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklere de sahiptirler.

Polimer türevi seramikler, yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeler ve özellikleri geliştirilmiş seramik fiber ve kaplamaların eldesinde yaygın kullanım alanı bulurlar. Seramik kaplamaların, piezo-elektrik katmanları, denetlenebilir dielektrikler, fotovoltajik enerji dönüşümü için kaplamalar ve yüksek sıcaklıklarda yakıt hücrelerinde elektrolit-katmanlar gibi uygulamaları mevcuttur. Dahası seramik kaplamalar, özellikle metallere yapışmış yük taşıyan bileşenleri koruma imkanı sunar. Bu tür uygulamalarda sertliği, çizilme direncini arttırmak veya tribolojik (sürtünme, aşınma ile ilgili) özellikleri geliştirmek için kullanılır.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, hoşgörüsünü ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL'a (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi), çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olan Dr. Fazlı SÖZMEN (Bilkent Üniversitesi, Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)) ve Dr. Burcu UYSAL'a (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi), çalışmam için gerekli olan FT-IR cihazının kullanımına izin veren Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi), yine çalışmam için gerekli olan XRD ve TGA cihazlarını kullanmamı sağlayan Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezine (UNAM), Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve bu çalışmayı 2012.02.0121.006 proje numarası ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım. Bugünlere gelmemde emeği geçen ve çalışmalarım sırasında bana manevi destek olan annem Birsen GENÇER ve babam Mehmet GENÇER'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Malzemeler.....	2
1.1.1. Malzemelerin sınıflandırılması.....	2
1.1.2.1. Polimer malzemeler.....	2
1.1.2.2. Metal malzemeler.....	3
1.1.2.3. Seramik malzemeler.....	4
1.1.2.4. Kompozit malzemeler.....	5
1.2. Seramik Malzemeler.....	7
1.2.1. Geleneksel seramikler.....	7
1.2.2. Endüstriyel seramikler.....	10
1.2.3. Camlar ve Cam seramikler.....	12
1.2.4. Seramik malzemeler üzerine sıcaklığın etkisi.....	13
1.2.5. Bor'un cam ve seramik sanayinde kullanımı.....	13
1.3. Polimer Türevi Seramikler.....	14
1.3.1. Poliorganosilanlar.....	18
1.3.2. Poliorganosiloksanlar.....	19
1.3.3. İnorganik-organik hibrit malzemeler.....	20
1.4. Poliorganosiloksanların Sentezi İçin Kullanılan Yöntemler.....	20
1.4.1. Sol-jel yöntemi.....	21

1.4.1.1. Sol-jel yönteminde gerçekleşen reaksiyonlar.....	22
1.4.1.2. Sol-jel yöntemini etkileyen parametreler.....	27
1.4.1.3. Sol-jel yönteminin uygulama alanları.....	29
1.4.2.Hidroborasyon reaksiyonu.....	30
1.5. Çalışmanın Amacı.....	31
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI.....	32
3. MATERYAL ve METOD	34
3.1. Materyal.....	34
3.1.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar.....	34
3.2. Metot.....	35
3.2.1. Sol-jel yöntemiyle silisyum bor oksikarbür (SiBOC) polimer başlatıcı jellerin sentezi.....	35
3.2.1.1. n-butyltrimetoksisilan (n-BTMS) ve borik asit (H_3BO_3) kullanılarak SiBOC polimer başlatıcı jellerin sentezi.....	36
3.2.1.2. i-butyltrimetoksisilan (i-BTMS) ve borik asit (H_3BO_3) kullanılarak SiBOC polimer başlatıcı jellerin sentezi.....	36
3.2.1.3. n-butyltrimetoksisilan (n-BTMS) ve trietilborat (TEB) kullanılarak SiBOC polimer başlatıcı jellerin sentezi.....	37
3.2.1.4. i-butyltrimetoksisilan (i-BTMS) ve trietilborat (TEB) kullanılarak SiBOC polimer başlatıcı jellerin sentezi.....	38
3.2.1.5. n-butyltrimetoksisilan (n-BTMS) ve H_2O (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak silisyum oksikarbür (SiOC) polimer başlatıcı jellerin sentezi.....	39
3.2.1.6. n-butyltrimetoksisilan (n-BTMS) ve H_2O (pH:2, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak SiOC polimer başlatıcı jellerin sentezi.....	39
3.2.1.7. n-butyltrimetoksisilan (n-BTMS) ve H_2O (pH:3, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak SiOC polimer başlatıcı jellerin sentezi.....	39
3.2.1.8. i-butyltrimetoksisilan (i-BTMS) ve H_2O (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak SiOC polimer başlatıcı jellerin sentezi.....	40

3.2.1.9. i-butyltrimetoksisilan (i-BTMS) ve H ₂ O (pH:2, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak SiOC polimer başlatıcı jellerin sentezi.....	40
3.2.1.10. i-butyltrimetoksisilan (i-BTMS) ve H ₂ O (pH:3, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak SiOC polimer başlatıcı jellerin sentezi.....	41
3.2.2. Hidroborasyon reaksiyonuyla silisyum bor oksikarbür (SiBOC) polimer başlatıcıların (poliorganoborosiloksanlar) sentezi.....	41
3.2.2.1. 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilsiklotrisiloksan ve boran dimetilsülfür (BH ₃ .S(CH ₃) ₂) kullanılarak poliorganoborosiloksan sentezi.....	41
3.2.3. Sol-jel Geçiş (jelleşme) Süresinin Belirlenmesi.....	42
3.2.4. Xerojellerin ve poliorganoborosiloksanların pirolizi ile seramik eldesi.....	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	44
4.1. SiBOC polimer başlatıcı jellerin sol-jel geçiş (jelleşme) süreleri.....	44
4.2. FTIR Analizi.....	46
4.3. XRD Analizi.....	61
4.4. TGA Analizi.....	65
4.5. ²⁹ Si-NMR Analizi.....	75
5. SONUÇ	77
6. KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

cm	Santimetre
dak	Dakika
g	Gram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
°C	Santigrat derece
°F	Fahrenayt derece
S _N 1	Nükleofilik Substitüsyon 1
S _N 2	Nükleofilik Sübstitüsyon 2
α	Alfa
β	Beta
θ	Teta
ρ	Yoğunluk
σ	Sigma
Ω	Ohm

Kısaltmalar

BMS	Boran Dimetil Sülfür
D ₄ H	1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrasiklotetrasiloksan
E	Elastikiyet Katsayısı
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrokopisi
i- BTMS	i-bütiltrimetoksisilan
MMC	Metal Matrisli Seramik
n- BTMS	n-bütiltrimetoksisilan
NLO	Doğrusal Olmayan Optik Malzemeler
ORMOSER	Organik Modifiyeli Seramikler,

ORMOSİL	Organik Modifiyeli Silanlar,
PE	Polietilen
PEEK	Polieter Eter Keton
PIP	Polimer Sızdırma Yöntemi
POLİSERAM	Polimerik Seramikler
PTEOS	Feniltrietoksisilan
PTMOS	Feniltrimetoksisilan
RTM	Reçine Aktarma Kalıplama
SERAMER	Seramik Polimerler
SiBCN	Silisyum Bor Karbonitrür
SiBOC	Silisyum Bor Oksikarbür
TEB	Trietilborat
TEOS	Tetraetilortosilikat
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik Analiz
t _{gel}	Jel Zamanı
THF	Tetrahidrofur
TMOS	Tetrametoksisilan
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Seramik malzemelerin kullanılan ham madde ve ürünün kullanım yerine göre sınıflandırılması.....	4
Şekil 1.2. Malzemeler arasındaki ilişkiler ve kompozit malzemelerin oluşumu.....	6
Şekil 1.3. Preseramik organosilisyum bileşiklerinin genel molekül yapısı.....	16
Şekil 1.4. Yüksek sıcaklık uygulaması sırasında polimer-seramik geçişi ve açığa çıkan gaz bileşimleri.....	16
Şekil 1.5. Yüksek sıcaklık uygulaması sırasında polimer-seramik geçişi ve açığa çıkan gaz bileşimleri.....	18
Şekil 1.6. Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünlerin şekilsel gösterimi.....	22
Şekil 1.7. Asit katalizli hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları.....	24
Şekil 1.8. Baz katalizli hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları.....	24
Şekil 1.9. Çeşitli silisyum-oksijen grupları.....	24
Şekil 1.10. Jellerin asidik ve bazik şartlara bağlı olarak değişimi.....	26
Şekil 1.11. Hidroborasyon reaksiyonu.....	30
Şekil 3.1. Siloksan/Bor = 3:4 mol oranında poliorganoborosiloksan sentez reaksiyonu.....	41
Şekil 3.2. Siloksan/Bor = 1:2 mol oranında poliorganoborosiloksan sentez reaksiyonu.....	42
Şekil 3.3. Siloksan/Bor = 1:4 mol oranında poliorganoborosiloksan sentez reaksiyonu.....	42
Şekil 4.1. H_3BO_3/n -BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) ve 400-500-600°C’de piroliz uygulanan örneklerin FTIR spektrumu.....	47
Şekil 4.2. H_3BO_3/n -BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) 1200-1400°C’de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin FTIR spektrumu.....	48

Şekil 4.3. H ₃ BO ₃ /i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) ve 400-500-600°C’de piroliz uygulanan örneklerin FTIR spektrumu.....	49
Şekil 4.4 H ₃ BO ₃ /i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) 1200-1400°C’de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin FTIR spektrumu.....	50
Şekil 4.5. TEB/n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) ve 400-500-600°C’de piroliz uygulanan örneklerin FTIR spektrumu.....	51
Şekil 4.6. TEB/n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) 1200-1400°C’de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin FTIR spektrumu.....	52
Şekil 4.7. TEB/i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) ve 400-500-600°C’de piroliz uygulanan örneklerin FTIR spektrumu.....	53
Şekil 4.8. TEB/i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) 1200-1400°C’de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin FTIR spektrumu.....	54
Şekil 4.9. Siloksan/Boran = 3:4 mol oranındaki poliorganoborosiloksanın ve 700-1200-1400°C’de piroliz uygulanan örneklerin FTIR spektrumu.....	55
Şekil 4.10. Siloksan/Boran = 3:4, 1:2 ve 1:4 mol oranındaki poliorganoborosiloksanların (preseramik toz) FTIR spektrumu.....	56
Şekil 4.11. H ₃ BO ₃ /n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcı solün ve n-BTMS’in FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.12. H ₃ BO ₃ /n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) (A3) ve n-BTMS’in FTIR spektrumu.....	58
Şekil 4.13. H ₃ BO ₃ /i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcı solün ve i-BTMS’in FTIR spektrumu.....	58
Şekil 4.14. H ₃ BO ₃ /i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) (A8) ve i-BTMS’in FTIR spektrumu.....	59
Şekil 4.15. TEB/n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimer başlatıcı solün ve n-BTMS’in FTIR spektrumu.....	59
Şekil 4.16. TEB/n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) (B3) ve n-BTMS’in FTIR spektrumu.....	60

Şekil 4.17. TEB/i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimer başlatıcı solün ve i-BTMS'in FTIR spektrumu.....	60
Şekil 4.18. TEB/i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) (B8) ve i-BTMS'in FTIR spektrumu.....	61
Şekil 4.19. H ₃ BO ₃ /n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) ve 400-500-600°C'de piroliz uygulanan örneklerin XRD spektrumu.....	62
Şekil 4.20. H ₃ BO ₃ /n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) 1200-1400°C'de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin XRD spektrumu.....	62
Şekil 4.21. H ₃ BO ₃ /i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) ve 400-500-600°C'de piroliz uygulanan örneklerin XRD spektrumu.....	63
Şekil 4.22. H ₃ BO ₃ /i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) 1200-1400°C'de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin XRD spektrumu.....	63
Şekil 4.23. TEB/n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) ve 400-500-600°C'de piroliz uygulanan örneklerin XRD spektrumu.....	64
Şekil 4.24. TEB/n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) 1200-1400°C'de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin XRD spektrumu.....	64
Şekil 4.25. TEB/i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) ve 400-500-600°C'de piroliz uygulanan örneklerin XRD spektrumu.....	65
Şekil 4.26. TEB/i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) 1200-1400°C'de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin XRD spektrumu.....	65
Şekil 4.27. Siloksan/Bor = 3:4 mol oranındaki poliorganoborosiloksanın ve 700-1200-1400°C'de piroliz uygulanan örneklerin XRD spektrumu.....	66
Şekil 4.28. Gliserin ilavesi ve ultrasonik uygulama ile H ₃ BO ₃ /n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) TGA eğrisi (A1).....	67
Şekil 4.29. Gliserin ilavesi ile H ₃ BO ₃ /n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) TGA eğrisi (A2).....	67

Şekil 4.30. H ₃ BO ₃ /n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) TGA eğrisi (A3).....	68
Şekil 4.31. H ₃ BO ₃ /n-BTMS (B/Si): 0,2 mol oranında sentezlenen SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) TGA eğrisi (A4).....	69
Şekil 4.32. H ₃ BO ₃ /i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) TGA eğrisi (A8).....	70
Şekil 4.33. H ₃ BO ₃ /i-BTMS (B/Si): 0,2 mol oranında sentezlenen SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) TGA eğrisi (A9).....	71
Şekil 4.34. TEB/n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) TGA eğrisi (B3).....	71
Şekil 4.35. TEB/i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) TGA eğrisi (B8).....	72
Şekil 4.36. Siloksan/Boran = 1:2 mol oranındaki poliorganoborosiloksanın TGA eğrisi	73
Şekil 4.37. Siloksan/Bor = 1:4 mol oranındaki poliorganoborosiloksanın TGA eğrisi.....	73
Şekil 4.38. Siloksan/Bor = 3:4 mol oranındaki poliorganoborosiloksanın TGA eğrisi.....	74
Şekil 4.39. H ₃ BO ₃ /n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) ²⁹ Si-NMR'ı (A3).....	75
Şekil 4.40. H ₃ BO ₃ /n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) 400°C'de pirolizi sonucu elde edilen örneğin ²⁹ Si-NMR'ı (A3-400).....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Seramiklerin temel hammaddeleri ve özellikleri.....	8
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal malzemeler.....	34
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar.....	35
Çizelge 3.3. Seramik eldesi için xerojellere uygulanan piroliz sıcaklıkları.....	43
Çizelge 3.4. Poliorganoborosiloksan sentezi için kullanılan kimyasalların mol oranları ve elde edilen preseramik tozlara uygulanan piroliz sıcaklıkları.....	43
Çizelge 4.1. SiBOC polimer başlatıcı jel sentezi için kullanılan kimyasalların mol oranları ve sollarin belirlenen jelleşme süreleri.....	44
Çizelge 4.2. SiBOC polimer başlatıcı jel sentezi için kullanılan kimyasalların mol oranları ve sollarin belirlenen jelleşme süreleri.....	45
Çizelge 4.3. SiOC polimer başlatıcı jel sentezi için kullanılan kimyasalların mol oranları ve sollarin belirlenen jelleşme süreleri.....	46

1. GİRİŞ

Ülkemizde, son yıllarda malzeme biliminin çok disiplinli gelişimi ile farklı endüstri uygulamaları ve teknolojik alanlarda kullanılmak üzere yeni ve üstün özellikli malzemeler geliştirilmektedir. Olgunlaşmış teknolojilere sahip demir-çelik, seramik, cam ve çimento gibi geleneksel malzeme sektörlerinin ülkemiz ekonomisindeki payları günümüzde oldukça yüksektir. Bu geleneksel malzemelerden yeni ve yüksek performanslı malzemeler geliştirilmesi ile ülkemizin uluslararası ölçekte güç sahibi olması planlanmaktadır.

Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları 2003-2023 Strateji Belgesinde, Stratejik Teknoloji Alanları içerisinde yer alan Malzeme Teknolojileri, ülkemizi 2023'e taşıyacak öncelikli teknolojik faaliyetler arasındadır. Malzeme kapsamında odaklanılması gereken teknoloji alanları şu şekilde sıralanmaktadır: 1) Bor Teknolojileri, 2) Kompozit Malzeme Teknolojileri, 3) Polimer Teknolojileri, 4) Akıllı Malzeme Teknolojileri, 5) Manyetik, Elektronik, Opto-elektronik Malzeme Teknolojileri, 6) Hafif ve Yüksek Mukavemetli Malzeme Teknolojileri (Vizyon 2006).

Teknoloji alanlarında ilk sırada yer alan ve 21.yüzyılın petrolü olarak nitelendirilen bor madenleri uzay teknolojisinden enerji sektörüne, nükleer teknolojiden savunma sanayisine çok geniş kullanım alanına sahiptir. Ülkemizde yaklaşık olarak son 10 yıldır, borun %27'si demir-çelik, %12'si cam ve cam elyafı, %38'i seramik ve frit, %12'si deterjan, %5'i kimya ve %6'sı diğer sektörlerde tüketilmektedir. Tüm dünyaya yüzyıllarca yetebilecek kadar bor cevherlerine sahip olan ülkemizin birçok sektör ve teknoloji için önem teşkil eden bor mineralinin kullanımını arttırması ve katma değeri yüksek ürünlere dönüştürme teknolojileri geliştirmesi gerekmektedir (Yenialaca 2009).

Malzeme biliminde, seramik malzemelerin diğer malzeme türlerine göre birçok yönden daha avantajlı olduğu bilinmektedir. Ancak bunun yanında seramik malzemelerin bazı olumsuz özellikleri de bulunmaktadır ve bu özellikleri ortadan kaldırmak amacıyla seramik malzemeler farklı bir malzeme ile bir araya getirilerek kompozit seramik malzemeler elde edilebilmektedir. Kompozit seramik malzemeler, malzemelerin mümkün olan en iyi özelliklerinin bir arada toplandığı, daha üstün özelliklere sahip malzemelerdir (Swhartz 1997).

Bor kullanılarak özellikleri iyileştirilen seramik malzemeler, silisyum bor oksikarbür (SiBOC) seramikleri olarak bilinmektedir. Polimer türevi seramikler olarak da bilinen bu yapılar, organoborosiloksan polimerlerin veya SiBOC polimer (hibrit) jellerin kurutulduktan sonra inert atmosferde pirolizi ile elde edilir. SiBOC polimer jellerin sentezi için sol-jel yöntemi; organoborosiloksan polimerlerinin sentezi için hidroborasyon reaksiyonu kullanılır. Sol-jel yöntemi, inorganik polimerizasyon reaksiyonlarına dayalı olan ve oda koşullarında gerçekleştirilebilen bir kimyasal sentez yöntemidir. Hidroborasyon reaksiyonu, dört üyeli geçiş hali ile ilerleyen anti-Markovnikov reaksiyonudur (Kaya 2006, Peña-alonso vd 2007, Brown 1961).

1.1. Malzemeler

Malzemeler, canlı ya da cansız kökenli, doğal ya da yapay hammaddelerden elde edilen, mekanik, termal, elektrik, optik ve kimyasal özellikleri bakımından farklılık gösteren yapılardır. Farklı sanayi dallarında kullanım alanı bulan bu yapıların çevreye zarar vermemesi ve maliyetinin düşük olması gerekir (Michael vd 2007).

1.1.2. Malzemelerin Sınıflandırılması

Malzemeler; polimerik, metalik, seramik ve kompozit malzemeler olmak üzere dört grupta toplanmaktadır.

1.1.2.1. Polimer Malzemeler

Yunanca ‘çok parçalı’ anlamına gelen polimerler, monomer adı verilen çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makro moleküllerdir. Polimer sentez yöntemleri, kimyasal tepkimelerin genel işleyiş mekanizmaları açısından basamaklı ve katılma polimerizasyonu olarak ikiye ayrılmaktadır.

Polimerler, molekül ağırlıklarına göre oligomer ve makromolekül; doğada bulunup, bulunmamasına göre doğal ve yapay; zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre düz, dallanmış, çapraz bağlı, morfolojisine göre kristal ve amorf; zincir yapısına göre homopolimer ve kopolimer olarak adlandırılır. Bunun yanı sıra, organik ya da anorganik olmalarına, ısıya karşı davranışlarına ve sentezlenme şekillerine göre de sınıflandırılırlar.

Kauçuk bugün de çok kullanılan maddelerden biridir ve polimerlerin en büyük grubunu oluşturur. Kullanımı 5000 yıl öncesine dayanır ve başlangıçta sıvı olan kauçuğun özsuyu (lateks) uzun zincirli moleküller içerir. 1849 yılında Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuğunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etmiştir. Plastikler, polimerlerin ikinci büyük grubunu oluşturur ve 1868’de Amerika’da John Wesley Hyatt tarafından, pamuk selülozunun nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilerek hazırlanan yarı sentetik polimer, plastiklerin ilk ürünüdür.

Polimerler, düşük yoğunluğa sahip oldukları için hafif, kısa süreli kimyasal dirence sahip ve kolay işlenebilen malzemelerdir, fakat termal kararlılıkları yoktur. Sadece çevre şartlarına (güneş ışınlarının foto-kimyasal etkisiyle oluşan) ılımlı bir direnç gösterirler.

Metaller ve seramiklerle karşılaştırıldığında birkaç polimer termal olarak kararlıdır, hatta poliimidler veya polieter eter keton (PEEK) gibi polimerler yaklaşık 300°C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunabilen en kararlı polimerlerdir. Kimyasal bozulma ile mücadele etmek için hiçbir takviye malzemesi (katkı) yoktur. Fakat tüm polimerlerde yaygın olan dayanıklılığın düşüşü ve zamana bağlı (sünme veya visko-elastik) bozulmanın artışı gibi problemler fiber takviyesiyle ertelenebilir.

Polimerlerde daha ciddi bir problem ise bulk halinde iken çok düşük mekanik dayanıklılıklarının olması ve metaller gibi sert olmalarıdır. Bunun yanında polimerler yalıtıcılar ve elektrik iletkenlikleri karbon fiberle takviye yoluyla elde edilebilir. Polimerlerin çoğu düşük yoğunluklu malzemelerdir ve fiberlerin eklenmesi yoğunluk avantajı sunmaz.

Metal içeren polimerler, oksidasyon, polimerizasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon gibi çeşitli organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin önemli uygulama alanları ise, inşaat mühendisliği ve yapı endüstrisinde yapı malzemeleri olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda geliştirilen yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip olan önemli plastikler ise poliimid, poliarilsülfon, poliarilamid, polifenilsülfid, polibütül teraftalatpolietereketon ve polifenildir (Kazancı 2010, Haris 1986).

1.1.2.2. Metal Malzemeler

Metaller, element, bileşik ya da alaşım halinde bulunan hem ısı hem de elektrik iletkenliği iyi olan maddelerdir. Periyodik tablodaki 115 elementin %70' i metalik karakter sergilemektedir. Metaller, esnek, şekil verilebilir ve parlaktırlar. Birçok element ve bileşik metal olarak sınıflandırılmadıkları halde yüksek basınçta metalik özellik gösterirler. Bu malzemelerin karakteristik fiziksel özellikleri, metalik bağın doğasına bağlıdır.

Bir metalde, atomlar elektron kaybederek pozitif yüklü iyonlar oluşturur. Bu iyonlar, iletkenlikten sorumlu olan delokalize elektronlarla çevrilidir. Böylece oluşan yapı metalik bağ adını alır. Metalik bağ, iyonlar ve elektron bulutu arasındaki elektrostatik etkileşimlerle bir arada tutulur.

Metaller, kapalı paketlenmiş atomlardan oluşur; yani atomlar paketlenmiş küre görünümündedir. İki paketlenmiş motif yaygındır. Bunlar yüzey merkezli ve hacim merkezli kübik yapılarıdır. Bazı metaller, sıcaklığa bağlı olarak iki yapıya da sahiptir.

Metallerin çoğu (magnezyum, alüminyum ve berilyum hariç), yüksek yoğunluğa sahip olan sert malzemelerdir, fakat kısmen de olsa şekil verme ve katılanmaya uygundur. Metallerin plastik gibi deforme edilebilirliği ve çeşitli metotlarla güçlendirilebilirliği, onların çok yönlülüğünü ortaya koyar. Metal bağlarının çok yönlü hareketi sonucu, saf metallerde kaymalar (yerinden çıkmalar) oluşur ve bu güçlü hareketler metalleri yumuşak yapar. Kaymaların dağılımı ve sayısı kontrol edilerek, metal veya alaşımların özellikleri özel gereksinimler için uygun hale getirilebilir.

İyi termal kararlılığa sahip olmaları, çatlamalara karşı direnç göstermeleri, esnekliği ve alaşım halinde iken korozyona direnç gösterebilmeleri metal malzemeleri diğer malzemelerden üstün kılan özelliklerdir.

Bazı metaller, yüksek yansıtma özellikleri sayesinde ayna yapımının yanı sıra hassas astronomik aletlerin yapımında da kullanılırlar. Uranyum ve plütonyum gibi

radioaktif metaller, nükleer fisyon yoluyla enerji üretmek için nükleer güç santrallerinde kullanılır.

Sivil hava araçları ve askeri hava araçları, ağır metalik malzemeler yerine düşük yoğunluklu malzemelerin kullanımı için güçlü bir teşvik edici unsur olmaktadır. Sıkıştırma ve eğilme yüklerini içeren yapısal uygulamalar için ilgili yapısal sertlik indeksi, young's modulus (elastikiyet katsayısı) E veya elastikiyet/ yoğunluk oranı E/ρ şeklinde değil ya E/ρ^2 ya da E/ρ^3 şeklinde olabilir. Bu nedenle havacılık uygulamaları için malzemelerde düşük yoğunluğa neden olan modifikasyonlar, onların sertliğini veya dayanımını geliştirme girişimlerinden daha faydalı olur. Bu özellikler, daha hafif metalleri ve alaşımlarını güçlendirmek için niye hafif, güçlü ve kararlı fiberleri kullanmanın önemli olduğunu açıklar.

Sert, darbe direnci olan, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan metal malzemeler, aşırı stres ya da sürekli kullanım sonucunda yük kapasitesi aşıldığında verilen zarara karşı savunmasız olabilir (Mortimer 1975, Haris 1986, Holleman ve Wiberg 2001, Kreith ve Goswami 2004).

1.1.2.3. Seramik Malzemeler

Seramik, yunanca kil anlamına gelen 'keramos' sözcüğünden türemiştir. Seramikler, metaller ve alaşımları hariç, kimyasal açıdan anorganik olan, genellikle yüksek ısıda işlemlerle elde edilen ürünlerin tümüdür. Bu nedenle seramik malzemeler, seramik-metal karışımı ya da az miktarda organik malzeme içeren bileşimlerdir.

Seramik malzemeler, kullanılan ham madde ve ürünün kullanım yerine göre beş ana başlık altında incelenebilir:



Şekil 1.1. Seramik malzemelerin kullanılan ham madde ve ürünün kullanım yerine göre sınıflandırılması

Seramikleri, metaller ve polimerlerden ayıran kimyasal, mekanik, fiziksel, termal, elektriksel ve manyetik özellikler şu şekilde özetlenebilir:

- **Kimyasal özellikler:** Seramikler, genellikle sıvılar, gazlar, alkaliler ve asitlerle reaksiyona girmezler. Çok yüksek erime noktasına sahiptirler. Korozyona metal ve polimerlerden daha dirençlidirler.
- **Mekanik Özellikler:** Seramikler, basma ve eğilme mukavemet değerleri yüksek ve oldukça sert malzemelerdir. Silisyum karbür (SiC) ve silisyum nitrür (SiN), eğilme mukavemet değerlerini 1200°C' nin üzerinde muhafaza edebilirler. Bu malzemeler, çok yüksek sıcaklıkların olduğu, gaz türbin motor parçalarının yapımında kullanılırlar. Seramikler sert ve sıcaklığa dayanıklı olmalarının yanı sıra oldukça kırılğandır. Hızlı bir şekilde ısıtıldıklarında, soğutulduklarında veya düşürüldüklerinde kırılabilirler.
- **Fiziksel Özellikler:** Seramiklerin yoğunluğu genellikle metallerden daha düşüktür. Bu nedenle, hafif bir seramik ağır bir metal kadar dayanıklı olabilir. Seramikler aynı zamanda yüksek aşınma direncine sahiptirler. Elmaşta sonra en sert madde kübik kristal formda olan bor nitrür' dür. Alüminyum oksit ve silisyum karbür de oldukça sert malzemelerdir ve metallerin kesilmesi, zımparalanması ve parlatılması işlemlerinde sıklıkla kullanılırlar.
- **Termal Özellikler:** Seramiklerin, diğer malzemelerle karşılaştırıldığında mukavemetlerini yüksek sıcaklıklarda kaybetmedikleri görülmüştür. Silisyum karbür (SiC) ve silisyum nitrür (SiN) gibi seramikler sıcaklık değişimlerine karşı birçok metalden daha dirençlidir.
- **Elektriksel Özellikler:** Seramikler elektrik iletkenliği yönünden, elektriği çok iyi ileten (krom dioksit (CrO₂) gibi) , elektriği iyi iletmeyen (silisyum karbür (SiC) gibi) ve elektriği hiç iletmeyen (alüminyum oksit (Al₂O₃) gibi) seramikler olarak ayrılırlar. Bazı seramikler (porselen gibi) ise düşük sıcaklıklarda yalıtkan iken, yüksek sıcaklıklarda elektriği iletirler.
- **Manyetik Özellikler:** Demir oksit tabanlı seramikler ferritler olarak isimlendirilir. Diğer manyetik özelliklere sahip seramikler ise nikel oksitleri, mangan ve baryumdur. Manyetik seramikler, elektrik motorlarında ve elektronik devrelerde kullanılır (Özdemir 2006, Biçer ve Yalçın 2007).

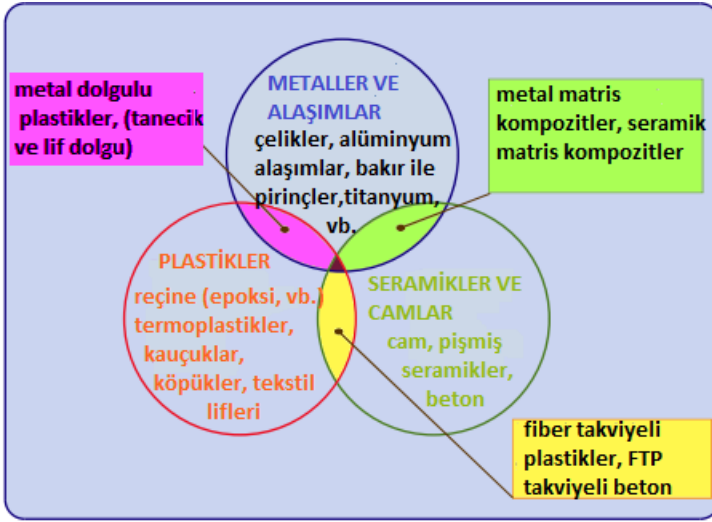
1.1.2.4. Kompozit malzemeler

Kompozit malzemeler, birbiri içinde çözünmeyen iki veya daha fazla malzemenin, birbirlerinin zayıf yönünü ortadan kaldırarak üstün özellikler elde etmek amacıyla makro seviyede bir araya gelmesi sonucu oluşan malzemelerdir (Swhartz 1997). Eğer birleşim mikro seviyede (moleküler seviye) olursa, yeni malzeme metaller için alaşım, plastikler için ise polimer adını alır.

Metal alaşımların aksine kompozit malzemelerde, her malzeme kendi ayrı kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini korur. Kompozit malzemelerin en büyük

avantajı, bulk (yığın) malzemelere göre yoğunluklarının düşük olması ve yüksek mukavemet ve sertlik özellikleri göstermeleridir.

Kompozitler genellikle, bir matris (polimer, metal veya seramik) içine gömülü olan takviye malzemesinden (fiber, molekül veya dolgu malzemesi) oluşurlar. Matris istenilen şeklin oluşması için takviye malzemesini bir arada tutarken, takviye malzemesi matris içinde homojen olarak dağılıp matrisin mekanik özelliklerine katkıda bulunur. Takviye malzemesi, matrisle güçlü bir bağ sistemi oluşturmalıdır. Takviye malzemesi ve matris reaksiyon vermemelidir ve termal genişmeleri birbirinden farklı olmamalıdır. Doğru tasarlandığında oluşan yeni kompozit malzeme, her iki malzemeden de daha iyi mukavemet sergileyecektir (Haris 1986).



Şekil 1.2. Malzemeler arasındaki ilişkiler ve kompozit malzemelerin oluşumu

Kompozit malzemelerin özelliklerine geçmeden önce kompozit malzemelerle ilgili şu iki kavramın açıklanması gerekir:

İzotropik

Malzemeler, izotropik ya da anizotropik olarak sınıflandırılabilir. İzotropik malzemeler, tüm yönlerde aynı özelliklere sahiptirler. İzotropik malzemelerde, malzeme 0° , 45° ve 90° yönlerinde yüklenirse elastikiyet katsayısı (E) her yönde aynıdır ($E_{0^\circ} = E_{45^\circ} = E_{90^\circ}$). Buna karşılık, anizotropik malzemeler, yapı içinde bir noktada tüm yönlerde farklı malzeme özelliklerine sahiptirler. Anizotropik malzemelerde, malzemenin özellikleri yönelim ile değişir. Her yönde elastikiyet katsayısı değişir. Kompozitler ortotropik olarak sınıflandırılan anizotropik malzemelerin bir alt sınıfıdır.

Camsı geçiş sıcaklığı

Polimerik malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), onun sert, camsı katıdan daha yumuşak ve yarı-esnek malzemeye dönüştüğü sıcaklıktır. Bu noktada, polimer yapısı yine olduğu gibidir, ancak çapraz bağlar artık kilitlemiş durumdadır. Bu nedenle, bir kompozit ya da yapıştırıcı için üst kullanım sıcaklığını belirler ve bu sıcaklığın üstünde

malzeme önemli ölçüde daha az mekanik özellikler gösterir. Çoğu termoset polimerler nemi absorpladığı için Tg' yi azaltır. Uygun kullanım sıcaklığı ıslak veya neme doymuş Tg'den 50 °F (30 °C) daha düşük olmalıdır (Campbell 2010).

Kompozit malzemelerin özellikleri :

1-Hafiflik: Polimer kompozitler genelde 1,5 – 2 g/cm³, metal kompozitler 2,5 – 4,5 g/cm³ yoğunluğundadır. Seramik kompozitler ise ikisi arasındadır.

2-Rijitlik: Genleşme katsayıları nispeten düşük olup sert, sağlam bir yapı gösterirler.

3-Mekanik Özellikler: Çekme, basma, darbe, yorulma dayanımları çok yüksektir.

4-Kimyasal Direnç: Kompozitler birçok kimyasala karşı son derece dirençlidirler.

5-Isı Dayanımı: Kompozitlerin ısı dayanımı sıradan plastiklere göre yüksektir.

6-Elektriksel Özellikler: Elektriksel özellikler kompozitlerde isteğe göre ayarlanabilir.

Metal Matrisli Seramik (MMC)'ler iletkenidir.

7-Anizotropik: Metal ve polimerler gibi bulk malzemeler izotropik malzeme gibi davranırken kompozitler anizotropik malzeme gibi davranır.

Kompozitlerin bu özelliklere ek olarak, amaçlanan işe uygun malzeme tasarımının gerçekleştirilebilmesi, korozyona dayanım, uzun ömür ve üretiminin ucuzluğu gibi klasik malzemelere göre daha belirgin olumlu yönleri vardır. Bu üstün özelliklerinin yanında bazı kompozit malzemelerin olumsuz yönleri de mevcuttur. Bunlar, işlenme problemi, işlenme maliyetinin yüksek oluşu, gerekli yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesinin güçlüğü, diğer malzemeler gibi geri dönüşümünün olmayışı, mekanik karakterizasyonunun bir metal yapıdan daha karmaşık olması ve onarımının kolay olmamasıdır (Swhartz 1997).

1.2. Seramik malzemeler

1.2.1. Geleneksel Seramikler

Geleneksel seramikler (silikat endüstrisi), alüminyum ve diğer metal silikatlarını içeren seramiklerdir. Bu gruptaki seramikler, kırıldıklarında oluşturdukları kırılma yüzeylerinin parlaklığına göre gözenekli ve cam seramikler olarak ikiye ayrılır.

- **Gözenekli Seramikler**

Bu seramik ürünlerin kırılma yüzeyleri mattır, su emerler ve hamurları geçirgendir. Örnek olarak; pişmiş topraklar, kalaylı fayanslar, yüksek ısıya dayanıklı refrakter ürünler ve beyaz geçirgen seramikler verilebilir.

- **Cam (Geçirimsiz) Seramikler**

Bu seramik ürünlerin geçirimsizlik özellikleri, yüksek ısıda camlaşmalarından kaynaklanmaktadır. Cam seramiklerin kırılma yüzeyleri parlaktır, su emmezler. Örnek olarak; sert porselenler, yumuşak porselenler ve sıhhi porselenler verilebilir.

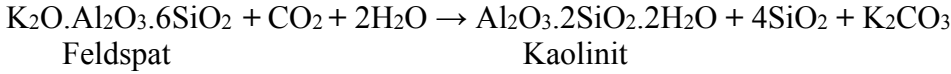
Silikat endüstrisinin başlıca ham maddeleri kil, feldispat ve kumdur.

Çizelge 1.1. Seramiklerin temel hammaddeleri ve özellikleri

Özellikler	Kaolin	Feldispat	Kum
Kimyasal bileşimi	$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$	$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	SiO_2
Plastiklik özelliği	Plastik	Plastik değil	Plastik değil
Erime noktası	1785°C	1150°C	1710°C
Eriyebilirliği	Refrakter (kömür ateşinin en yüksek sıcaklığında (1400°C' de erimez.)	Kolay eriyen bağlayıcı	Refrakter
Pişme çekmesi	Fazla çeker	Erir	Çekmez

❖ Killer

Killer, çeşitli bileşim ve saflık derecelerindeki alüminyum silikat hidratlardır ve feldispatların atmosferik şartlardan etkilenmesi veya değişimi ile oluşurlar. Bir potasyum silikoalüminat olan feldispat ile şu reaksiyon gerçekleşir:



Killer, yeterli incelikte öğütüldükleri ve ısıtıldıkları zaman şekillendirilebilen, kurutuldukları zaman sertleşen ve yüksek sıcaklığa kadar pişirildikleri zaman camsı bir görünüm alan minerallerdir. Isıtıldıkları zaman 80-160°C arasında adsorpsiyon suları, 400-600°C arasında da bünye suları çıkar. Bunun yanı sıra killerin ısıtılmasıyla asitlik ortadan kalkar ve sertlik artarak büzülme ve gözeneklilik gözlemlenir. Her ne kadar suyun bıraktığı boşluk büzülme dolayısıyla azalsa da tam olarak ortadan kalkmaz, sertlik dolayısıyla çatlaklar meydana gelir.

Sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum oksitleri, kile 700 °C 'da etki ederek, erime sıcaklığını düşürürler. Fakat bu yabancı maddeler, kısmen eriyerek, erimemiş olan kil taneciklerini birbirine yapıştıran alumino silikatlar verdiği için sağlamlığı artırırlar.

Kil minerallerinden en önemlileri kaolinit ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$), montmorillonit ($(Mg, Ca)O.Al_2O_3.5SiO_2.nH_2O$) ve illit ($(K_2O, MgO)Al_2O_3.SiO_2.H_2O$) dir. Killerin özellikleri, bileşimlerinden başka, kristal şebekelerinin cinsine ve dispersiyon derecelerine bağlıdır. Killer, çok ince taneli olmaları, sudan hoşlanmaları ve asidik karakterli olmalarından dolayı koloidal özellik gösterirler. Killer belli sıcaklığa kadar ısıtıldıklarında kristal sularını bırakarak dehidre olurlar.

Killerin, saflık derecelerine ve fiziksel durumların göre çeşitli tipleri vardır:

➤ **Kaolin:** Kilin en saf şeklidir. Çok saf kaolinler genellikle kaolinitin bileşimine yakın bir bileşime sahiptirler. Kaolinitin formülü, $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ 'dur, bileşimi %46,5 SiO_2 , %39,5 Al_2O_3 ve % 14,0 H_2O şeklindedir. Kaolinlerin rengi beyazdır ve

piştikten sonra da beyaz kalır. Bu özelliğinden dolayı beyaz ürünlerde, en fazla porselen, çini ve refrakterlerin yapımında kullanılırlar.

➤ **Plastik killer:** Kaolinit ve bunun yanında değişik miktarda safsızlık ve organik madde içerirler. Bu tip killerin bileşiminde silika ve aluminadan başka demir oksit ve bazen de kalsiyum oksit bulunur. Çanak, çömlek ve tuğla yapımında kullanılırlar. Plastik kil bileşimi şu şekildedir: SiO₂:% 57-64; Al₂O₃: %27-35; Fe₂O₃: %1-3,5; CaO: % 0-1,7; MgO:% 0,1-0,4; Alkaliler: %0,2-3,3

➤ **Refrakter killer:** Bileşimlerinde silisyum dioksit oranı yüksek, alüminyum oksit ve demir oksit oranları düşüktür. Bu killerin erime sıcaklığı yaklaşık 1600 °C'nin üstündedir. Refrakter malzemelerin yapımında kullanılırlar.

➤ **Bentonit:** Bileşimi başlıca montmorillonitten ibaret olan yüksek derecede plastik bir kildir. Kompleks bir alüminyum, demir ve kalsiyum bazen de sodyum silikattan meydana gelmiş killerdir. Su içinde şişerek jel oluşturma özelliği ile seramik endüstrisinde killerin plastikliğini arttırmak amacıyla kullanılır. Seramik endüstrisinde kullanılan başlıca kil minerali kaolinittir. Yüksek plastiklik istenilen yerlerde bentonit de belirli miktarlarda kullanılır. Plastiklik özelliği, kilin işlenebilme özelliğini büyük ölçüde etkiler.

❖ **Feldispat**

Alkali ve toprak alkali içeren kompleks bir alüminosilikat olan feldispatın üç tipi vardır: potas feldispatı (ortoklas) (K₂O.Al₂O₃.6SiO₂), soda feldispatı (albit) (Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂) ve kireç feldispatı (anortit) (CaO.Al₂O₃.6SiO₂)'dir. Bunların tümü seramik endüstrisinde hammadde olarak kullanılır. Feldispat, seramik endüstrisinde eritici bileşen olarak önem taşır. Potas feldispatları, beyaz seramik ürünlerinde, yüksek sodalı feldispatlarda glazür (sır) yapımında kullanılır.

❖ **Kum**

Seramik üretiminde üçüncü önemli hammadde, kum (silis)'dir. Seramik endüstrisinde kullanılacak olan kumun silisyum dioksit yüzdesinin yüksek ve demir miktarının düşük olması istenir.

Bu üç temel hammaddeden başka, eritici maddeler ve özel refrakter maddeler (yapıcılar) olarak diğer mineraller, tuzlar ve oksitler de kullanılır. Eritici oksitlerin başlıcaları Na₂O, K₂O, B₂O₃ ve SnO₂ dir. Erime sıcaklığını düşüren ve yaygın olarak kullanılan bazı eriticiler şunlardır: boraks (Na₂B₄O₇), borik ait (H₃BO₃), soda (Na₂CO₃), sodyum nitrat (NaNO₃), potasyum karbonat (K₂CO₃), fluorspat (CaF₂), apatit Ca₅ (F, Cl, OH) (PO₄)₃, kriyolit (Na₃AlF₆).

Yaygın olarak kullanılan özel refrakter maddeleri (yapıcılar):

- Alumina (Al₂O₃)
- Kromit (FeO.Cr₂O₃)
- Olivin (FeO.MgO)₂. SiO₂

- Aluminyum silikatları (kyanit, silimanit, andalusit) ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$)
- Hidrate magnezyum silikatları, talk ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)
- Magnezit ($MgCO_3$)
- Kireç (CaO) ve kireçtaşı ($CaCO_3$)
- Zirkon (ZrO_2)
- Titan (TiO_2)
- Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)
- Dolomit [$CaMg(CO_3)_2$]
- Karborundum (SiC)

Bir ürünün refrakterlik derecesi, refrakter oksitlerinin ve eritici oksitlerinin göreceli (relatif) miktarları ile belirlenir (Sanıgök 1987, Özdemir 2006, Biçer ve Yalçın 2007).

1.2.2. Endüstriyel Seramikler (İleri Teknoloji Seramikleri)

Tozlardan sinterlenerek elde edilen oksitler, karbürler, nitrürler, borürler, silisürler gibi ikili bileşiklere endüstriyel seramikler adı verilir.

Oksitler: Alümina (Al_2O_3), silisyum oksit (SiO_2), zirkonya (ZrO_2), magnezya (MgO) ve Titanya (TiO_2) gibi sert ve yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerdir.

Karbürler: Silisyum karbür (SiC) gibi yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeler, bor karbür (B_4C) gibi sert malzemeler ve tungsten karbür (WC) gibi kesici malzemelerdir.

Nitrürler: Silisyum nitrür (Si_3N_4), titanyum nitrür (TiN) gibi hem kesici hem de kaplama olarak kullanılabilen malzemelerdir.

Borürler: Titanyum borür (TiB_2), zirkonyum borür (ZrB_2), silisyum borür (SiB_3) gibi yüksek erime sıcaklığına sahip malzemelerdir.

Silisürler: Molibden silisür ($MoSi_2$), tungsten silisürler (WSi_2) gibi korozyona karşı yüksek direnç gösteren ve aynı zamanda iletken malzemelerdir.

Geleneksel seramikler ve endüstriyel seramikler (ileri teknoloji seramikleri), hammadde, üretim yöntemleri ve mikro yapı açısından farklılık gösterirler. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, endüstriyel seramikler olarak bilinen ince seramikler yapay (sentezlenen) hammaddelerden hazırlanmaktadır. Bunun sebebi yapay hammaddelerin çok saf olarak ve istenilen fiziksel özelliklerde üretilebilmeleridir. İnce seramikleri, geleneksel seramiklerden ayıran en önemli özellik ise pudra halinde çok ince tozlardan üretilebilmeleridir. Bu nedenle ince seramikler, geleneksel seramiklerden daha iyi mekanik özelliklere sahiptirler.

Metallerle karşılaştırıldığında ise ince seramikler daha düşük özgül ağırlığa, daha yüksek sıcaklık dayanımına ve daha iyi korozyon dayanımına sahiptir. Olumsuz yönleri, kırılğan olmaları ve sıcaklık değişimlerine karşı daha az dayanıklı olmalarıdır.

Endüstride en çok kullanılan seramikler korundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), silisyum karbür (SiC), karbon ve kromit ($\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$)'tir. Bu malzemeler, hem yüksek sıcaklığa dayanıklı hem de yüksek sıcaklıklarda hacim değişikliği göstermezler.

Korundum: En geniş kullanıma sahip oksit seramik malzemedir. Yalnızca $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'dan meydana gelir ve 1800°C 'ye kadar kullanılabilir. Yüksek sertliğe sahip, aşınma ve basma dayanımı yüksek bir malzemedir. Isıl genleşme katsayısı yüksek olduğu için sıcaklık değişimlerine dayanımı biraz düşüktür. Kimyasal dayanımı çok iyidir. Hidrojen, metal ya da karbonla indirgenmez, bu nedenle metallerin eritilmesinde pota malzemesi olarak kullanılır.

Silisyum karbür (Karborandum): Üretimi için silisyum karbür fırınından alınan ham madde öğütülür ve % 10'dan az miktarda bağlayıcı seramik katılır. Yüksek ısı iletkenliğine, düşük genleşmeye ve yüksek aşınma direncine sahiptirler; mekanik yönden sağlamdırlar ve 1650°C 'ye kadar dayanıklıdırlar. Endüstriyel seramikler içinde ısı iletkenliği en yüksek olan malzemelerdir. Bu özelliği, termal şok işleminde gerilmelerin bir kısmının ısı akışıyla dengelenmesine neden olur. Isıl genleşme katsayısı nispeten büyük olmasına rağmen, sıcaklık değişimlerine karşı dayanımı korunduma göre daha fazladır.

Karbon: Geleneksel sıcak preslenmiş karbon ve grafitler; yoğunlaştırılmış geçirimsiz (su ve hava geçirmez) grafit, pirolitik grafit ve cam halinde karbon gibi farklı şekillerde hazırlanabilen bir mühendislik malzemesidir. Karbonun pirolitik ve cam formları, kendi kendine yağlama özellikleri, elektriksel ve nükleer özellikleri sayesinde oksitlenme ve kimyasal saldırıya karşı yüksek dayanıklılık ve direnç gösterirler (Phillips vd 1972).

Karbon esaslı malzemelerin üretiminde, öğütülmüş kok, grafit ve antrasite bağlayıcı madde (kömür katranı) katılır, 1400°C 'ye pişirilir. Pişirme sırasında bağlayıcı madde piroliz olarak katı faza geçer. Daha sonra doğru akım geçişi yapılarak 3000°C 'ye ısıtılır ve amorf karbonun grafitte dönüşmesi sağlanır. Böylece elektrik ve ısı iletme yeteneği iyileşirken sertliğinde azalma meydana gelir.

Karbon-fiber takviyeli malzemeler, roket başlıkları, havacılık parçaları ve cerrahi implantlar için kullanılan mekanik özellikleri geliştirilmiş ve kırılma dayanımı azaltılmış malzemelerdir (Biçer ve Yalçın 2007, Savage 1993).

Karbon esaslı malzemeler; yüksek sıcaklık dayanımları, uygun elektriksel, termodinamik ve kimyasal özelliklerine rağmen ekonomik nedenlerle daha az kullanılırlar.

Endüstriyel seramikler arasında sermetleri ve yapısında seramik bir evrenin (faz) yer aldığı diğer karma malzemeleri de saymak gerekir. Sermetler, bir grup madde karışımı olup seramik ve metallerin toz halinde iyi bir şekilde karıştırılmaları ile elde edilir. Endüstriyel seramiklerin elektriksel, manyetik, mekaniksel, termal ve kimyasal olarak farklı özellikleri ve bu özelliklerine bağlı olarak pek çok kullanım alanları vardır (Kaya 2006, Biçer ve Yalçın 2007).

1.2.3.Camlar ve Cam Seramikler

Camın tarihi, 12. yüzyılda pencere camının yapımı ile başlar; fakat genel olarak cam kullanımına 15. yüzyılda geçilmiştir. Sürekli olarak levha halinde cam üretimi ancak 1914 yılında Belçika'da Fourcault prosesi ile gerçekleşmiştir. Bunu izleyen 50 yıl süresince, levha halindeki camın optik bozukluklarını gidermek ve buzlu ve parlatılmış cam levhalar üretmek amaçlı çalışmalar yapılmıştır.

Cam, fiziksel bakımdan bir katıdır; fakat belirli bir erime noktası olmayan, aşırı soğutulmuş sıvı durumundadır. Kristallenmesine mani olacak kadar yüksek bir viskoziteye sahiptir. Kimyasal bakımdan ise kumun, alkali ve toprak alkali bileşiklerin ve cam yapıcı maddelerin eritilmeleri ile oluşan uçucu olmayan kompleks bir üründür. Camın yapısı, gelişigüzel sıralanmış SiO_4 'ler ve ortamın nötralliğini sağlayan alkali iyonlardan oluşur. Camı oluşturan ana ham maddeler kum, kireç ve susuz sodyum karbonat (soda)'dır.

Son elli yıl içerisinde binlerce yeni cam formülasyonu geliştirilmesine rağmen, dünyadaki camların %90'ından fazlası kireç + soda + kum ile yapılmaktadır. Fakat bu süre içerisinde katkı maddelerinde büyük değişiklikler olmuştur. Camın bileşimine özellikle kurşun, bor, magnezyum ve renk verici bileşenler ilave edilerek farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri olan özel camlar elde edilmiştir.

Camlar, yüksek kimyasal kararlılığa sahip malzemelerdir; fakat camsı geçiş sıcaklığının üzerinde çoğu mekanik dayanıklılıklarını kaybederler. Bu nedenle yüksek camsı geçiş sıcaklığı ile geliştirilen özel camlar bulunmaktadır.

Bir camın yüksek sıcaklıkta kullanılabilmesi ya da kullanılamayacağı ısı genleşme katsayısına bağlıdır. Alkali oksit, toprak alkali oksit, alüminyum oksit ve benzeri ilaveler camın genleşme katsayısını artırır; bu da camların yüksek sıcaklık kullanımını zorlaştırır. Camın düşük ısı iletim yeteneğinden dolayı ısı genleşme katsayısı, sıcaklık değişimlerine dayanım açısından önemli yer tutar (Phillips vd 1972, Biçer ve Yalçın 2007).

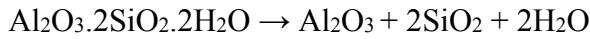
Yeni silikat ürünlerinden olan ve pyroceram olarak da adlandırılan cam seramikler (kalsiyum alumino silikat, lityum alumino silikat), camsı bir matris ile bir arada tutulan, gözeneksiz ve mikro düzeyde kristal malzemelerdir. Bu malzemelerde camsı faz, %40-90 arasında değişir. İçerisinde TiO_2 veya ZrO_2 gibi çekirdekleşmeyi sağlayan yapıları bulduran seramik malzemeler, kontrollü devitrifikasyon (camsı durumun kaybolması) denen bir teknikle cam gibi eritilir. Erime sırasında kristaller çekirdek üzerinde büyümeye başlar ve kontrollü kristalizasyon ile cam seramikler elde edilir. Bu şekilde oluşan seramik, kristal yapısındadır ve yüksek sıcaklıkta eriyen taneciklerden oluşur.

Cam seramikler yüksek termal kararlılık, mekanik dayanıklılık ve korozyona karşı direnç gibi önemli teknik özelliklere sahiptirler. Düşük ısı genleşme katsayıları ile özellikle ısı şok nedeniyle meydana gelen kırılmalara karşı dayanıklıdırlar (Sanıgök 1987, Chawla 1993, Biçer ve Yalçın 2007).

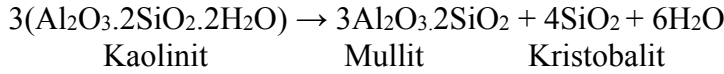
1.2.4. Seramik malzemeler üzerine sıcaklığın etkisi

Seramik ürünler, seramik ham maddelerinin çeşitli oranlarda karıştırılmaları, şekillendirilmeleri ve pişme sıcaklığına kadar ısıtılmaları ile meydana gelir. Bu sıcaklıklar yüzeysel sırlar için 700°C iken, vitrifikasyonlarda (camsılaştırma) 2000°C'ye kadar yükselir. Bu sıcaklıklarda seramiği oluşturan maddeler arasında birçok kimyasal reaksiyon meydana gelir.

Seramik ürünlerde yaygın olarak kullanılan kilin ısıtılmasında, başlangıçta 20-150°C aralığında fiziksel olarak tutulan su ve nem açığa çıkar. 400-600°C aralığında aşağıdaki reaksiyona göre $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ molekülündeki iki mol kristal suyu uzaklaştırır. Geriye susuz alumina ve silikanın amorf bir karışımı kalır.



Isıtma işlemine devam edildiğinde, 850-900°C arasında Fe^{+2} 'nin ve organik maddelerin oksidasyonu meydana gelir. Bu sıcaklıkta henüz sıvı faz yoktur. 940°C'de, büyük miktarda ısı çıkışı ile amorf alumina kristal şekline α -alumina'ya dönüşür. Yaklaşık 1000°C'de ise, alumina ve silika, amorf mulliti ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ve α -tridimiti (SiO_2) oluşturur. Yüksek sıcaklıklarda (1350°C) mullit kristalleşmeye başlar ve daha yüksek sıcaklıklarda (1470°C), SiO_2 'nin bu sıcaklıktaki kararlı şekli olan β -kristobalit oluşur. Böylece kilin ısıtılarak pişirilmesi sırasında, aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.



Seramik yapımında değişik oranlarda demir, kalsiyum, magnezyum, alkali metal ve lityum oksitler de bulunur. Bu yüzden başka reaksiyonlarda gözlenir. Alkali kısımlar seramiğe camsı bir yapı kazandırır.

Seramik yapıların tümü, ısıtma sırasında belirli bir sıcaklıkta cam oluşumunu (vitrifikasyon) gerçekleştirirler. Camlaşma derecesi seramik yapıcı maddelerin ve eritici maddelerin bağıl miktarlarına, sıcaklığa ve ısıtma derecesine bağlıdır (Sanıgök 1987, Biçer ve Yalçın 2007).

1.2.5. Bor'un Cam ve Seramik Sanayinde Kullanımı

Borun cam endüstrisindeki kullanımı, Dünya'daki tüm kullanımının %42'sini oluşturmaktadır. Borosilikat camlarda bor; bor oksit, borik asit gibi bor bileşikleri halinde veya boraks, kolemanit gibi mineraller şeklinde cama ilave edilir. Bor oksit, çok kuvvetli bir cam yapıcıdır ve camın devitrifikasyonunu (kristallenme) önler. Bor bileşikleri, camın ısıl genleşme katsayısını düşürerek ısıl şoklara dayanımını artırır. Aynı zamanda bor ilavesi yansımayı, renk ve parlaklığı artırır ve çizilmeye, kimyasallara dayanıklılığı artırır (Yenialaca 2009).

Cam tipine göre bor oksit içeriği %0,5–23 bor oksit arasında değişir. Endüstride Pyrex adı ile üretilen camların kimyasal bileşimi şöyledir: SiO_2 :%80,5; B_2O_3 :%12,9; K_2O :%0,6; Na_2O :% 3,8; Al_2O_3 : %2,2. Pyrex camlar; dondurulabilir, hızla ısıtılabilir

özelliğindeki kaplar ve laboratuvar camlarının yapımında kullanılır (Biçer ve Yalçın 2007).

Borosilikat camlar ve alüminosilikat camlar arasında yer alan alümino borosilikat camların ısıl genişleme katsayısı yüksektir; ve kimyasallara borosilikat camlardan daha iyi dayanırlar. Bu camlar uzay araçlarının camlarında kullanılır.

Borun seramik sırlarında kullanımı suda çözünürlüğüne göre değişir. Suda çözünen borat tuzlarının sır hammaddesi olarak kullanılması durumunda bu maddeler fritleştirilmelidir. Fritleştirme, sır hammaddelerinin eritilerek suda çözünmeyen inert bir cama dönüştürülmesi işlemidir. Özellikle yer ve duvar seramiklerinde büyük miktarda frit kullanılmaktadır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarda kolemanit halinde sırlara katılır. Kolemanit minerali, B₂O₃ kaynağı olup suda çözünmediği için, sırlarda çok kullanılır.

Borat tuzları, seramik sırn kırılma indisini, parlaklığını artırır; viskozitesini ve yüzey gerilimini düşürür. Sırın olgunlaşmasını hızlandırır ve düzgün bir yüzey oluşturur. Bor ilavesi ile seramiğin mekanik, kimyasal ve çizilmeye karşı dayanımı artar (Yenialaca 2009).

1.3. Polimer Türevi Seramikler

Organosilisyum polimerlerin pirolizi ile elde edilen silisyum temelli polimer türevi seramikler, 1960 yılından bu yana sentezlenmektedir. 1960'lı yılların başında, Ainger-Herbert ve Chantrell-Popper öncü moleküllerden oksit olmayan seramiklerin eldesine yönelik çalışmalar yapmışlardır. 10 yıl sonra Verbeek ve arkadaşları ilk defa polisilazan, polisiloksan ve polikarbosilanların polimerden seramiğe dönüşüm yöntemini ortaya koymuşlardır. Aynı yıllarda Fritz-Raabe ile aynı zamanda Yajima, polikarbosilanların pirolizi ile SiC (silisyum karbür) seramiklerin sentezini gerçekleştirmişler ve polimer türevi seramiklerin gelişimine önemli oranda katkıda bulunmuşlardır.

Preseramik (önseramik) polimerler, yaklaşık 30 yıl önce polimer türevi seramikler olarak bilinen silisyum temelli ileri seramiklerin üretimi için önerilmiştir (Colombo vd 2010). Polimer türevi seramikler, sözü edilen preseramik polimerlerin termal dekompozisyonu ile elde edilen malzemelerdir. Yöntemin ana basamakları şu şekildedir:

- i) Polimerlerin sentezi
- ii) İstenilen yapıda polimer bileşeni oluşturmak için polimeri şekillendirme ve çapraz-bağlama
- iii) Polimerin yaklaşık 1000°C'de pirolizi ile seramiğe dönüşümü (Nagarah vd 2006).

Bu yöntem ile polimerden seramiğe dönüşüm, seramik fiber ve kaplamaların gelişimine önemli derecede katkıda bulunmuştur. Aynı zamanda çok yüksek sıcaklıklarda (2000°C üzerinde), dekompozisyon, kristalizasyon, faz ayrımı ve sünme konusunda seramiğin kararlılık göstermesi, seramik bilim ve teknolojisi açısından

önemli bir yer tutar. Polimer türevi seramiklerin elektrik iletkenlikleri, yalıtkan dan ($10^8 (\Omega.cm)^{-1}$), yarı metaliğe $10^4 (\Omega.cm)^{-1}$) geniş oranda değişmektedir (Nagaiyah vd 2006, Colombo vd 2010).

Polimer türevi seramiklerin en iyi bilinen sınıflandırılması, ikili sistemde Si_3N_4 , SiC, BN ve AlN; üçlü sistemde SiCN, SiCO ve BCN; dördü sistemde SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN ve SiAlCO şeklindedir. Preseramik polimerlerin şekillendirilebilmesi için kullanılan polimer dönüşüm teknikleri; polimer sızdırma yöntemi (PIP), enjeksiyon kalıplama, çözümden kaplama, ekstrüzyon (kalıptan çekme) ve reçine aktarma kalıplama (RTM) yöntemidir. Şekillendirme sonrasında preseramik polimerlerden elde edilen yapıları, yapıdaki elementleri seramik halinde birleştirmek için yeteri kadar yüksek sıcaklığa ısıtmak gerekir.

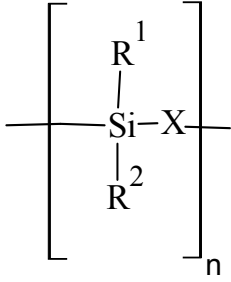
Seramiklerin hazırlaması için geleneksel yöntem sinterlemeyi gerektiren toz teknolojisidir. Polimer türevi seramik yöntemi kullanılarak toz teknolojisiyle elde edilmesi zor olan seramik fiberler, tabakalar veya kompozit malzemeler preseramik polimerlerden başlayarak kolayca elde edilebilir. Klasik seramik toz yöntemi ile eşdeğerli (kovalent) Si_3N_4 ve SiC temelli seramikleri sinterlemek için $1700-2000^\circ C$ arasında sıcaklık gerekir. Buna karşılık polimer türevi seramiklerin üretimi için daha düşük sentez sıcaklığı ($1100-1300^\circ C$) gerekir. Bunun yanı sıra, klasik seramik toz yöntemi ile ikili Si_3N_4 ve SiC seramikleri, üçlü SiCN'yi oluşturmak için karbon veya azotu sırasıyla dağıtamaz. Bu nedenle üçlü SiCN ve SiCO seramiklerine dönüşüm, sadece polimer türevi seramik yaklaşım kullanılarak gerçekleştirilebilir (Riedel vd 2006, Mera ve Riedel 2009).

Polimer türevi silikon karbonitrür (SiCN) seramikleri, $1100-1500^\circ C$ arasında sünme (basınç altında) ve oksidasyon direnci sergiler. Son araştırmalara göre, polimer türevi silisyum bor karbonitrür (SiBCN) malzemeler, borsuz örneklerle karşılaştırıldığında inert atmosferde $2000-2200^\circ C$ ye kadar sıcaklıklarda oldukça yüksek termal, kimyasal ve mekanik (sünme) kararlılık sergilemiştir. Olağanüstü termal kararlılıkları, termodinamik nedenlerden çok kinetik nedenlere dayanmaktadır. SiBCN seramiklerinde, hem kristalleşme hem de karbon ile Si-N bağının katı hal reaksiyonunun artan serbest aktivasyon enerjilerinden dolayı yapısal bozukluk yaşanır ve bu durumun malzemelerin termal kararlılıklarından sorumlu olduğu kabul edilir. Yani yapısal bozulmanın gerçekleştiği sıcaklığın artması, termal kararlılığın arttığını gösterir (Wang vd 2001).

Silisyum bor oksikarbür (SiBOC) seramikler, silisyum bor karbonitrür (SiBCN) seramikler ile karşılaştırıldığında hazırlanması daha kolay ve ucuz malzemelerdir. Zayıf bir asit olan borik asit, bor içeren seramik eldesinde kullanılan en ucuz bor kaynağıdır. Üstelik toksik değildir ve hemen ulaşılabilen bir kaynaktır. Borik asit ile elde edilen susuz jelde bor atomları siloksan ağında Si-O-B bağları ile homojen dağılım gösterir. Bu homojen yapılar, homojen amorf silisyum bor oksikarbür seramikler için uygun başlangıç malzemeleri üretir (Schiavon vd 2008).

Seramik sentezi için kullanılan organosilisyum polimerlerinin genel formülü şekilde gösterildiği gibidir. Preseramik polimerlerin moleküler seviyede

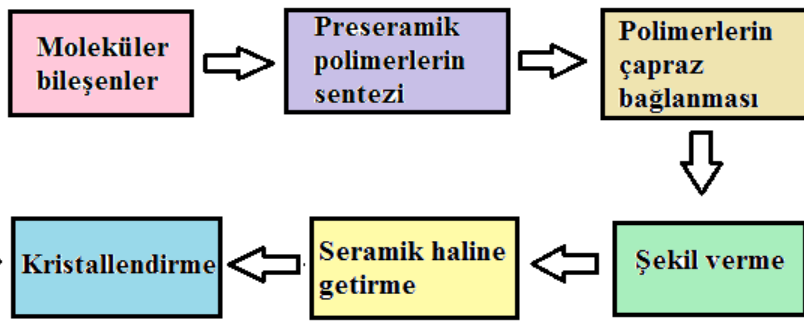
düzenlenmesinde iki önemli parametre önem taşır. Birincisi polimerin temelini (belkemiği) oluşturan X grubu, ikincisi ise silisyuma bağlı R¹ ve R² substituentleridir.



Şekil 1.3. Preseramik organosilisyum bileşiklerinin genel molekül yapısı

Yapıdaki X'in değişimi silisyum temelli polimerlerin farklı sınıflandırılmasına yol açar. X=Si ise poli(organosilan), X=CH₂ ise poli(organokarbosilan), X=O ise poli(organosiloksan), X=NH ise poli(organosilazan) ve X=[N=C=N] ise poli(organosilikarbodiimid) şeklinde isimlendirilir. Genellikle hidrojen, alifatik veya aromatik gruplar, yan grup (R¹-R²) olarak silisyum atomuna bağlanır. Silisyum atomundaki R¹ ve R² fonksiyonel grupların değişimiyle; elektronik, optik, reolojik özellikler ve polimerin çözünürlüğünün yanı sıra kimyasal ve termal kararlılık özellikleri de değiştirilebilir. Yan grup (R) olarak yer alan organik substituentler, seramik malzemede karbon içeriğini kontrol eder. Son yıllarda, belirli şartlar altında SiCO ve SiCN seramiklerindeki yüksek karbon içeriğinin, bozunma ve kristalizasyona karşı yüksek direnç sergilediği ortaya çıkmıştır (Riedel vd 1992, Kleebe ve Blum 2008, Dibandjo vd 2008).

Preseramik polimerlerden seramik malzemelerin hazırlanmasında kullanılan yöntemin basamakları şekildeki gibidir.



Şekil 1.4. Preseramik polimerlerden seramik malzeme eldesi için şekilsel gösterim

Preseramik polimerler ile seramik eldesi, geleneksel seramik sentezleri ile karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir. Preseramik polimerlerin seramik eldesinde en büyük avantajları, daha düşük reaksiyon sıcaklığı ile çalışılabilmesi ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak amorf veya kristal toz hazırlamanın tercih edilebilmesidir. Teknolojik avantajı ise şekillendirme için polimer yöntem teknolojilerinin (kalıplama,

fiber çekme, kaplama, filtreleme vb.) kullanılabilmesidir. Şekillendirilen preseramik polimerler, son seramik yapının eldesi için piroliz edilir. Piroliz sırasında preseramik malzeme büzülür fakat şeklini korumak zorundadır. Büzülme, yoğunluğun polimerden (1 g/cm^3), seramiğe ($2-3 \text{ g/cm}^3$) doğru değişmesinden ve piroliz sırasında oluşan kütle kaybından dolayıdır. Piroliz genellikle amorf seramiklere neden olur ve yüksek sıcaklık uygulamaları sırasında polimerden seramiğe geçiş gerçekleşir. Şekil 1.5'deki gibi farklı sıcaklıklarda açığa çıkan gaz bileşimleri sonucunda termodinamik olarak kararlı seramik faz elde edilebilir (Schubert ve Hüsing 2005).

Termal bozunmaya karşı direnç için preseramik polimerlerin bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bunlar; düşük moleküllü bileşenlerin buharlaşmasını engellemek için yüksek molekül ağırlığı, şekillendirme yöntemi için uygun reolojik ve çözünebilirlik özellikleri, çapraz bağlanma basamağı için fonksiyonel grupların var olmasıdır (Miller ve Michl 1989, Riedel vd 1995).

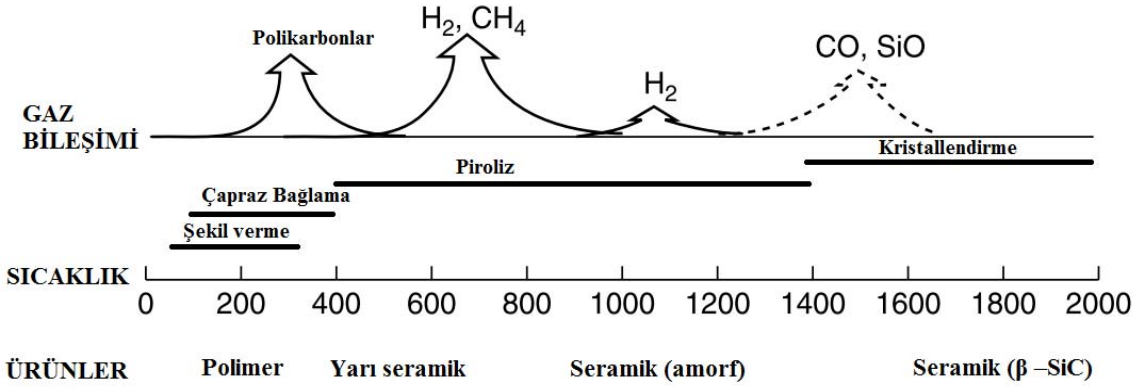
Polimerik malzemelerin en önemli özelliği, sıcaklıkla fiziksel özelliklerinde görülen değişimdir. Amorf bir polimer, camsı geçiş sıcaklığı (T_g)'nin altındaki sıcaklıklarda cam, üstündeki sıcaklıklarda ise elastomerdir.

Yapıdaki elementler ve bağlar, yapının esas hareketini belirler. Yan grupların şekli ve sertliği, sterik etkileşimlerle yapının esnekliğini etkiler. Büyük grupların varlığı, temel yapının bükülmesini engeller ve T_g 'yi artırır. Yan grupların aralarında şekli ve boyutu nedeniyle boşluklar oluşabilir. Daha büyük hacim makromoleküllerin oluşumunu daha kolay hale getirir. Böylece oluşan daha büyük hacimli sistemler daha düşük T_g değerine sahip olur. Yapı etrafındaki yan grupların düzeni ve simetrisi, etkin yapı oluşumunu destekler; boşluk oluşumunun azalmasına ve mikrokristallerin oluşumuna yol açar.

Çapraz bağlanma, farklı yapılar arasında bağ oluşumu ile gerçekleşen bir reaksiyondur; sertleştirme veya iyileştirme olarak da anılır. Çapraz bağlanma, malzemeye kattığı özellikler açısından polimer biliminin en önemli konularından birini oluşturur. Çapraz bağlar, malzeme gerildiği zaman yapıların birbirleri üzerinden kaymasını engeller. Bu şekilde gerilme dayanımı artırılır; aksi takdirde reçineleşme meydana gelir. Fazla çapraz bağ sisteme katılık ve dayanıklılık verir. Her iki veya üç yapının atomları arasında bir çapraz bağ bulunursa malzeme esnemez. Çapraz bağlı olmayan polimerler, kolayca imal edilebilen; fakat düşük molekül ağırlıklı uçucu ürünlerin oluşumu ile yüksek sıcaklıkta bozunma eğiliminde olan malzemelerdir. Çapraz bağlar aynı zamanda, termal kararlılığı geliştirir. Polimer seramik dönüşümü için uygun çapraz bağ derecesi gereklidir (Schubert ve Hüsing 2005).

Polimer türevi seramikler, kimyagerler, fizikçiler, mineraloglar, malzeme bilimciler ve mühendisler tarafından sağlanan mikro-nanobilim ve teknoloji ışığında bilimsel ve teknolojik açıdan disiplinlerarası gelişmektedir. Polimer türevi seramiklerin uygulama alanları son yıllardaki araştırmalar ve gelişmeler ışığında önemli ölçüde artmıştır. Çevresel sistemler, biyomedikal bileşenler ve mikro veya nanoelektromekanik sistemlerin yanı sıra bilgi teknolojileri, taşıma, savunma, enerji gibi birçok alanda kullanılırlar. Seramik matris kompozit üretiminde kullanılan seramik fiberlerin eldesinde, seramik matris kompozitlerin üretiminde, yüksek gözenek hacimli seramik

üretiminde, kaplama ve mikrokomponent üretiminde, sıcaklık ve basınçla (piezorezistif etki) şekil değiştiren seramiklerin üretiminde, dizel motorlardaki kızdırma bujilerinde kullanılırlar; Li bataryalarda anot malzemesi olarak kullanımı da mevcuttur (Colombo vd 2010).



Şekil 1.5. Yüksek sıcaklık uygulaması sırasında polimer-seramik geçişi ve açığa çıkan gaz bileşimleri

1.3.1. Poliorganosilanlar

İlk poliorganosilanlar, 20. Yüzyılın başlarında hazırlanmıştır, ancak sadece 1970'den beri teknik ve bilimsel ilgi olarak görmektedir. Son yıllarda poliorganosilanlar, 'Yajima yöntemi' ile SiC seramiklerin eldesi için kullanılan polimerler olarak satılmaktadır.

Poliorganosilanlar, Si-Si yapısı ile silisyum atomuna bağlı organik substituentlerden oluşmaktadır. Poliorganosilanların yapısı; kristal, sert, kırılğan katılardan camsı amorf malzemelere ve kauçuk elastomerlere kadar büyük oranda değişir. Çözünürlükleri ise, hiçbir çözücüde çözünmeyen katılardan organik çözücü ve suda çözünen katılara kadar değişim gösterir. Camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), -75°C ' den 120°C ' ye değişir. Saflaştırıldıklarında, poliorganosilanların çoğu oda sıcaklığında oksijenle tepkime vermez ve hidroliz olmaz. Bazı poliorganosilanlar, inert atmosferde 300°C 'ye kadar termal kararlılık gösterirler.

Poliorganosilanların en önemli özelliklerinden biri, Si-Si bağı etrafındaki yoğun σ elektron delokalizasyonudur. Bunun nedeni komşu σ -orbitalleri arasındaki büyük etkileşimdir. Çünkü Si-Si σ -orbitalleri, C-C σ -orbitallerinden daha çok yayılım gösterirler. Poliorganosilanların elektronik ve fotokimyasal davranışları, diğer inorganik ve organik polimerlerin çoğundan farklıdır ve dikkat çekici özelliklerinin çoğu σ elektronlarının bu olağandışı hareketinden kaynaklanır. Poliorganosilanlardaki bağı tanımlamada band modeli, delokalize olmuş bağı modelinden daha uygundur.

Poliorganosilanların gelecek vaadeden özellikleri ve uygulama alanları şu şekilde özetlenebilir:

- Mikroelektronikler için UV fotorezistler (ışığa duyarlı polimerler)
- Dalga kılavuzları (toplam iç yansıma ve kırılma ile ışığın yayılabildiği ince fiberler) için kullanılan malzemeler
- Organik polimerizasyon reaksiyonları için radikal fotobaşlatıcılar (ışığı absorplayarak kimyasal reaksiyonu başlatan madde), NLO (lineer olmayan optik malzemeler) malzemeler, termokromik malzemeler, ışık ve yük-iletken malzemeler (Schubert ve Hüsing 2005, Colombo vd 2010).

1.3.2. Poliorganosiloksanlar (silikonlar)

Poliorganosiloksan (silikon), Si-O-Si yapısı ile silisyum atomuna bağlı organik substituentlerden oluşan polimerlerin ortak adıdır. Çapraz bağlı poliorganosiloksanlar, hibrit silisyum alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla hazırlanabilir. Araştırmacılar, ilk silisyum oksikarbür camların eldesini, sol-jel yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir (Zhang ve Pantano 1990).

Poliorganosiloksan seramik eldesinde, öncü maddeler, $R_xSi(OR^1)_{4-x}$ formülünde modifiye edilmiş silisyum alkoksitlerdir ve jelleşmeden sonra $R_xSiO_{(4-x)/2}$ ' ye dönüşürler. R; alkil, allil veya aril gruplarından biri olabilir. R¹ ise CH₃ veya C₂H₅'dir. Sol-jel yöntemi ile Al, Ti veya B gibi elementler de, ilgili metal alkoksitler yoluyla preseramik ağda homojen olarak yer alabilir (Soraru` vd 1995, Gervais vd 2001).

Son yıllarda karbonca zengin poliorganosiloksanlardan elde edilen SiCO seramikler üzerine yapılan çalışmalar, bu malzemelerin kristallenmeye karşı kararlılık ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılıklarının karbon takviyesiyle geliştirildiğini göstermektedir. Karbonca zengin seramikler, karbon içeriği %20' ye ulaşan malzemelerdir (Chi 1983).

Poliorganosiloksanlar, yağ, elastomer (kauçuklar) ya da reçine olarak üretilebilen ve yaklaşık 50 yıldır çeşitli alanlarda kullanılan malzemelerdir. Mekanik malzemeler arasında sızdırmazlığı sağlayan malzemeler olarak geniş uygulama alanına sahiptirler. Çoğu mükemmel kimyasal, fiziksel ve elektriksel özelliklere sahiptirler (Abe ve Gunji 2004).

Silikonların, ilginç özelliklerine dayalı olarak birçok uygulama alanları mevcuttur. Silikonların özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- 200-300°C' ye kadar termal kararlılık sergilerler ve düşük Tg değerine sahiptirler. Fiziksel özellikleri, sadece sıcaklığın değişmesiyle değişir.
- Çok iyi oksidasyon kararlılığına sahiptirler. Sadece 200-300°C üzerinde havayla okside olurlar.
- Çok iyi elektriksel yalıtkanlığa sahiptirler.
- Metil substituentlerden dolayı, hidrofobik (su itici) özellikleri yüksektir. Su damlaları için temas açısı 110°'ye ulaşabilir.
- Silikon yağları, floropolimerler hariç tüm inorganik ve organik malzemeler üzerinde yüksek yayılma özelliği gösterirler.
- Fiziksel ve kimyasal olarak inerttirler.

- Sıvı ve gaz geçirgenlikleri, diğer polimerlerden daha hızlıdır. Örneğin silikonların oksijen geçirgenliği, doğal kauçuklar veya düşük yoğunluklu polimerlerden 10 kat daha fazladır. Oksijen geçirgenliği, medikal uygulamalar için çok önemlidir.
- Çok düşük sıcaklıklarda bile elastisitetlerini korurlar ve kırılmazlar (Schubert ve Hüsing 2005).

1.3.3. İnorganik-Organik Hibrit Malzemeler

Hibrit malzemelerin özelliği inorganik ve organik malzemelerin özelliklerini tek bir malzemede birleştirme imkanı sunmasıdır. Bu malzemeleri birleştirme fikri kompozit malzemelere benzer. Kompozit malzemelerde iki veya daha fazla malzeme farklı şekil ve kimyasal kompozisyonda birleştirilir. Kompozit malzemelerde tanımlanan faz sınırlarıyla makroskopik bileşikler kullanılırken inorganik-organik hibrit malzemelerde farklı kompozisyonların moleküler yapı blokları birleştirilir.

Bu malzemelerin eldesinde kullanılan en yaygın yöntem, sol-jel yöntemidir. Sol jel yöntemiyle elde edilen inorganik-organik hibrit malzemeler ORMOSİL(organik modifiyeli silanlar) , ORMOSER (organik modifiyeli seramikler), SERAMER(seramik polimerler) veya POLİSERAM (polimerik seramikler) olarak adlandırılır.

Organik grupların inorganik ağa birleştirilmesinde iki farklı yaklaşım uygulanabilir: kimyasal bağ olmaksızın jel içine organik moleküller gömülebilir ya da kovalent bağ ile organik moleküller birleştirilebilir. Sol-jel yönteminin en önemli modifikasyonları, organik grupların kovalent bağlanma ile birleştirilmesine dayalıdır. Organotrialkoksisilan ($RSi(OR)_3$) gibi organik substitüel gruplarda, R grubu molekülün ağ oluşturan inorganik kısmına Si-C bağıyla bağlıdır. Si-C bağları hidrolize kararlı olduğundan son malzemede organik gruplar kalır.

Karışım içerisinde tetraalkoksisilanlar yerine organotrialkoksisilanların kullanılması sonucu,

- İnorganik ağı çapraz bağ yoğunluğu azalır, mekanik özellikler değişir.
- Hidroliz ve kondenzasyon davranışı değişir. Sol jel reaksiyonları yavaşlar.
- İnorganik ağ, modifiye edilir, sol-jel malzemeleri daha işlevsel hale getirilebilir.
- Organik gruplar, sistemin polaritesini değiştirir, merkez silisyum atomunun elektron yoğunluğunu artırır.

İnorganik-organik hibrit sol-jel malzemelerin tipik uygulamaları kaplama ve filmlerdir. Yüzey korumada (korozyon, aşınma gibi), optik uygulamalarda (absorpsiyon, emisyon, ışın yansımaları gibi) veya yüzey özelliklerini modifiye etmede kullanılabilirler. Bunun yanı sıra kimyasal olarak aktif tabakalar (sensör, katalizör gibi), membranlar ve difüzyon bariyerleri olarak da kullanılabilir (Schubert ve Hüsing 2005).

1.4. Poliorganosiloksanların Sentezi İçin Kullanılan Yöntemler

Polisiloksanların sentezi için kullanılan temel yöntemler, α,ω -fonksiyonlu düz zincirli silanların polikondenzasyonu ve halka açılma polimerizasyonu (ROP)' dur. Bor içeren polisiloksanların sentezi için kullanılan en yaygın yöntemler ise sol-jel yöntemi

ve hidroborasyon reaksiyonlarıdır (Riedel vd 2006). Bu bölümde bor içeren polisiloksanların sentezi için kullanılan bu iki yöntem üzerinde durulacaktır.

1.4.1. Sol-Jel Yöntemi

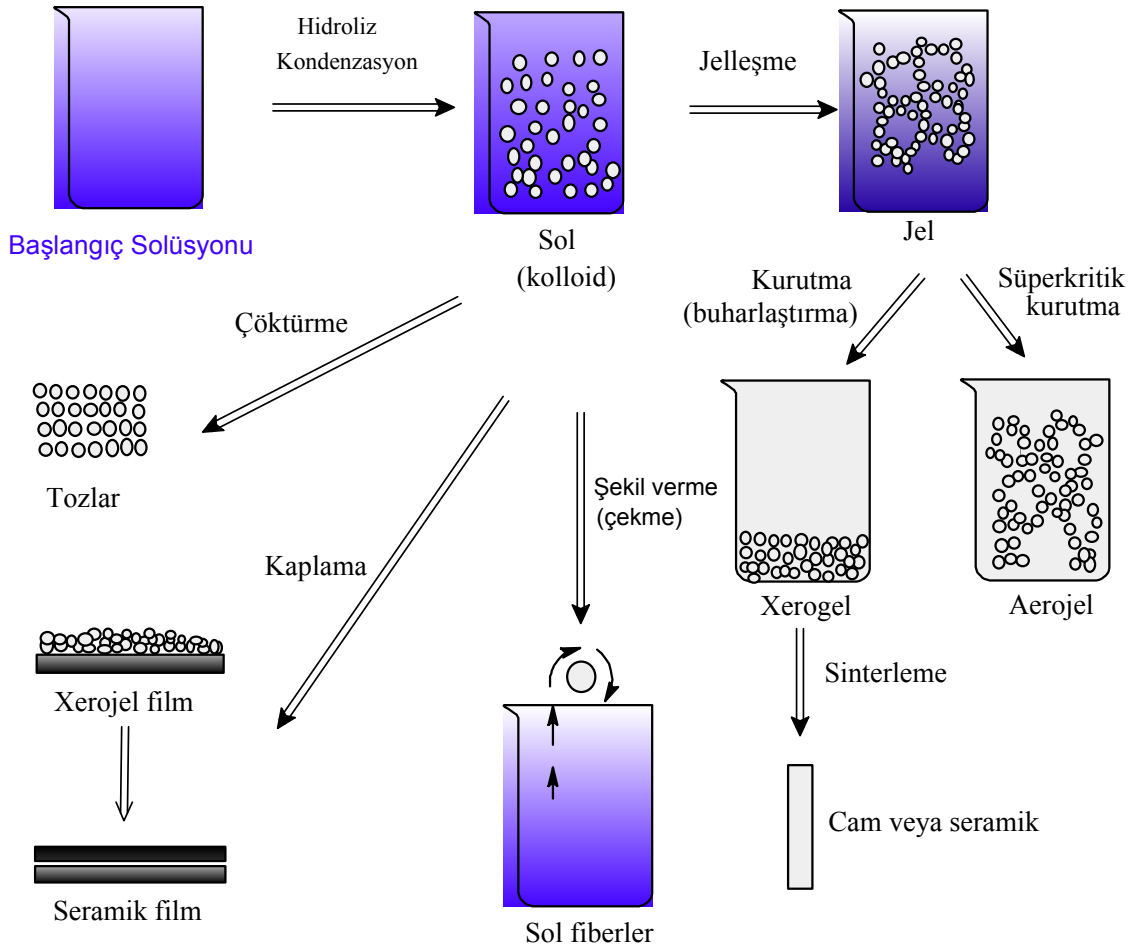
İnorganik seramik ve cam malzemelerin sol-jel yöntemi ile eldesi için, 1800'lü yılların ortalarında Ebelman ve Graham'ın silika jel ile yaptıkları çalışmalar, bu alana yönelik ilgiyi yoğunlaştırmıştır. Bu araştırmacılar, tetraetilortosilikatın (TEOS) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, asidik koşullar altında camsı yapıda SiO_2 ürünü verdiğini gözlemişlerdir. Roy ve arkadaşları, 1950 ve 1960'lı yıllarda sol-jel yöntemini kullanarak ilk defa Al, Si, Ti, Zr vb. içeren çok sayıda seramik oksit kompozisyonlarını sentezlemişlerdir. Aynı yıllarda Iler'in koloidal silika tozlarını (Du Pont koloidal Ludox küre) bulması, ticari anlamda gelişmeyi sağlamıştır. Stober ise küresel silika olarak isimlendirdiği tozların yapısını ve boyutunu, hidroliz reaksiyonunda katalizör olarak kullandığı amonyak ile kontrol etmiştir (Hench ve West 1989).

Sol jel yöntemi, iki şekilde tanımlanabilir. Birincisi, sıvı bir ortamda moleküllerin kademeli polikondenzasyon reaksiyonlarıyla bir oksit ağını oluşturmasıdır. İkincisi ise solün eldesi, jelleşmesi ve çözgenin uzaklaştırılması ile katı faz yapısının oluşturulmasıdır. Sol jel yöntemi, çöktürme ve kristalizasyon yerine jelleşme ile katı fazın elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem, 'yumuşak kimya' olarak bilinir ve yarı kararlı amorf oksit malzemelerin sentezine yumuşak kimyasal yaklaşım olarak düşünülür (Schubert ve Hüsing 2005).

Sol, bir sıvı içerisinde amorf veya kristal yapıdaki koloidal katı parçacıkların kararlı süspansiyonudur. Kolloid, van-der Waals kuvvetleri ve yüzey yükleri gibi kısa süreli güçlerle etkileşimlerin baskı altına alındığı ve yerçekimi kuvvetlerinin ihmal edildiği oldukça küçük (1-1000 nm) dağılmış süspansiyon şeklinde tanımlanabilir. Aerosollerin solden farkı, gaz fazında damlacıkların veya parçacıkların süspansiyonları olmalarıdır. Jel ise sıvı fazı (ıslak jel) destekleyen veya saran gözenekli, üç boyutlu devamlı katı ağdan oluşur. Jelleşme, film veya fiberin hazırlanması sırasında çözücünün hızla buharlaşmasından sonra oluşur. Birçok sol-jel yönteminde, jelleşme kovalent bağların oluşumundan kaynaklanır ve tersinmezdir. Jel oluşumu ancak jelleşme, vander waals kuvvetleri ve hidrojen bağlarını da içeriyorsa tersinir olabilir (Brinker ve Scherer 1990, Schubert ve Hüsing 2005).

Şekil 1.6, solden yola çıkarak çeşitli malzemelerin eldesi için kullanılan yöntemleri göstermektedir. Tozlar, solden spray-kurutma yoluyla elde edilebilirken fiberler solden direkt olarak çekilme yoluyla elde edilebilir. İnce filmler; daldırma, döndürerek kaplama, püskürtme gibi standart kaplama teknikleriyle hazırlanabilir. İstenilen şeklin eldesi için solün kalıba dökülmesinden sonra jelleşmesi sağlanır.

Xerojel, gözenekler arasındaki sıvının uçurulmasıyla elde edilen kuru jeldir. Islak jelle karşılaştırıldığında hacmi 5-10 kat daha azdır. Kurutma sırasında tek parça jel tahrip olur ve tozlar elde edilir. Islak jel kurutulduğu zaman jelin ağ ve gözenek yapısı kurutmadan sonra bile aynı kalıyorsa elde edilen kuru jel, arojel olarak adlandırılır. Yoğun seramikler veya camlar, arojel veya xerojellere yüksek sıcaklık uygulaması ile elde edilir (Schubert ve Hüsing 2005).



Şekil 1.6. Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünlerin şekilsel gösterimi

Sol-jel yönteminin basamakları şu şekildedir:

- 1) Moleküllerin hidroliz ve kondenzasyonu ile solün oluşumu
- 2) Jelleşme (sol-jel geçişi)
- 3) Olgunlaştırma
- 4) Kurutma

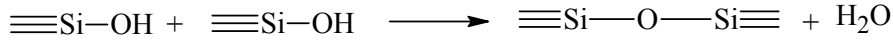
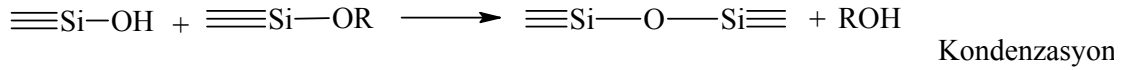
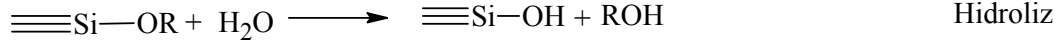
1.4.1.1. Silisyum alkoksitler ve sol-jel reaksiyonları

Metal alkoksitler, metal veya yarımetal bir atom ve ona saldıran organik bir ligandan oluşan metalorganik bileşiklerdir. En çok çalışılan bileşik tetraetoksisilan (tetraetil ortosilikat, TEOS)'dır. Organometalik bileşikler, direkt metal-karbon bağına sahip bileşikler oldukları için, metal-oksijen-karbon bağına sahip olan metal alkoksitler organometalik bileşik sınıfında değildirler.

Metal alkoksitler, su ile kolayca reaksiyon verirler ve bu reaksiyona hidroliz reaksiyonu adı verilir. Suyun ve katalizörün miktarına bağlı olarak hidroliz reaksiyonu tamamlanabilir yani OR gruplarının hepsi OH grupları ile yer değiştirebilir veya metal

$\text{Si}(\text{OR})_{4-x}(\text{OH})_x$ şeklinde kısmen hidrolize uğrayabilir. Kısmen hidroliz olmuş moleküller, kondenzasyon reaksiyonu ile birbirine bağlanabilir. Kondenzasyon, su veya alkol gibi küçük bir molekülü açığa çıkaran bir reaksiyondur. Bu reaksiyon, polimerizasyon süreci ile daha büyük moleküllerin elde edilmesini sağlar (Brinker ve Scherer 1990).

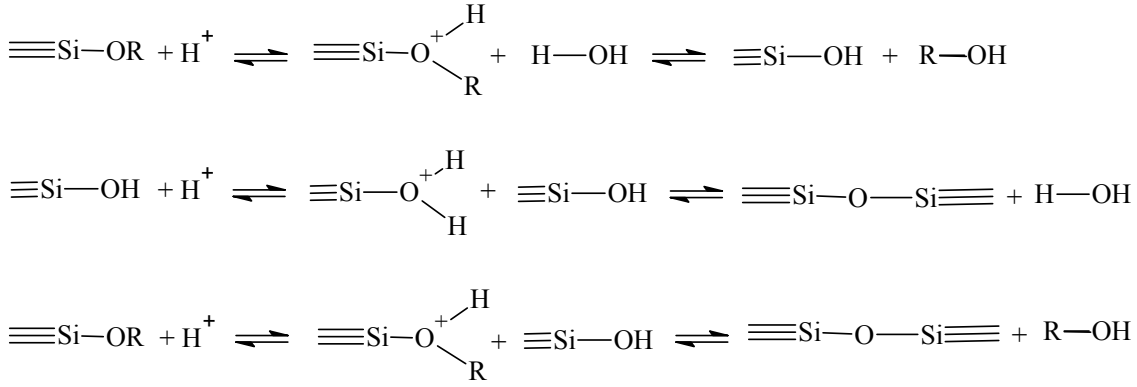
Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları aşağıda gösterildiği gibidir:



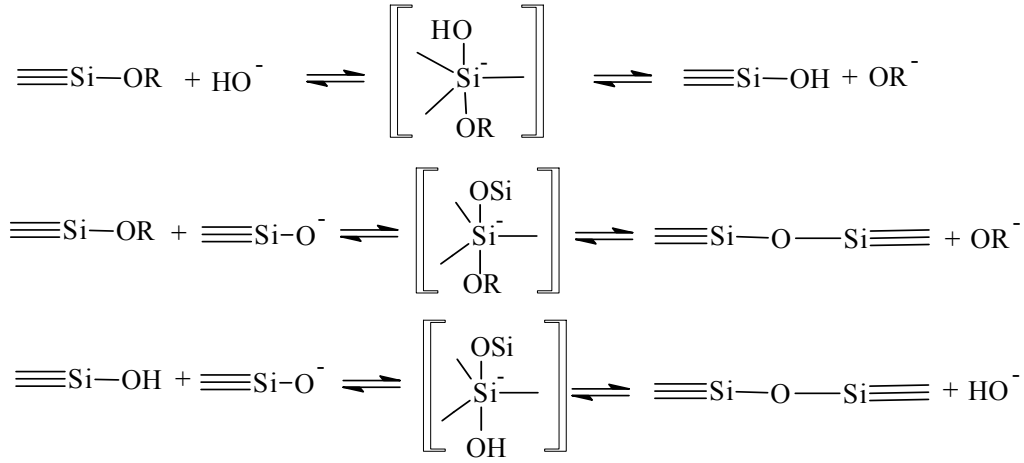
Metal alkoksitlerin reaktifliği, metal atomunun elektronegatifliğine ve koordinasyon sayısına bağlıdır. Metal atomlarının çoğu birkaç kararlı koordinasyon sayısına sahipken silisyumun koordinasyon sayısı genellikle dördtür ve geçiş metalleriyle karşılaştırıldığında daha elektronegatifdir. Bu nedenle silisyum alkoksitler, diğer metal alkoksitlerle karşılaştırıldığında daha zayıf Lewis asidi özelliği gösterirler ve daha düşük reaktiviteye sahiptirler. Bu özellik, silisyum alkoksitleri, daha kararlı ve işlenebilmeye uygun hale getirmektedir (Schubert ve Hüsing 2005).

Silisyum alkoksitler, hidrolize karşı oldukça kararlı olduğu için, hidroliz basamağında katalizör olarak asit veya baz kullanımını gerektirir. Reaksiyon, katalizör olarak asit kullanıldığında $\text{S}_{\text{N}}1$ mekanizması, baz kullanıldığında $\text{S}_{\text{N}}2$ mekanizması üzerinden gerçekleşir. Asit katalizör, baz katalizörden daha hızlı hidrolize yol açar ve jel ağı için elde edilen son yapıda farklı oluşumlara sebep olur (Nedelec 2007).

Asidik şartlarda, Şekil 1.7'de olduğu gibi $\text{Si}-\text{OR}$ veya $\text{Si}-\text{OH}$ grubunun oksijen atomu ilk basamakta hızlıca protonlanır. Protonlanma ile su veya alkol açığa çıkar. Bu şekilde silisyum atomunda elektron yoğunluğu azalır ve silisyum atomu daha elektrofilik hale gelir. Böylece silisyum atomu, su ile hidroliz reaksiyonunu veya silanol gruplarıyla kondenzasyon reaksiyonunu gerçekleştirmeye daha elverişli hale gelir. Bazik şartlarda, Şekil 1.8'de olduğu gibi OH^- veya SiO^- iyonları silisyum atomuna saldırır. Hidroliz reaksiyonunda, hidroksit iyonu silisyum atomuna saldırır ve OR^- grubu ile OH^- grubu yer değiştirir. Kondenzasyon reaksiyonunda ise, nükleofilik SiO^- iyonları nötral silisyum atomuna saldırır ve OR^- grubu ile OH^- grubu yer değiştirir.



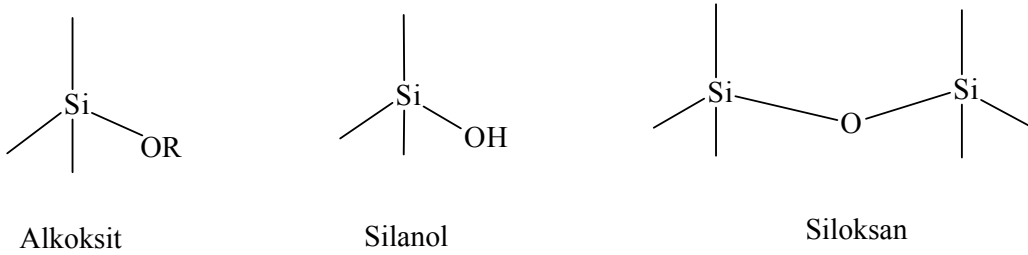
Şekil 1.7. Asit katalizli hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları



Şekil 1.8. Baz katalizli hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları

Tüm mekanizmalar tersinirdir; yani Si-O-Si bağları, OH⁻ ile ayrılabilir ve silanol grupları alkolle reaksiyona girip alkoksit gruplarını oluşturabilir. Geriye doğru reaksiyonun gerçekleşme derecesi, tamamen reaksiyon şartlarına bağlıdır.

Sol-jel yönteminde en yaygın kullanılan moleküller, sodyum silikatlar (su camı, Na₂SiO₃) ve silisyum alkoksitlerin sulu çözeltisidir. Jel elde etmek için siloksan bağlarının sayısı fazla, silanol ve alkoksit gruplarının sayısı az olmalıdır. Alkoksit, silanol ve siloksan gruplarının molekül yapıları Şekil 1.9'daki gibidir.



Şekil 1.9. Çeşitli silisyum-oksijen grupları

Sodyum silikat ve silisyum alkoksitler arasındaki farklar:

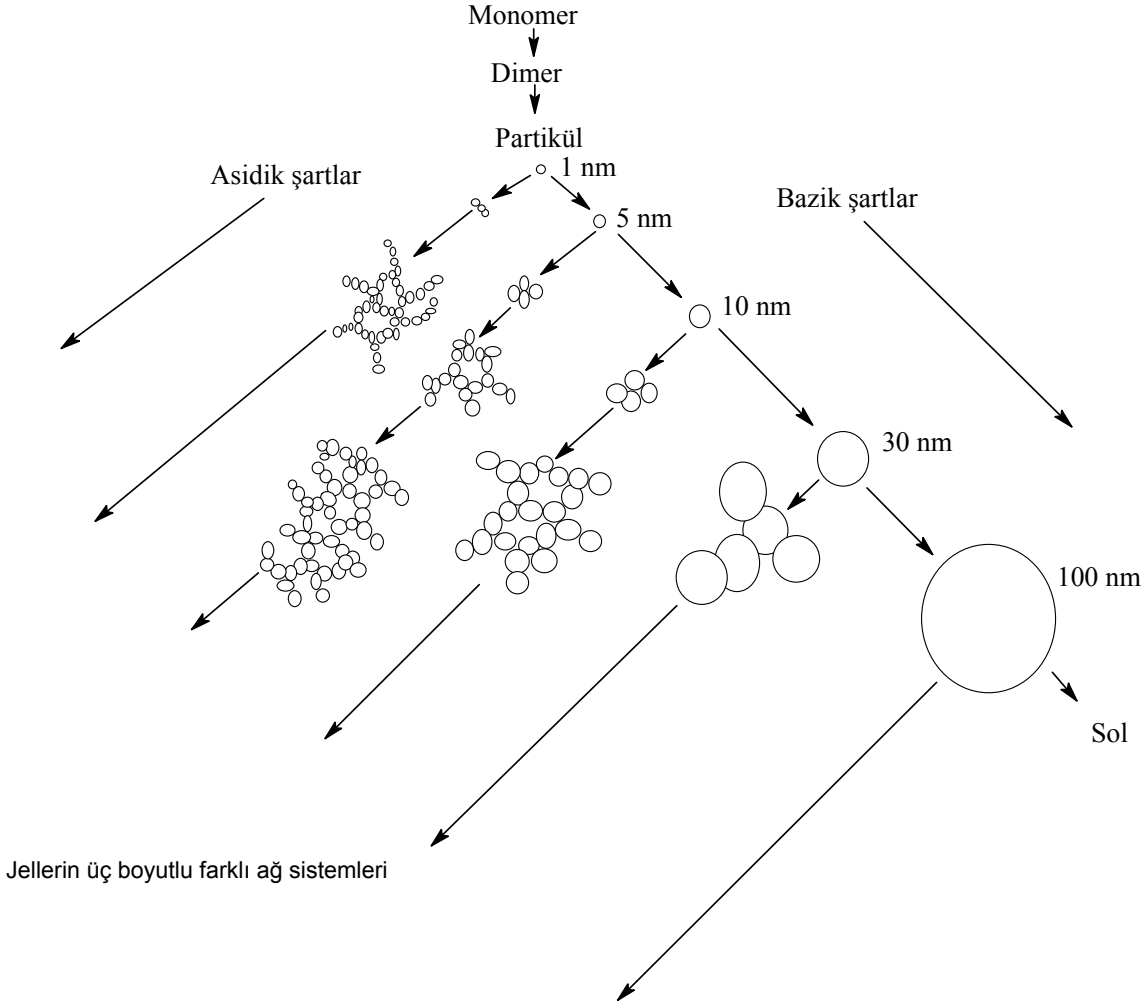
- Jelleşme, sulu sodyum silikat sistemlerde pH değişimi ile, silisyum alkoksit sistemlerde su ilavesiyle başlar.
- Silisyum alkoksitler, susuz ya da organik çözücüde (genellikle alkolde) çözülmüş olarak kullanılabilirken sodyum silikat reaksiyonlarında çözücü her zaman sudur.
- Silisyum alkoksit bazlı reaksiyonlar, daha komplekstir. Bu nedenle elde edilen malzemelerin özelliklerini ve morfolojisini kontrol etme ve değiştirebilme imkanı sunarlar.

Sol-jel prosesinde en yaygın kullanılan tetraalkoksisilanlar, tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS)'dir. Birçok alkoksisilan su ile karışmadığından, reaksiyon karışımını homojenleştirmek için alkoller çözücü olarak kullanılır. Fakat, alkoller reaksiyonların tersinirliğinden dolayı sadece çözücü olarak değil reaktant (tepken) olarak da görev alırlar. $Si(OR)_4$ molekülünden son jele kadar birçok yöntem kullanılabilir. Elde edilen jelin özellikleri tümüyle kullanılan yöntemle bağlıdır (Schubert ve Hüsing 2005).

Jelleşme (sol-jel geçişi): Sol-jel reaksiyonlarının ilk aşamasında Si-OH gruplarının dış yüzeyinde küçük üç boyutlu oligomerik partiküller oluşur. Oligomerler, çekirdek vazifesi görür. Onlar hem büyürler hem de deneysel koşullara bağlı olarak belirgin bir boyutta yığılma gösterirler. Oligomerik partiküllerin toplanması her zaman jelleşmeye sebep olmaz, bunun yerine polimerik yapılı daha geniş partiküller oluşabilir. Daha büyük partiküllerin çözültide askıda kalmaları ya da üç boyutlu ağ oluşumu için yığılmaları solün kararlılığını etkileyen deneysel şartlara bağlıdır.

Sol partikülleri toplandığı ve yoğunlaştığı için solün viskozitesi artar ve jel oluşur. Devamlı ağ oluştuğu zaman, sol-jel geçişine (jel noktası) ulaşılır. Jel zamanı (t_{gel} : hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları başladıktan sonra jel noktasına ulaşıldığı zaman) reaksiyon kabını ters çevirerek belirlenir. Jel noktasına ulaşmadan önce kolloidal çözelti daha az viskozluk özelliği gösterir ve kaptan dökülür. Jel noktasında viskozite kuvvetli şekilde artar ve kararlı jel hacmi elde edilir. Tüm sıvı jel hacminde kaldığında, kap ters çevrildiğinde hiç sıvı akmaz. Jel zamanı (t_{gel}), kondenzasyon oranı artırılarak düşürülebilir.

Sızma teorisi ile matematiksel olarak açıklanan Şekil 1.10'a göre, partiküllerin iki büyük kümesi arasındaki son bağlantı oluştuğunda jel meydana gelir. Son bağlanma, daha önce oluşan bağlardan farklı değildir; yani jelleşme özel bir termodinamik olay değildir. Jel noktasında endotermik, egzotermik ya da farklı kimyasal değişimler yoktur sadece ani bir viskozite artışı ortaya çıkar. İlk jel, düşük elastikiyete sahiptir. Devam eden jelleşme süresinde sol partiküllerinin çapraz bağlanması ve devam eden kümeye dahil olması sadece örneğin elastikiyetinde artışa neden olur.



Şekil 1.10. Jellerin asidik ve bazik şartlara bağlı olarak değişimi

Olgunlaştırma: Jel noktasında viskozitedeki artış ile belirli bir ağ yapısı oluşur. Fakat bu yapı sıcaklığa, çözücüye, pH' a veya gözenek sıvısının uzaklaşmasına bağlı olarak zamanla değişebilir. Kimyasal reaksiyonlar jelleşme ile tamamlanmaz ve ıslak jelde (gözenek sıvısı içeren jeller) yeniden yapısal düzenlenmeler meydana gelir. Jellerin sertliğini arttıran bu olay olgunlaştırma değildir.

Olgunlaştırma sırasındaki fiziksel ve kimyasal değişimler de, jelleşme kadar önem taşımaktadır. Olgunlaştırma, örneğin sertleşmesi ve büzülmesini sağlayan bir yöntemdir. Yüzeyde hidroksi ve alkoksi grupları arasındaki zayıf etkileşimlerle oluşan yeni bağlar sayesinde büzülme meydana gelir. Bu büzülme jelin gözeneklerinden sıvının dışarı atılmasına yol açar. Jel örnekleri, homojen jel görünümünden sıvı içerisine gömülmüş transparan büzülmüş katı monolitlere dönüşür. Olgunlaştırma, oda sıcaklığında örnekler için pH'a, sıcaklığa ve jel kompozisyonuna bağlı olarak aylarca sürebilir.

Olgunlaştırma işleminin uygulanmasının sebepleri:

- Jel ağı, gözenek sıvısı içerir. Gözenek sıvısı ilk olarak soldür; partiküller ve monomerler içerir. Bunlar var olan ağa sıkışır. Bu durum jelin özelliklerinde ve yapıda aşamalı değişimlere sebep olur.
- Jel ağı çok değişkendir yani esnektir. Bu durum kondenzasyon reaksiyonlarına izin verir. Bu, ağın küçülmesine ve gözenek sıvısının atılmasına yol açar. Bazı jellerin bu doğal büzülmesi pıhtılaşma olarak adlandırılır ve jel ağı yeterli esneklik gösterdiği sürece devam eder.
- Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları tersinirdir. Bu nedenle küçük partiküller uygun olmayan bölgelerden çözünür (Wright ve Sommerdijk 2001, Schubert ve Hüsing 2005).

Kurutma: Kurutmada ıslak jelden sıvının uçurulması, sıcaklık artırma veya basınç azaltma gibi yöntemlerle karmaşık bir yolla ilerler. Bu işlem üç farklı aşama ile şu şekilde açıklanabilir:

1. Jel yapının içinden yüzeyine sıvı akışı olur. Eğer ağ yumuşak ise alkoksi türevli jel olduğu için jel deforme olur. Büzülme üzerine, iç yüzeydeki OH grupları birbirine yaklaşır ve birbiriyle reaksiyona girer. Kurutmadan dolayı ağ sertleşir ve gözenek çapı küçüldüğü için sıvının yüzey gerilimi artar.
2. Yüzey gerilimi artık ağı deforme etme yeteneğine sahiptir. Jel daha fazla büzülerek çok sert hale gelir. Jeldeki gerilim o kadar artar ki kırılma ihtimali artar. Kurutmanın bu aşamasında sıvı-gaz ara yüzeyi jel yapıya geri çekilir. Fakat lifli bir sıvı film gözenek duvarlarında kalır. Sıvının büyük bir kısmı jel yapının dış yüzeyinden uçurulur.
3. Burada sıvı film bozulur. Sıvı sadece izole edilmiş ceplerdedir ve gaz fazın difüzyonu ile ağdan ayrılabilir.

Ağın çöküşü için iki aşama önemlidir. Birincisi jel içindeki ağın daha yavaş büzülmesi, çatlaklara neden olur. İkincisi kurutma sırasında eğer farklı çaplarda gözenekler varsa, sıvıların menisküsü geniş gözeneklerde daha hızlı düştüğü için geniş gözenekler küçük gözeneklerden daha hızlı boşalır. Farklı boyuttaki gözenekler arasındaki duvarlar böylece düzgün olmayan basınç ve kırılmalara maruz kalırlar.

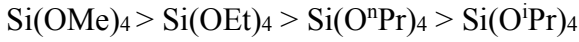
Bu nedenlerden dolayı, ıslak jel yapı geleneksel olarak kurutulduğu zaman genellikle xerojeller elde edilir. Büzülme probleminden dolayı, sol-jel malzemelerin en önemli uygulama alanlarından biri büzülmenin daha kolay kontrol edilebildiği film ve kaplamalardır. Aerojeller, jel hacmini veya ağ yapısını değiştirmeksizin ıslak jelin gözenek sıvısının hava ile yer değiştirmesine izin veren metotlar uygulandığı zaman elde edilir.

1.4.1.2. Sol-jel yöntemini etkileyen parametreler

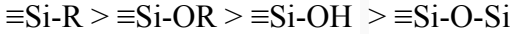
Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonunu etkileyen parametreler şu şekilde sıralanabilir:

- Başlangıç malzemelerinin türü
- H₂O/Si oranı
- Katalizörün türü
- Çözücünün türü
- Sıcaklık
- pH
- Karışımdaki bileşenlerin bağıl ve kesin konsantrasyonu

Başlangıç malzemelerinin sterik ve indüktif etkileri: Silisyum alkoksitlerin hidroliz kararlılığı, sterik faktörlerden etkilenir. Alkoksi grupların dallanması veya zincir uzunluğunun artması, silisyum alkoksitlerin hidroliz hızını düşürür. Reaksiyon hızı şu sırada azalır:



Silisyum atomuna saldıran substituentlerin indüktif etkisi çok önemlidir. Silisyum atomunda elektron yoğunluğu şu sıra ile azalır:



Asidik şartlarda silisyum atomunda elektron yoğunluğu yüksek olmalıdır, çünkü geçiş halinde pozitif yük bu şekilde en kararlı hale getirilir. Bu nedenle asidik şartlarda hidroliz ve kondenzasyon için reaksiyon hızı, elektron yoğunluğu ile artar. Bazik şartlarda negatif yük kararlı hale getirilmelidir. Bu nedenle bazik şartlarda hidroliz ve kondenzasyon için reaksiyon hızı, elektron yoğunluğu ile azalır.

Dallanmış ağlar bazik şartlar altında, zincir gibi ağlar asidik şartlar altında elde edilir. Çünkü merkez silisyum atomlarındaki reaksiyonlar yüksek pH' da, terminal(uç) silisyum atomlarındaki reaksiyonlar düşük pH' da desteklenir.

Organik olarak substitue olmuş silisyum alkoksitler (RSi(OR)₃), asidik şartlar altında Si(OR)₄'den daha reaktiftir, bazik şartlar altında daha az reaktiftir (Schubert ve Hüsing 2005).

H₂O/Si oranı (r): Hidroliz reaksiyonunda r değeri istenilen ürüne bağlı olarak 1-25 arasında değişmektedir. Genellikle r değerinin artması, hidroliz oranını artırır; ancak çözücü:silisyum oranını sabit tutarak r değerini arttırmak silisyum konsantrasyonunu azaltacağı için hidroliz ve kondenzasyon oranı azalır. Bu durumda jelleşme zamanında artış olur.

Katalizör (pH değeri): Silisyum alkoksitlerin sol-jel reaksiyonları, asit ya da baz ile katalizlenir. Hidroliz ve kondenzasyon için reaksiyon oranları, pH'a farklı şekillerde bağlıdır. Hidroliz için en düşük reaksiyon oranı pH 7 dedir, kondenzasyon için pH 4.5' dir. pH değeri, silisyum alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon bağıl oranları için belirleyici bir parametredir. pH<5 ise hidroliz desteklenir ve kondenzasyon belirleyici basamaktır. pH>5 ise hidroliz belirleyici basamaktır ve hidrolizlenmiş türler daha hızlı kondenzasyondan dolayı birden tüketilir.

Çözücü: Çözücü, reaksiyonun başında reaksiyon karışımını homojen hale getirmek için kullanılır. Çözücünün polarite, dipol moment, viskozite, protik veya non-protik davranışı reaksiyon oranını ve böylece son sol-jel malzemesinin yapısını etkiler. Polar ve özellikle protik çözücüler, polar silisyum içeren türleri hidrojen köprüleri ile kararlı hale getirir; non-polar çözücüler ise organotrialkoksisilanlar veya tamamlanmamış hidroliz reaksiyonları için kullanılır (Brinker ve Scherer 1990).

1.4.1.2. Sol-jel yönteminin uygulama alanları

Sol-jel malzemelerin uygulama alanları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- İnce film ve kaplamalar
Uygulama alanları: Optik kaplamalar, elektronik kaplamalar, koruyucu kaplamalar, gözenekli kaplamalar
- Monolitler
Uygulama alanları: Optik camlar ve fiber optik uygulamalar, yakın ağ şeklinde optik bileşikler, aerojel geçirgen yalıtkanlar, dereceli kırılma indisi camları, düşük genleşmeli camlar
- Jel türevi tozlar, tanecikler, küreler
Uygulama alanları: Yüksek sıcaklık süper iletkenler, dayanıklı bileşim, aşındırıcı tanecikler, nükleer yakıt
- Fiberler
Uygulama alanları: Takviye malzeme, süper iletken, elektroliz, optik uygulamalar
- Kompozitler
Uygulama alanları: Fiber takviyeli sol-jel matris, seramik-seramik veya seramik-metal kompozitler, cam veya seramik-organik kompozitler
- Gözenekli jeller ve membranlar
Uygulama alanları: Membranlar, gözenekli cam tabakalar, katalizör desteği

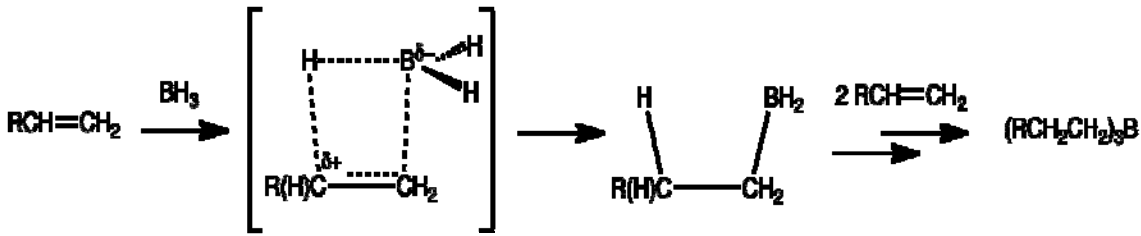
Sol-jel yönteminin en geniş uygulama alanı kaplamalardır. Bu yöntem ile tek veya çok bileşenli oksit kaplamalar elde edilebilir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen kaplamalar, antireflektif (düşük yansıtmalı), reflektif (yansıtmalı), fotokromik (ışık etkisi ile renk değiştiren), elektrokromik (elektrik etkisiyle renk değiştiren), antistatik, fotokatalitik, hidrofobik ve oleofobik kaplamalar şeklinde sınıflandırılabilir.

Geleneksel kaplama tekniklerine göre sol-jel yönteminin başlıca avantajları, yüksek homojeniteye sahip kaplamaların elde edilebilmesi, büyük veya eğimli malzemelerin basit kaplama cihazları ile kaplanabilmesi, düşük sıcaklıklarının yeterli olması ve diğer metotlarla üretilmeyecek organik-anorganik hibrit malzemeler gibi malzemelerin elde edilebilmesidir.

Sol-jel yönteminin kullanıldığı kaplama yönteminde, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine boya sektöründe yaygın olarak kullanılan daldırma, püskürtme, döndürme, akıtma, seri grafik baskı vb. kaplama tekniklerinden biriyle kaplanabilir (Uhlmann vd 1997).

1.4.2. Hidroborasyon reaksiyonu

Herbert C. Brown, hidroborasyon reaksiyonunun temel kavramları ve geliştirilmesi üzerine yaptığı çalışmalar ile 1980 Nobel Kimya Ödülünü almıştır. Hidroborasyon reaksiyonu, üç aşamalı bir reaksiyondur ve alkenlerin anti-Markovnikov hidrasyonu ile alkollere dönüştürülmesidir. İlk aşamada, bor hidrür alkene katılır ve dört üyeli geçiş kompleksi ile ilerleyen reaksiyon sonunda alkil bor bileşikleri oluşur. Alkil bor bileşikleri daha sonra alkil boratlara yükseltgenir ve son aşamada hidroliz ile anti-Markovnikov alkolü elde edilir (Brown ve Zwefei 1960, Brown 1961).



Şekil 1.11. Hidroborasyon reaksiyonu

Monoboran (BH_3), bor triflorürün (BF_3) $LiAlH_4$ ile indirgenmesi sonucu kolayca elde edilebilir. Borhidrür, dış yörüngesinde elektron boşluğu olan bir bileşik olduğundan dimer halinde bulunur. Dimer yapıda, hidrojen atomlarının ikisi aynı anda her iki bor atomuna da bağlıdır. Bu tip bağlanmalara ‘iki elektron üç merkez bağlanması’ da denir.

BH_3 , lewis baz özelliği gösteren THF veya $S(CH_3)_2$ gibi bileşiklerin varlığında sentezlendiğinde dimer yapı oluşmaz. Çünkü bu bileşikler daha iyi elektron verici bileşiklerdir ve bor merkez atomuyla koordinasyon bileşiği oluştururlar. Bu kompleksler, çok az miktarda serbest BH_3 ile dengede olup kullanımı kolaydır. Bu nedenle, hidroborasyon reaksiyonunda reaktif olarak kullanılan borana, tetrahidrofuran çözeltisi ($BH_3(THF)$) ya da boran dimetilsülfür ($BH_3S(CH_3)_2$) kompleksi şeklinde ulaşılabilir. $BH_3S(CH_3)_2$ kompleksi, $BH_3(THF)$ 'a göre nispeten daha kararlı olduğu için daha uygundur ve yüksek konsantre formları elde edilebilir. (Kollonitisch 1961, Zaidlewicz vd 1995).

Yalnızca monomerik boranlar çift bağlarla tepkimeye girmektedir. BH_3 , elektron boşluğu olan bir bileşik olduğundan kolayca çift bağlarla tepkimeye girer. Bor ve hidrojen atomu çift bağa aynı yönden bağlanır. Bu nedenle katılma cis katılmadır.

BH_3 , bileşiğinde üç adet B-H bağı bulunduğundan bir mol BH_3 üç çift bağa da katılabilir. Ancak alkenin sterik yapısına bağlı olarak her zaman üç B-H bağının da tepkimeye girmesi beklenmez. Alkil grubunda sterik engel yoksa BR_3 oluşabilir. Sterik

engele göre tepkime bir veya iki katılma sonucunda durabilir. Birinci alkil grubunun bağlanmasından sonra reaktivite azalır. İkinci alkil grubunun bağlanmasından sonra reaktivite daha da azalır.

Alkene BH_3 katıldıktan sonra, oluşan C-B bağının C-OH ile değişmesi gerekmektedir. Bunun için reaksiyon ortamına baz eşliğinde hidrojen peroksit verilir. Baz ilk etapta hidrojen peroksitten bir proton koparır ve hidroperoksit anyonu meydana gelir. Hidroperoksit anyonu alkil boran ile tepkimeye girer ve borhidroperoksit türevi oluşur. Oluşan hidroperoksit türevi, hidroksil grubunu çıkararak düzenlenir. Bor atomuna bağlı olan alkil grubu oksijen atomuna geçer. Bu reaksiyon üç kez arka arkaya tekrarlanır ve trialkil borat meydana gelir. Hidroksit anyonu oluşan trialkilborata saldırır ve alkoksit gruplarını çıkarır. Alkoksit iyonlarının protonasyonu serbest alkolü oluştur (Balci 2008).

1.5. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile silisyum bor oksikarbür (SiBOC) polimer jeller ve hidroborasyon reaksiyonu ile de organoborosiloksan polimerler sentezlenmiştir. Organoborosiloksan polimerler ve SiBOC polimer jeller kurutulduktan sonra inert atmosferde pirolizi ile SiBOC seramikleri elde edilmiştir.

SiBOC polimer jel eldesinde kullanılan silanların organik gruplarının, bor bileşiklerinin ve B/Si mol oranının değişimi ile reaksiyona gliserin ilavesi ve reaksiyon sonunda ultrasonik ve mikrodalga uygulamasının, polimerlerin jelleşme zamanı, seramik tozların yapısı ve bozunma sıcaklığına etkisi incelenmiştir. Bunun yanında organoborosiloksan polimer eldesinde kullanılan siloksan yapısının ve siloksan/boran mol oranının seramik tozların yapısı ve bozunma sıcaklığına etkisi de incelenmiştir.

Bu çalışmanın amacı, farklı parametreler kullanılarak sentezlenen ve literatürde yeni olan SiBOC polimerler ve seramik tozlarını hazırlamak ve yapılarını çeşitli karakterizasyon teknikleri ile aydınlatmak, termal özelliklerini ve kristallenme davranışlarını incelemektir.

2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

Sorarù vd (1999), silisyum bor oksikarbür (SiBOC) cam eldesi için sol-jel yöntemini kullanarak silisyum alkoksitler ($R\text{-Si(OEt)}_3$ ($R=\text{Me, Vi, Et}$)) ile trietilborattan (B(OEt)_3) borosiloksan hibrit jeller elde etmişlerdir. Trigonal bor atomlarının siloksan ağında borosiloksan (Si-O-B) bağları şeklinde dağıldığı ve metil yerine etil veya vinil organik grupların kullanılmasının borosiloksan bağ oluşumunu arttırdığı saptanmıştır. Bor miktarının artışı ile borosiloksan bağ sayısının arttığı; ancak fazla bor eklenmesinin B-O-B ve B-OH bağ oluşumlarını arttırıp silika ağına borun birleşme miktarını azalttığı belirlenmiştir.

Soraru vd (2000), sol-jel yöntemiyle modifiye edilmiş silikon alkoksitler ($R:\text{Me, Et ve Vi}$) ve borik asit kullanarak reaksiyona ekstra su ilave etmeden hibrit alkil modifiyeli jeller $\text{RSiO/B}_2\text{O}_3$ elde etmişlerdir. Bu yöntem trigonal BO_3 (borat) birimlerinin Si-O-B bağlarıyla siloksan ağına birleştiği, homojen borosiloksan jellerin oluşumunu sağlamıştır. Borik asitin siloksan ağının oluşumunu arttırdığı ve çapraz bağlayıcı ajan olarak davrandığı saptanmıştır. Çözünen borik asit miktarının artışıyla jelleşme süresinin kısaldığı gözlenmiştir.

Irwin vd (1987), borik asit ve trialkil boratların silisyum alkoksitlerle, farklı katalizör ortamları ve farklı kompozisyonlardaki reaksiyonlarını çalışmışlardır. Jelleşme süresince, tüm örneklerde borosiloksan bağlarının az sayıda yer aldığı ve borun büyük bir kısmının borik asit şeklinde bulunduğu belirlenmiştir. Kurutulan jele ısı uygulanması sırasında borik asitin borosiloksan bağlarına katıldığı saptanmıştır. 1988'de ise Irwin vd metal alkoksitlerden $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ sisteminde jeller hazırlamışlardır. Oda sıcaklığında kurutulan jellerde borun silika ağına birleşimi ihmal edilirken ısı uygulaması, fazla suyun uzaklaşmasıyla borosiloksan bağının oluşumunu sağlamıştır. İlk bor birleşiminde tetrahedral bor çevresiyle terminal Si-O-B grupları oluşmuştur. Daha sonra ısı uygulaması borun simetrik trigonal Si-O-B birimlerine birleşmesine neden olmuştur. Borun, 450°C 'ye ulaşana kadar tamamen yapıya birleştiği belirlenmiştir.

Wang vd (2005), farklı organik kısımlar içeren silisyum alkoksitler ($(R\text{-Si(OEt)}_3, (R:\text{H, Me, Vi}))$ ile triizobütilborattan ($(\text{B(O-R)}_3, (R:\text{izobütilborat}))$) sol-jel yöntemiyle hibrit jeller elde etmişlerdir. Bu çalışmada bor atomlarının Si-O-B bağları ile siloksan ağında homojen dağıldığı belirlenmiştir. Bor alkoksitin uygun miktarının başlangıç malzemesine eklenmesi ile jelin termo-oksidasyon direncinin arttığı ve örneklerin ağırlık kaybının azaldığı saptanmıştır.

Gervais ve Babonneau (2001), sol-jel yöntemi ile organik kısım içeren silisyum alkoksit (Et-Si(OEt)_3) ve trietilborattan (B(OEt)_3) borosiloksan hibrit jeller elde etmişlerdir. Bu çalışmada borosiloksan köprülerinin, halkalı ya da kafes siloksan birimlerinin oluşumunu engellediği ve yüksek seramik verimi ($\sim 80\%$) sağladığı belirlenmiştir. Borosiloksanların piroliz sırasında önemli yapısal değişimler gözlenmiştir. Si-C ve Si-O bağlarının yeniden düzenlenmesiyle polisiloksan ağı silisyum oksikarbür ($\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$) birimlerine dönüşmüştür. B-C bağlarının yerini alan borosiloksan köprüleri ise bor oksikarbür ($\text{BC}_x\text{O}_{3-x}$) birimlerinin oluşumunu sağlamıştır. Sonuç olarak silisyum bor oksikarbür (SiBOC) camların $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ ve $\text{BC}_x\text{O}_{3-x}$ birimlerinin karışımıyla oluştuğu saptanmıştır.

Liebau vd (2004), 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrayinilsiklotetrasiloksan ve boran dimetil sülfürün ($BH_3.S(CH_3)_2$) hidroborasyon reaksiyonuyla silisyum bor oksikarbür (SiBOC) polimeri sentezlemişlerdir. Sentez sırasında çözücü olarak hegzan veya toluen kullanılmıştır. Hegzan kullanıldığında elde edilen polimerin çöktüğü, toluen kullanıldığında ise polimerin çözüldüğü gözlenmiştir. Hegzan kullanımının ürünün saf olarak eldesi için daha uygun olduğu saptanmıştır. Bu çalışmada polimer yapının seramiğe dönüşümü inert atmosferde $1100^\circ C$ 'de siyah ürün eldesi ile gerçekleşmiştir. Elde edilen seramiklerin $1200^\circ C$ 'ye kadar kararlı amorf SiBOC seramikler olduğu belirlenmiştir. $1300^\circ C$ 'ye ulaşıldığında SiBOC matriksin bozulmasıyla β -SiC kristal fazın oluştuğu saptanmıştır. $1500^\circ C$ 'ye ulaşıldığında ise bu sıcaklıkta bile kristal silika fazın (SiO_2 , kristobalit) oluşmadığı görülmüştür. Kristobalit oluşumundan kaçınılması gerekir. Çünkü ısıtma ve soğutma sırasında kristobalitin faz geçişlerinden dolayı, malzemenin oksidasyon direnci veya mekanik kuvvetini bozucu matris veya yüzey kırılmaları meydana gelebilir.

Schiavon vd (2008), 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrasiklotetrasiloksan (D_4H) oligomeri ile borik asitin hidrojen açığa çıkaran reaksiyonu, viniltrioksasilan ile borik asitin sol-jel reaksiyonu ve ardından ürün ile D_4H 'ın hidrosilasyon reaksiyonu şeklindeki reaksiyon dizisi ile poliorganoborosiloksanlar sentezlemişlerdir. Poliorganoborosiloksanların $1000^\circ C$ 'de pirolizi ile siyah renkli amorf silisyum bor oksikarbür (SiBOC) malzemeler (camlar) elde etmişlerdir.

Devapal vd (2010) katalizör olarak hidroklorik asit kullanıldığı ve kullanılmadığı durumda, feniltrimetoksasilan (PTMOS) ve feniltrioksasilan (PTEOS)'in diglyme (bis(2-methoxyethyl)ether)'de borik asitle kondenzasyon reaksiyonu ile borosiloksan oligomerlerini elde etmişlerdir. Hidroklorik asitin katalizör olarak kullanıldığı örneklerde sıcaklığa bağlı ağırlık kaybının daha az olduğu gözlenmiştir.

Siqueira vd (2007) borik asit varlığında ve yokluğunda metiltrioksasilanın hidroliz-kondenzasyon reaksiyonları ile polimer jelleri hazırlamışlardır. Borik asitin alkoksasilanlarla reaksiyonunda, borik asitin alkoksasilanlarda düşük çözünürlük özelliğine sahip olduğu ancak reaksiyon sırasında oluşan alkolün borik asitin çözünürlüğünü arttırmaya yardımcı olduğu sonucuna varmışlardır.

Tsvetkova vd (2006) tetraetoksasilan ve borik asit (veya trimetil borat) kullanarak borosilikat sollar sentezlemişlerdir. Borosilikat sollere organik oligomerlerin tanımlanmasının jelleşme kinetiğini değiştirdiği, hazırlanan nanokompozitlerin yapısı ve kompozisyonunu etkilediğini kanıtlamışlardır. Ultrasonik uygulamanın, borosilikat solların jelleşme kinetiği, sol-jel sisteminin karakteristiği ve borosilikat kompozitlerin kompozisyonu ve yapısı üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir. Fraktal şeklinde toplanmış nanokompozit oluşumunun ultrasonik uygulamanın etkisiyle artırıldığı belirlenmiştir.

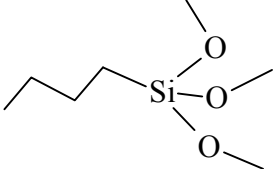
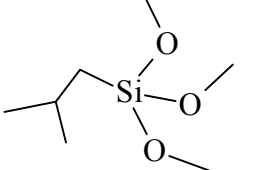
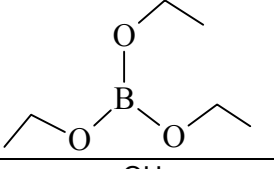
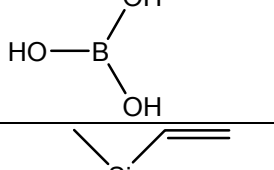
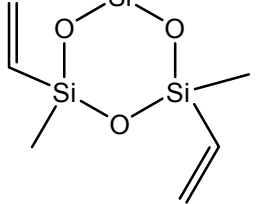
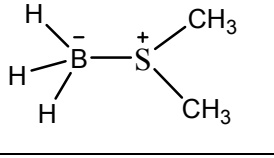

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Çalışmada kullanılan kimyasal malzemelerin adları, kimyasal yapıları, saflık %'leri ve temin edilen firma Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal malzemeler

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Saflığı	Firma
n-bütiltrimetoksisilan (n- BTMS)		%97	ABCR
i-bütiltrimetoksisilan (i- BTMS)		%97	A.AESAR
Trietilborat (TEB)		%99	MERCK
Borik asit		%99,5	MERCK
1,3,5-trivinil-1,3,5- trimetilsiklo-tri siloksan		%95	ABCR
Boran-dimetil sulfür		%94	A.AESAR
n-hegzan		%99	MERCK
Hidroklorik asit	HCl	%37	MERCK
Amonyum hidroksit	NH4OH		MERCK

Çalışmada kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları ile birlikte Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Cihazın Markası	Kullanım Amacı
Terazi	Chyo JL-200	Tartım işlemlerinde kullanıldı.
Magnetik Karıştırıcı	Heidolph MR Hei-Standard	Karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Etüv	Memmert	Elde edilen jellerin kurutulmasında kullanıldı.
Ultrasonik Banyo	Bandelin Sonorex RK 106 S	Ses dalgalarının jelleşme süresine etkisini belirlemede kullanıldı
Mikrodalga fırın	Electron Microscopy Sciences	Mikrodalga ışınlarının jelleşme süresine etkisini belirlemede kullanıldı.
Vakum Etüvü	Nüve EV 018	Sentezlenen poliorganoborosiloksan katı partiküllerin kurutulmasında
FTIR spektrometresi	Bruker Tensor 27	Xerojellerden farklı sıcaklıklarda seramik tozlarına doğru gerçekleşen yapısal değişimin takip edilmesinde kullanıldı.
XRD X-ışını kırınım cihazı	PANalytical X’Pert Pro MPD CuK α , 2 θ =15-95°, tarama hızı=0.03366°/s	Farklı sıcaklıklardaki seramik tozların kristal yapıda olup olmadıklarını belirlemede kullanıldı.
TGA Termogravimetrik analiz cihazı	TA Instruments TGA Q500	Xerojellerin sıcaklığa bağlı olarak kütle değişiminin belirlenmesinde kullanıldı.
Tüp fırını	Lenton Furnaces	Xerojellerin farklı sıcaklıklarda pirolizini gerçekleştirmek ve seramik elde etmek için kullanıldı.

3.2. Metot

3.2.1. Sol-jel yöntemiyle silisyum bor oksikarbür (SiBOC) polimer jellerin sentezi

SiBOC polimer jeller, n-butiltrimetoksisilan (n-BTMS) ve i-butil trimetoksisilan (i-BTMS) ile bor kaynağı olarak borik asit (H₃BO₃) ve trietilborat (TEB) kullanılarak sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Silanlar ve bor kaynakları farklı B/Si mol oranlarında kullanılmıştır. Jelleşme süresine; kullanılan farklı silan ve bor kaynaklarının, farklı mol oranlarının, gliserin ilavesinin, ultrasonik ve mikrodalga uygulamalarının ve pH’ın etkisi incelenmiştir. TEB hava atmosferinde kararsız olduğundan, TEB kullanılan polimerlerin sentezi azot atmosferi altında schlenk düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.1. n-butyltrimetoksisilan (n-BTMS) ve borik asit (H₃BO₃) kullanılarak SiBOC polimer jellerin sentezi

H₃BO₃/ n-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında jel eldesi için 13,37 g (0,075 mol) n-BTMS üzerine 0,463 g (0,0075 mol) H₃BO₃ ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında geri soğutucu altında borik asit çözünene kadar karıştırıldı. Elde edilen berrak çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu. B/Si: 0,2 ve B/Si:0,3 mol oranındaki SiBOC polimer jellerin sentezi de aynı prosedür uygulanarak gerçekleştirildi.

a) Gliserin (C₃H₈O₃) ilavesi

B/Si: 0,1 mol oranında jel eldesi için 13,37 g (0,075 mol) n-BTMS ve 0,463 g (0,0075 mol) H₃BO₃ kullanıldı. Gliserin, C₃H₈O₃/H₃BO₃ (G/B): 3 mol oranında yani 2,072 g (0,0225 mol) kullanıldı. Öncelikle n-BTMS, balona alınarak asetonda çözüldü ve 0°C'ye soğutuldu. Ardından gliserin ve borik asit asetonda çözülerek balona ilave edildi. Balondaki karışım geri soğutucu altında 70°C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen berrak çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

b) Gliserin ilavesi ve ultrasonik uygulama

B/Si: 0,1 mol oranında jel eldesi için 13,37 g (0,075 mol) n-BTMS ve 0,463 g (0,0075 mol) H₃BO₃ kullanıldı. Gliserin, C₃H₈O₃/H₃BO₃ (G/B): 3 mol oranında yani 2,072 g (0,0225 mol) kullanıldı. Öncelikle n-BTMS, balona alınarak asetonda çözüldü ve 0°C'ye soğutuldu. Ardından gliserin ve borik asit asetonda çözülerek balona ilave edildi. Balondaki karışım geri soğutucu altında 70°C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen berrak çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alındı. Ultrasonik banyoda 20 dak bekletildikten sonra oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

3.2.1.2. i-butyltrimetoksisilan (i-BTMS) ve borik asit (H₃BO₃) kullanılarak SiBOC polimer jellerin sentezi

H₃BO₃/ i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında jel eldesi için 13,37 g (0,075 mol) i-BTMS üzerine 0,463 g (0,0075 mol) H₃BO₃ ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında geri soğutucu altında borik asit çözünene kadar karıştırıldı. Elde edilen berrak çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu. B/Si: 0,2 ve B/Si:0,3 mol oranındaki SiBOC polimer jellerin sentezi de aynı prosedür uygulanarak gerçekleştirildi.

a) Gliserin (C₃H₈O₃) ilavesi

B/Si: 0,1 mol oranında jel eldesi için 13,37 g (0,075 mol) i-BTMS ve 0,463 g (0,0075 mol) H₃BO₃ kullanıldı. Gliserin, C₃H₈O₃/H₃BO₃ (G/B): 3 mol oranında yani 2,072 g (0,0225 mol) kullanıldı. Öncelikle i-BTMS, balona alınarak asetonda çözüldü ve 0°C'ye soğutuldu. Ardından gliserin ve borik asit asetonda çözülerek balona ilave edildi. Balondaki karışım geri soğutucu altında 70°C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen berrak çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

b) Gliserin ilavesi ve ultrasonik uygulama

B/Si: 0,1 mol oranında jel eldesi için 13,37 g (0,075 mol) i-BTMS ve 0,463 g (0,0075 mol) H₃BO₃ kullanıldı. Gliserin, C₃H₈O₃/H₃BO₃ (G/B): 3 mol oranında yani 2,072 g (0,0225 mol) kullanıldı. Öncelikle i-BTMS, balona alınarak asetonda çözüldü ve 0°C'ye soğutuldu. Ardından gliserin ve borik asit asetonda çözülerek balona ilave edildi. Balondaki karışım geri soğutucu altında 70°C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen berrak çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alındı. Ultrasonik banyoda 20 dak bekletildikten sonra oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

3.2.1.3. n-butiltrimetoksisilan (n-BTMS) ve trietilborat (TEB) kullanılarak SiBOC polimer jellerin sentezi

B/Si: 0,1 mol oranında jel eldesi için 3,566 g (0,02 mol) n-BTMS ve 0,292 g (0,002 mol) TEB kullanıldı. n-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) kullanıldı. Öncelikle n-BTMS, schlenk balonuna alınarak asidik su ile 15 dak hidroliz edildi. Ardından çözelti 0°C'ye soğutuldu ve üzerine TEB ilave edilerek 15 dak karıştırıldı. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu. B/Si: 0,2 ve B/Si:0,3 mol oranındaki SiBOC polimer jellerin sentezi de aynı prosedür uygulanarak gerçekleştirildi.

a) Ultrasonik uygulama

B/Si: 0,1 mol oranında jel eldesi için 3,566 g (0,02 mol) n-BTMS ve 0,292 g (0,002 mol) TEB kullanıldı. n-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) kullanıldı. Öncelikle n-BTMS, schlenk balonuna alınarak asidik su ile 15 dak hidroliz edildi. Ardından çözelti 0°C'ye soğutuldu ve üzerine TEB ilave edilerek 15 dak karıştırıldı. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alındı. Ultrasonik banyoda 20 dak bekletildikten sonra oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin

tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C’de 10 gün kurutuldu.

b) Mikrodalga uygulaması

B/Si: 0,1 mol oranında jel eldesi için 3,566 g (0,02 mol) n-BTMS ve 0,292 g (0,002 mol) TEB kullanıldı. n-BTMS’nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) kullanıldı. Öncelikle n-BTMS, schlenk balonuna alınarak asidik su ile 15 dak hidroliz edildi. Ardından çözelti 0°C’ye soğutuldu ve üzerine TEB ilave edilerek 15 dak karıştırıldı. Çözelti (sol) 15 mL’lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alındı. Mikrodalga fırında 85 W’ta 30°C’de 20 dak bekletildikten sonra oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanincaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C’de 10 gün kurutuldu.

3.2.1.4. i-butiltrimetoksisilan (i-BTMS) ve trietilborat (TEB) kullanılarak SiBOC polimer jellerin sentezi

B/Si: 0,1 mol oranında jel eldesi için 3,566 g (0,02 mol) i-BTMS ve 0,292 g (0,002 mol) TEB kullanıldı. i-BTMS’nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) kullanıldı. Öncelikle i-BTMS, schlenk balonuna alınarak asidik su ile 15 dak hidroliz edildi. Ardından çözelti 0°C’ye soğutuldu ve üzerine TEB ilave edilerek 15 dak karıştırıldı. Çözelti (sol) 15 mL’lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanincaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C’de 10 gün kurutuldu. B/Si: 0,2 ve B/Si:0,3 mol oranındaki SiBOC polimer jellerin sentezi de aynı prosedür uygulanarak gerçekleştirildi.

a) Ultrasonik uygulama

B/Si: 0,1 mol oranında jel eldesi için 3,566 g (0,02 mol) i-BTMS ve 0,292 g (0,002 mol) TEB kullanıldı. i-BTMS’nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) kullanıldı. Öncelikle i-BTMS, schlenk balonuna alınarak asidik su ile 15 dak hidroliz edildi. Ardından çözelti 0°C’ye soğutuldu ve üzerine TEB ilave edilerek 15 dak karıştırıldı. Çözelti (sol) 15 mL’lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alındı. Ultrasonik banyoda 20 dak bekletildikten sonra oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanincaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C’de 10 gün kurutuldu.

b) Mikrodalga uygulaması

B/Si: 0,1 mol oranında jel eldesi için 3,566 g (0,02 mol) i-BTMS ve 0,292 g (0,002 mol) TEB kullanıldı. i-BTMS’nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) kullanıldı. Öncelikle i-BTMS, schlenk balonuna alınarak asidik su ile 15 dak hidroliz edildi. Ardından çözelti 0°C’ye soğutuldu ve üzerine TEB ilave edilerek 15 dak karıştırıldı. Çözelti (sol) 15 mL’lik

polietilen (PE) şeffaf tüpe alındı. Mikrodalga fırında 85 W'ta 30°C'de 20 dak bekletildikten sonra oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

3.2.1.5. n-butiltrimetoksisilan (n-BTMS) ve H₂O (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak silisyum oksikarbür (SiOC) polimer jellerin sentezi

n-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) ve 3,566 g (0,02 mol) n-BTMS kullanıldı. n-BTMS, balona alınarak asidik su ile 70°C'de 15 dak hidroliz edildi. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

a) Ultrasonik uygulama

n-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) ve 3,566 g (0,02 mol) n-BTMS kullanıldı. n-BTMS, balona alınarak asidik su ile 70°C'de 15 dak hidroliz edildi. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alındı. Ultrasonik banyoda 20 dak bekletildikten sonra oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

b) Mikrodalga uygulaması

n-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) ve 3,566 g (0,02 mol) n-BTMS kullanıldı. n-BTMS, balona alınarak asidik su ile 70°C'de 15 dak hidroliz edildi. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alındı. Mikrodalga fırında 85 W'ta 30°C'de 20 dak bekletildikten sonra oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

3.2.1.6. n-butiltrimetoksisilan (n-BTMS) ve H₂O (pH:2, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak SiOC polimer jellerin sentezi

n-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:2, HCl ile asitlendirilmiş) ve 3,566 g (0,02 mol) n-BTMS kullanıldı. n-BTMS, balona alınarak asidik su ile 70°C'de 15 dak hidroliz edildi. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanıncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

3.2.1.7. n-butiltrimetoksisilan (n-BTMS) ve H₂O (pH:3, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak SiOC polimer jellerin sentezi

n-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:3, HCl ile asitlendirilmiş) ve 3,566 g (0,02 mol) n-BTMS kullanıldı. n-BTMS, balona alınarak asidik su ile 70°C'de 15 dak hidroliz edildi. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanuncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

3.2.1.8. i-butiltrimetoksisilan (i-BTMS) ve H₂O (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak SiOC polimer jellerin sentezi

i-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) ve 3,566 g (0,02 mol) i-BTMS kullanıldı. i-BTMS, balona alınarak asidik su ile 70°C'de 15 dak hidroliz edildi. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanuncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

a) Ultrasonik uygulama

i-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) ve 3,566 g (0,02 mol) i-BTMS kullanıldı. i-BTMS, balona alınarak asidik su ile 70°C'de 15 dak hidroliz edildi. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alındı. Ultrasonik banyoda 20 dak bekletildikten sonra oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanuncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

b) Mikrodalga uygulaması

i-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:1, HCl ile asitlendirilmiş) ve 3,566 g (0,02 mol) i-BTMS kullanıldı. i-BTMS, balona alınarak asidik su ile 70°C'de 15 dak hidroliz edildi. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alındı. Mikrodalga fırında 85 W'ta 30°C'de 20 dak bekletildikten sonra oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanuncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

3.2.1.9. i-butiltrimetoksisilan (i-BTMS) ve H₂O (pH:2, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak SiOC polimer jellerin sentezi

i-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:2, HCl ile asitlendirilmiş) ve 3,566 g (0,02 mol) i-BTMS kullanıldı. i-BTMS, balona alınarak asidik su ile 70°C'de 15 dak hidroliz edildi. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanuncaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

3.2.1.10. i-butiltrimetoksisilan (i-BTMS) ve H₂O (pH:3, HCl ile asitlendirilmiş) kullanılarak SiOC polimer jellerin sentezi

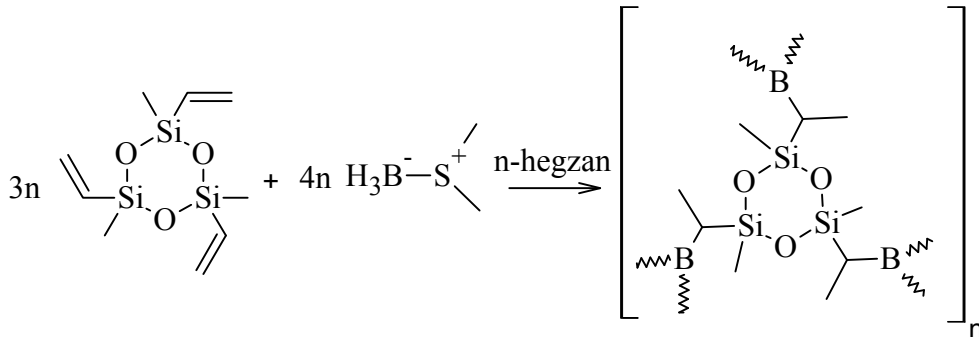
i-BTMS'nin hidrolizi için, H₂O/Si:1,5 mol oranında 0,54 g (0,03 mol) asidik su (pH:3, HCl ile asitlendirilmiş) ve 3,566 g (0,02 mol) i-BTMS kullanıldı. i-BTMS, balona alınarak asidik su ile 70°C'de 15 dak hidroliz edildi. Çözelti (sol) 15 mL'lik polietilen (PE) şeffaf tüpe alınarak, oda sıcaklığında ağzı açık olarak jelleşme tamamlanincaya kadar bekletildi. Jelleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı tüp ters çevrilerek kontrol edildi. Oluşan jel, etüvde 60°C'de 10 gün kurutuldu.

3.2.2. Hidroborasyon reaksiyonuyla silisyum bor oksikarbür (SiBOC) polimerlerin (poliorganoborosiloksanlar) sentezi

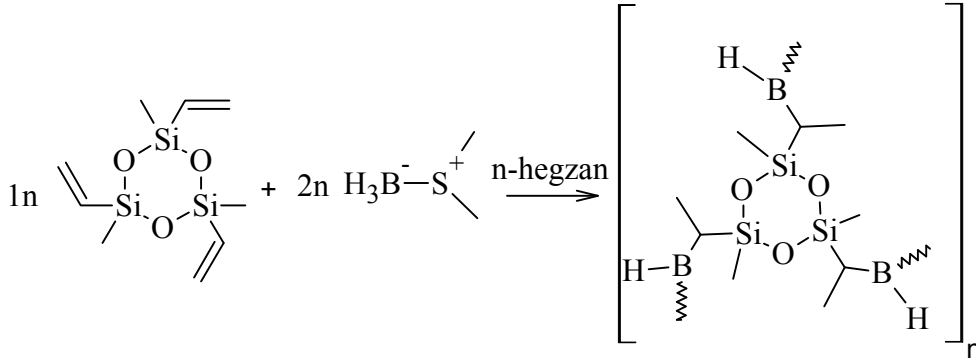
SiBOC polimerlerin (poliorganoborosiloksanlar), 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilsiklotrisiloksan ve bor kaynağı olarak boran dimetilsülfür (BH₃.S(CH₃)₂) kullanılarak hidroborasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Siloksan ve bor kaynağı şekil 3.1, 3.2 ve 3.3 deki gibi farklı B/Si mol oranlarında kullanılmıştır. 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilsiklotrisiloksan ve BH₃.S(CH₃)₂ hava atmosferinde kararsız olduklarından hidroborasyon reaksiyonları, azot atmosferi altında schlenk düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.1. 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilsiklotrisiloksan ve boran dimetilsülfür (BH₃.S(CH₃)₂) kullanılarak poliorganoborosiloksan sentezi

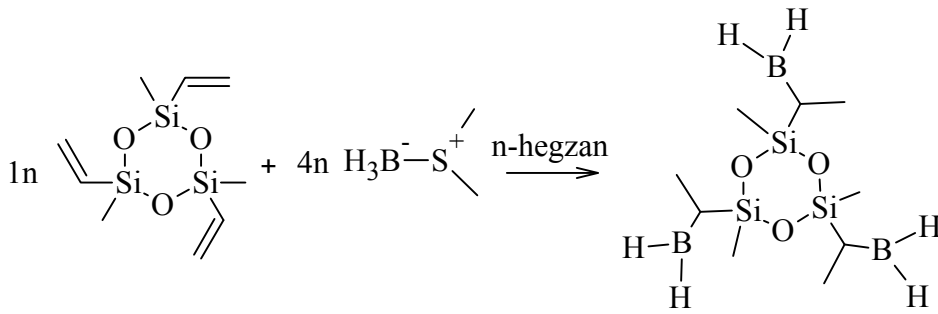
1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilsiklotrisiloksan / (BH₃.S(CH₃)₂) (Siloksan/Bor) = 3:4 mol oranında poliorganoborosiloksan sentezi için, 2,417 g (0,00935 mol) siloksan ve 0,949 g (0,01247 mol) BH₃.S(CH₃)₂ kullanıldı. Öncelikle 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilsiklotrisiloksan, schlenk balonuna alınarak 10 mL (6,59 g, 0,07647 mol) hegzanda çözüldü. Ardından çözelti 0°C'ye soğutuldu ve 30 dak karıştırıldı. BH₃.S(CH₃)₂, 10 mL (6,59 g, 0,07647 mol) hegzanda çözüldü ve damla damla balona ilave edildi. Çözelti 20 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra azalan basınç altında 40°C'de çözücü buharlaştırıldı. Elde edilen beyaz katı, oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu. Siloksan/Bor = 1:2 ve Siloksan/Bor = 1:4 mol oranında poliorganoborosiloksanların sentezi de aynı prosedür uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Siloksan/Bor = 3:4 mol oranında poliorganoborosiloksan sentez reaksiyonu



Şekil 3.2. Siloksan/Bor = 1:2 mol oranında poliorganoborosiloksan sentez reaksiyonu



Şekil 3.3. Siloksan/Bor = 1:4 mol oranında poliorganoborosiloksan sentez reaksiyonu

3.2.3. Sol-jel Geçiş (jelleşme) Süresinin Belirlenmesi

Jelleşme süresi (t_{jel}), hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları başladıktan sonra jel noktasına ulaşıncaya kadar geçen zamandır. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen silisyum bor oksikarbür (SiBOC) polimer jellerin jelleşme süreleri, solün tüpe alınması ile başlamış ve jel noktasının belirlenmesi ile sona ermiştir. Sol-jel geçiş noktası (jel noktası), solün bulunduğu polietilen tüp ters çevrilerek belirlenmiştir. Jel noktasına ulaşmadan önce koloidal çözelti kaptan dökülürken jel noktasında kap ters çevrildiğinde ani viskozite artışından dolayı hiç sıvı akışı olmamıştır.

3.2.4. Xerojellerin ve poliorganoborosiloksanların pirolizi ile seramik eldesi

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen SiBOC polimer jellere ve hidroborasyon reaksiyonuyla sentezlenen SiBOC polimerlere (poliorganoborosiloksanlar), kurutmanın ardından piroliz uygulandı.

Piroliz yöntemi, iki farklı yöntemle elde edilen tozların SiBOC seramiklerine dönüşümünü sağladı. Tüp fırınında sürekli azot akışı altında alumina ve seramik krozeler kullanılarak uygulanan pirolizler için ısı döngüsü şu şekilde takip edildi:

- i) 5°C/dak artışla piroliz sıcaklığına ulaşıldı.
- ii) 1 saat uygun piroliz sıcaklığında tutuldu.

iii) Oda sıcaklığına düşürüldü.

Tüm polimer tozlar için aynı piroliz ısı döngüsü kullanıldı. Seramik krezeler çok yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmadığı için 1000°C ve altındaki sıcaklıklar için seramik krezeler, daha yüksek sıcaklıklar için alumina krezeler kullanıldı. Polimer tozlara uygulanan piroliz sıcaklıkları çizelge 3.3 ve 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Seramik eldesi için xerojellere uygulanan piroliz sıcaklıkları

Deney:	Piroliz sıcaklığı (°C)	Deney:	Piroliz sıcaklığı (°C)
H₃BO₃/ n-BTMS (B/Si): 0,1	400	TEB/ n-BTMS (B/Si): 0,1 (H₂O/Si):1,5	400
	500		500
	600		600
	1200		1200
	1400		1400
H₃BO₃/ i-BTMS (B/Si): 0,1	400	TEB/ i-BTMS (B/Si): 0,1 (H₂O/Si):1,5	400
	500		500
	600		600
	1200		1200
	1400		1400

Çizelge 3.4. Poliorganoborosiloksan sentezi için kullanılan kimyasalların mol oranları ve elde edilen preseramik tozlara uygulanan piroliz sıcaklıkları

Mol oranı (Siloksan: boran)	Piroliz sıcaklığı (°C)
3:4	700
	1200
	1400
1:2	
1:4	

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. SiBOC polimer jellerin sol-jel geçiş (jelleşme) süreleri

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen silisyum bor oksikarbür (SiBOC) polimer jellerin belirlenen jelleşme süreleri Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.

n-BTMS ve i-BTMS ile farklı mol oranlarında H_3BO_3 kullanıldığında elde edilen SiBOC polimer jellerin jelleşme süreleri Çizelge 4.1 (Tablo A)’de verilmiştir. Mol oranlarının yanı sıra reaksiyona gliserin ilavesi ve ultrasonik uygulama sonucu belirlenen jelleşme süreleri de aynı tabloda yer almaktadır.

Çizelge 4.1. SiBOC polimer jel sentezi için kullanılan kimyasalların mol oranları ve solların belirlenen jelleşme süreleri

Deney no: (A)	n-BTMS (mol)	i-BTMS	H_3BO_3	Gliserin	Ultrasonik uygulama	Jelleşme süresi (t_{jel}) (gün)
1	1	-	0,1	0,3	+	25
2	1	-	0,1	0,3	-	36
3	1	-	0,1	-	-	49
4	1	-	0,2	-	-	30
5	1	-	0,3	-	-	24
6	-	1	0,1	0,3	+	41
7	-	1	0,1	0,3	-	49
8	-	1	0,1	-	-	57
9	-	1	0,2	-	-	40
10	-	1	0,3	-	-	35

Tablo A’da verilen jelleşme sürelerine baktığımızda, her iki silan kullanıldığında da reaksiyonda borik asitin oranı arttıkça jelleşme sürelerinin kısaldığı görülmüştür. Silan ve borik asit oranının sabit tutulup gliserin ilavesi yapıldığı durumlarda ise jelleşme sürelerinin yine kısaldığı gözlenmiştir. Ultrasonik uygulamanın etkisini gözlemlemek için silan, borik asit ve gliserin oranının sabit tutulduğu örneklerde ultrasonik uygulama yapılmıştır. Bu örneklerde de jelleşme sürelerinin kısaldığı gözlemlenmiştir. Kullanılan silanların jelleşme sürelerine etkisi incelendiğinde, n-BTMS kullanılan örneklerde jelleşme sürelerinin daha kısa olduğu gözlenmiştir.

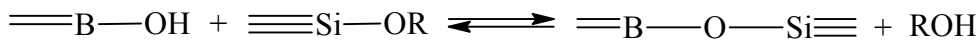
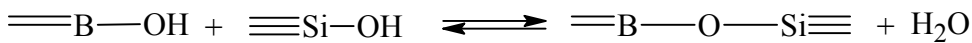
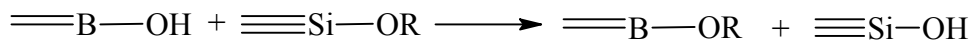
n-BTMS ve i-BTMS ile farklı mol oranlarında TEB kullanıldığında elde edilen SiBOC polimer jellerin jelleşme süreleri Çizelge 4.2 (Tablo B)’de verilmiştir. Mol oranlarının yanı sıra ultrasonik ve mikrodalga uygulaması sonucu belirlenen jelleşme süreleri de aynı tabloda yer almaktadır.

Çizelge 4.2. SiBOC polimer jel sentezi için kullanılan kimyasalların mol oranları ve sollarin belirlenen jelleşme süreleri

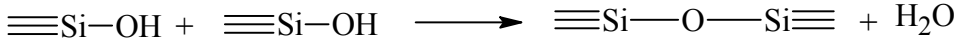
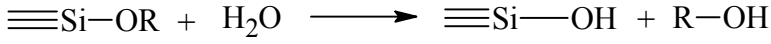
Deney no: (B)	n-BTMS	i-BTMS	TEB	H ₂ O (pH:1)	Ultrasonik uygulama	Mikrodalga uygulaması	Jelleşme süresi (gün)
1	1	-	0,1	1,5	+	-	12
2	1	-	0,1	1,5	-	+	11
3	1	-	0,1	1,5	-	-	13
4	1	-	0,2	1,5	-	-	10
5	1	-	0,3	1,5	-	-	10
6	-	1	0,1	1,5	+	-	12
7	-	1	0,1	1,5	-	+	10
8	-	1	0,1	1,5	-	-	14
9	-	1	0,2	1,5	-	-	11
10	-	1	0,3	1,5	-	-	10

Tablo B’de verilen jelleşme sürelerine baktığımızda, her iki silan kullanıldığında da reaksiyonda trietilborat oranı arttıkça jelleşme sürelerinin aynı kaldığı ya da kısaldığı görülmüştür. Silan ve trietilborat oranlarının sabit tutulduğu ve ayrı ayrı ultrasonik uygulama ve mikrodalga uygulamasının yapıldığı durumlarda ise jelleşme sürelerinin yine kısaldığı gözlemlenmiştir. Kullanılan silanların jelleşme sürelerine etkisi incelendiğinde, n-BTMS kullanılan örneklerde jelleşme sürelerinin daha kısa olduğu gözlenmiştir.

Bor bileşiklerinin jelleşme sürelerine etkileri incelendiğinde, trietilboratın kullanıldığı sollarin borik asit kullanılanlara göre daha kısa sürede jelleştiği gözlenmiştir. Trietilborat ve borik asitten elde edilen jellerin borosiloksan bağ sayısı bakımından karşılaştırılabilmesi için iki durumun incelenmesi gerekir. Birincisi, iki reaksiyonda da toplam suyun varlığı; ikincisi trietilborat jelinde HCl’in varlığıdır. Borik asit (B-OH) kullanıldığında bağlanan suyun miktarı, 1 mol bora karşı 1,5 mol su, trietilborat kullanıldığında 0,1 mol bora karşı 1,5 mol su şeklindedir. B/Si:0,1 mol oranında borik asit kullanıldığında su miktarı 0,15 moldür. Borosiloksanlar kararsızdır ve borik asit kullanıldığında borosiloksanların hidroliz oranı daha düşük olduğundan borosiloksan bağlarının yapıda alıkonması trietil borata göre daha kolay olacaktır. HCl’in etkisi incelendiğinde ise, borosiloksan bağlarının su ile ayrılmasının asit veya baz katalizörlüğünde gerçekleştiği bilindiğinden reaksiyonda asitin varlığı borosiloksan bağlarının hidrolizini arttıracaktır. Bu durumda da borik asit kullanıldığında hidroliz oranı daha düşük olduğundan borosiloksan bağlarının yapıda alıkonmasının trietil borata göre daha kolay olması beklenmektedir. Dolayısıyla borik asit kullanıldığında sollarin daha kısa sürede jelleşmesi beklenir. Borosilikat sistemlerde gerçekleşebilecek reaksiyonlar:



Reaksiyon karışımında ilk aşamada su yoksa Si-OR'ın hidroliz tepkimesi gerçekleşmez. Si-OR kısımları şu şekilde hidroliz ve kondanse olur:



n-BTMS ve i-BTMS ile farklı pH'larda H₂O kullanıldığında elde edilen SiOC polimer jellerin jelleşme süreleri Çizelge 4.3.(Tablo C)'de verilmiştir. pH değerlerinin yanı sıra ultrasonik ve mikrodalga uygulaması sonucu belirlenen jelleşme süreleri de aynı tabloda yer almaktadır.

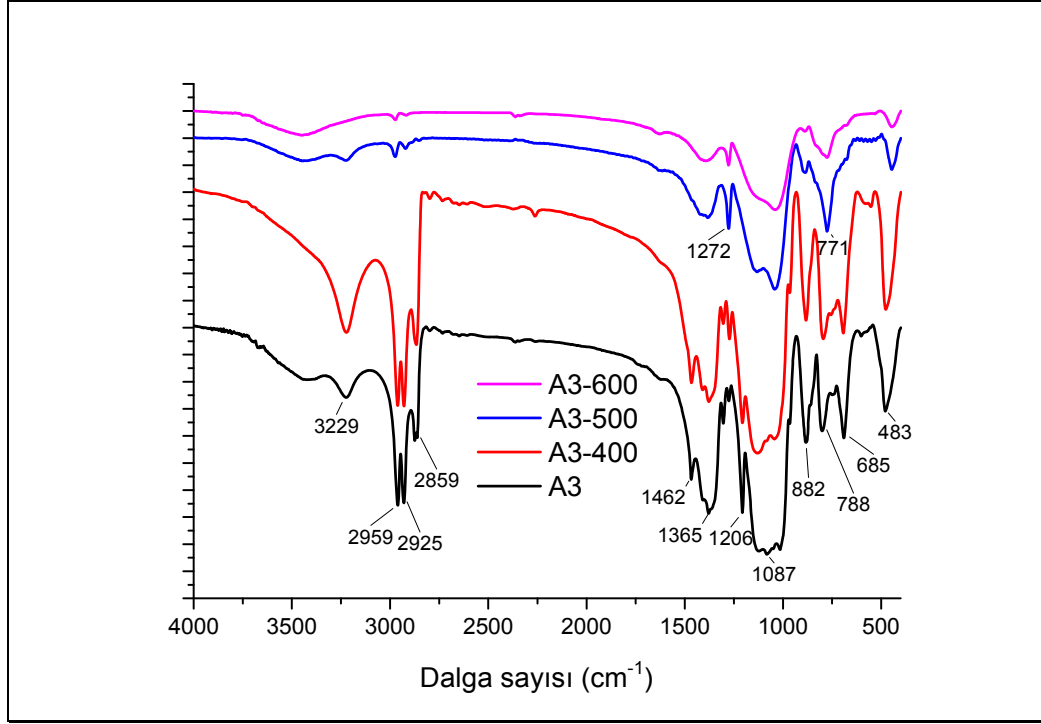
Çizelge 4.3. SiOC polimer jel sentezi için kullanılan kimyasalların mol oranları ve solların belirlenen jelleşme süreleri

Deney no: (C)	n-BTMS	i-BTMS	H ₂ O (pH:1)	H ₂ O (pH:2)	H ₂ O (pH:3)	Ultrasonik uygulama	Mikrodalga uygulaması	Jelleşme süresi (gün)
1	1	-	1,5	-	-	+	-	47
2	1	-	1,5	-	-	-	+	24
3	1	-	1,5	-	-	-	-	132
4	1	-	-	1,5	-	-	-	140
5	1	-	-	-	1,5	-	-	142
6	-	1	1,5	-	-	+	-	62
7	-	1	1,5	-	-	-	+	35
8	-	1	1,5	-	-	-	-	173
9	-	1	-	1,5	-	-	-	185
10	-	1	-	-	1,5	-	-	191

Tablo C'de verilen jelleşme sürelerine baktığımızda, her iki silan kullanıldığında da reaksiyonda suyun pH değeri azaldıkça jelleşme sürelerinin kısaldığı görülmüştür. Silan ve H₂O (pH:1) oranının sabit tutulduğu ve ayrı ayrı ultrasonik uygulama ve mikrodalga uygulamasının yapıldığı durumlarda ise jelleşme sürelerinin yine kısaldığı gözlemlenmiştir. Kullanılan silanların jelleşme sürelerine etkisi incelendiğinde, n-BTMS kullanılan örneklerde jelleşme sürelerinin daha kısa olduğu gözlenmiştir.

4.2. FTIR Analizi

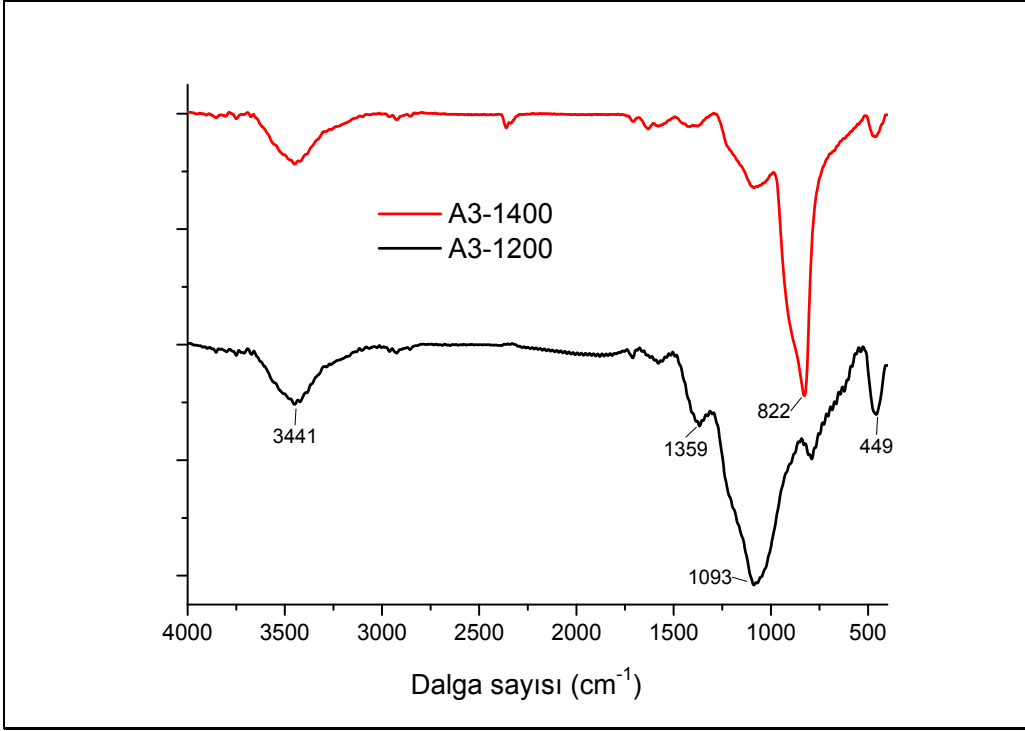
Sol-jel yöntemiyle sentezlenen SiBOC polimer jellerin ve hidroborasyon reaksiyonuyla sentezlenen SiBOC polimerlerin (poliorganoborosiloksanlar) kurutma işleminin ardından FTIR spektrumları alındı. Polimer yapıdan seramik ürüne doğru gerçekleşen yapısal değişimi gözlemlmek için kurutulduktan sonra farklı sıcaklıklarda piroliz uygulanan örneklerin de spektrumları alındı. Spektrumlardaki örnekler tablo A, B'den yararlanarak A3, A8, B3, B8 ve 3:4 şeklinde isimlendirildi. Bu örneklere uygulanan piroliz sıcaklıkları da örneğin yanında belirtildi.



Şekil 4.1. $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{n-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) ve $400\text{-}500\text{-}600^\circ\text{C}$ 'de piroliz uygulanan örneklerin FTIR spektrumu

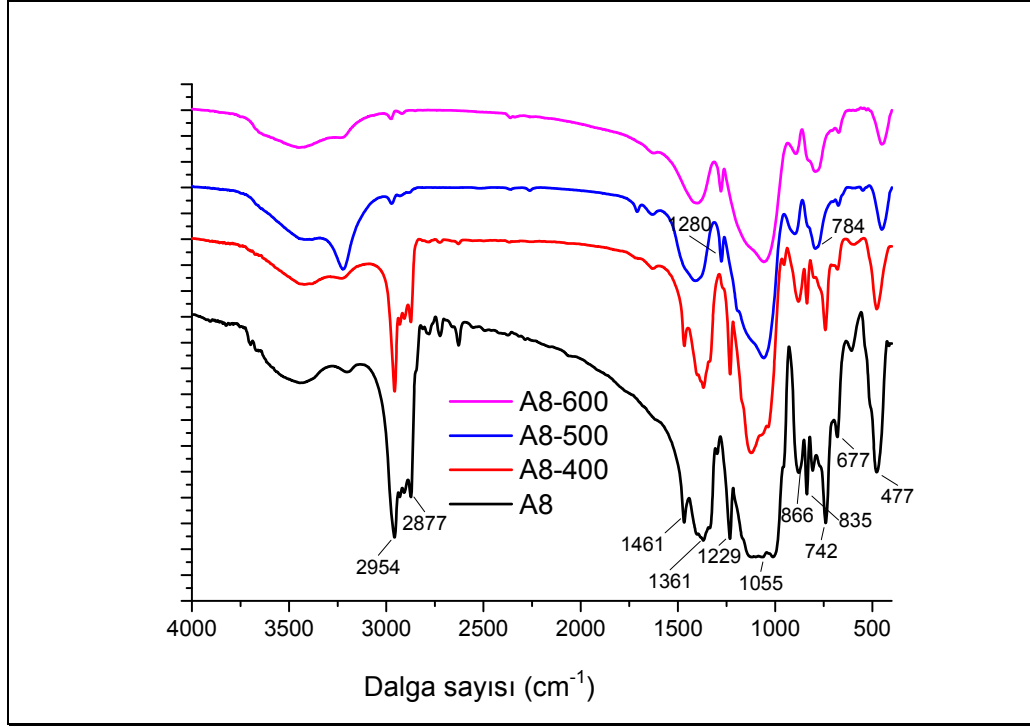
A3 ve A3-400 örneklerinin FTIR spektrumunda görülen 3229 cm^{-1} 'deki pik O-H bağına aittir ve yapıda bağlanmadan kalan B-OH gruplarından kaynaklanabilir. A3 ve A3-400 örneklerinde 2959 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 2859 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerilme bandını ve 1462 cm^{-1} 'deki pik C-H eğilme bandını göstermektedir. Bu örneklerdeki 1365 cm^{-1} 'deki pik B-O gerilme bandını, 1087 cm^{-1} ve 483 cm^{-1} 'deki pikler Si-O gerilme bandlarını göstermektedir. 1206 cm^{-1} ve 788 cm^{-1} 'deki pikler Si-CH₃, 685 cm^{-1} ve 882 cm^{-1} 'deki pikler Si-O-B gerilme bandlarını göstermektedir.

A3-500 ve A3-600 örneklerine ait spektrumlarında, O-H, C-H ve Si-O-B bağlarına ait pikler kaybolmuştur; Si-O bağına ait pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. 771 cm^{-1} ve 1272 cm^{-1} 'deki Si-C bağına ait piklerin şiddetinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4.2. $H_3BO_3/n-BTMS$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) $1200-1400^\circ C$ 'de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin FTIR spektrumu

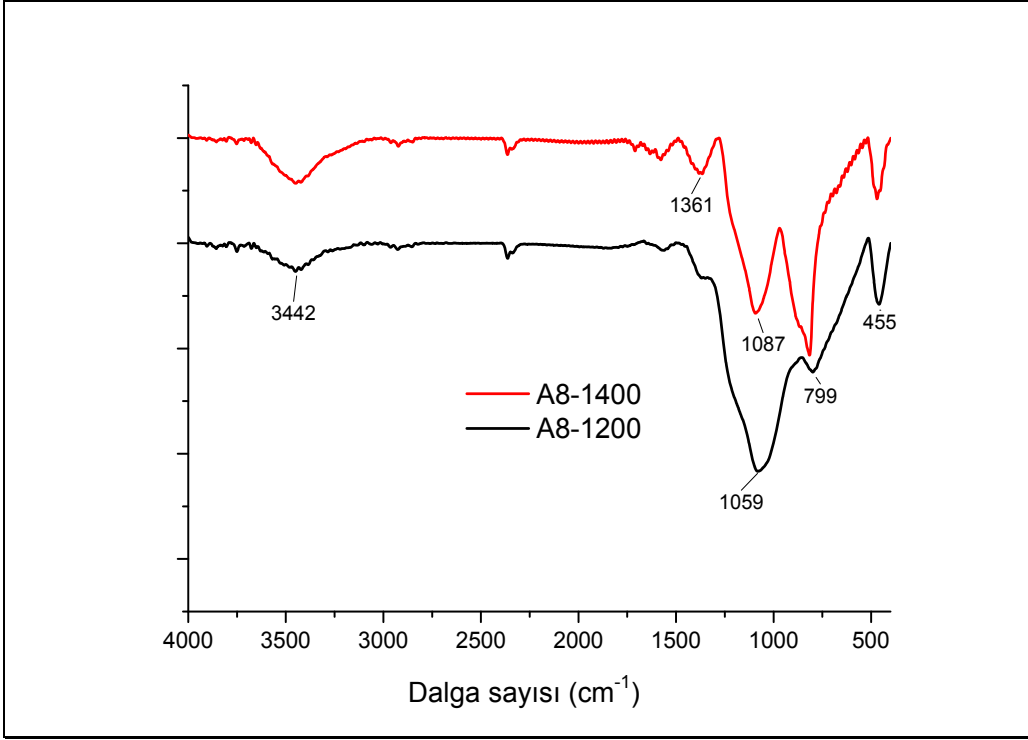
A3-1200 ve A3-1400 örneklerinin spektrumunda görülen 3441 cm^{-1} 'deki pik O-H bağına aittir ve havanın neminden kaynaklanabilir. A3-1200 örneğinde, 1093 cm^{-1} ve 449 cm^{-1} 'deki pikler Si-O gerilme bandlarını göstermektedir. A3-1400 örneğinde ise Si-O bağına ait pik şiddetlerinde azalma olmuş ve 822 cm^{-1} 'de Si-C gerilme bandı oluşmuştur (Siqueira vd 2007).



Şekil 4.3. $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{i-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) ve $400\text{-}500\text{-}600^\circ\text{C}$ 'de piroliz uygulanan örneklerin FTIR spektrumu

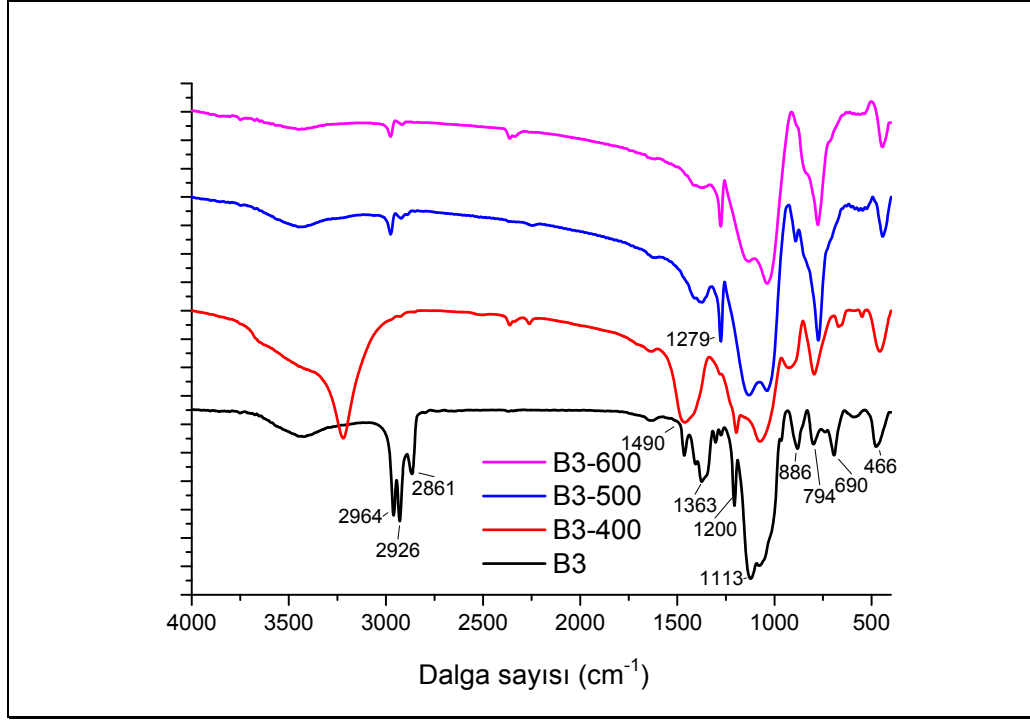
A8 ve A8-400 örneklerinde gözlenen 2954 cm^{-1} ve 2877 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerilme bandlarını ve 1461 cm^{-1} 'deki pik C-H eğilme bandını göstermektedir. Bu örneklerde, 1361 cm^{-1} 'deki pik B-O gerilme bandını, 1055 cm^{-1} ve 477 cm^{-1} 'deki pikler Si-O gerilme bandlarını göstermektedir. 1229 cm^{-1} ve 742 cm^{-1} 'deki pikler Si-CH₃, 676 cm^{-1} ve 866 cm^{-1} 'deki pikler Si-O-B gerilme bandlarını göstermektedir.

A8-500 ve A8-600 örneklerine ait spektrumlarında, C-H ve Si-O-B bağlarına ait pikler kaybolmuştur; Si-O bağına ait pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. 784 cm^{-1} ve 1280 cm^{-1} 'deki Si-C bağına ait piklerin şiddetinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4.4. $H_3BO_3/i-BTMS$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) $1200-1400^\circ C$ 'de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin FTIR spektrumu

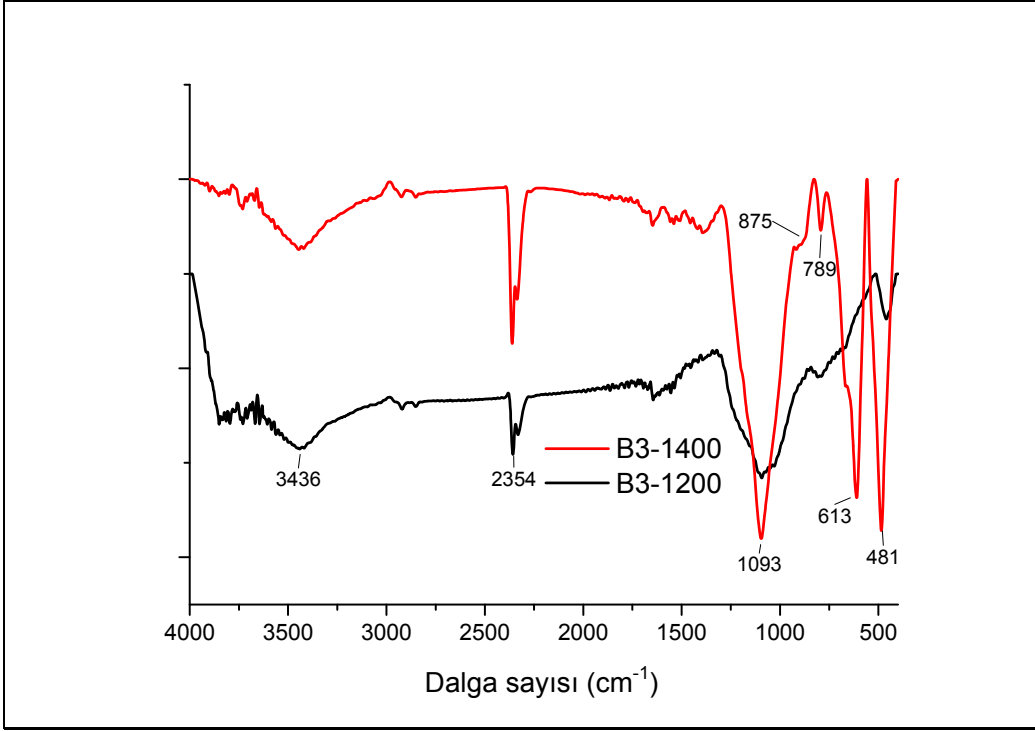
A8-1200 ve A8-1400 örneklerinin spektrumunda 3441 cm^{-1} 'deki pik O-H bağına aittir ve havanın neminden kaynaklanabilir. A8-1200 örneğinde, 1059 cm^{-1} ve 455 cm^{-1} 'deki pikler Si-O gerilme bandlarını göstermektedir. A8-1400 örneğinde 799 cm^{-1} 'de Si-C gerilme bandı oluşmuştur (Siqueira vd 2007).



Şekil 4.5. **TEB/n-BTMS** (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimerin (preseramik toz) ve **400-500-600°C**'de piroliz uygulanan örneklerin FTIR spektrumu

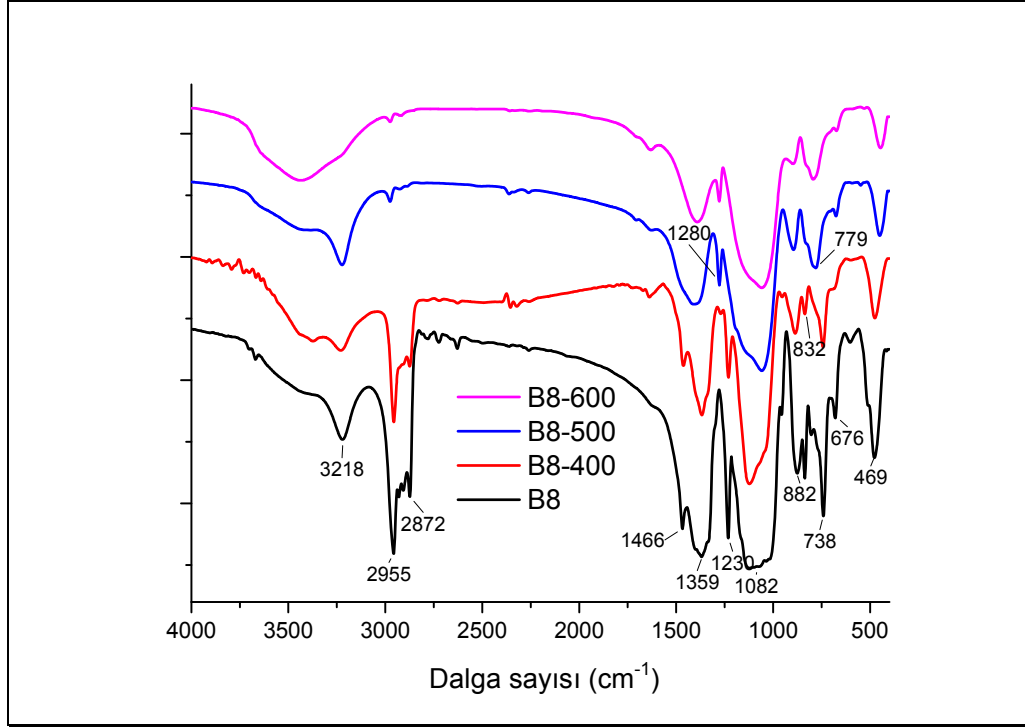
B3 örneğinde gözlenen 2964 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} ve 2861 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerilme bandlarını ve 1490 cm^{-1} 'deki pik C-H eğilme bandını göstermektedir. B3-400 örneğinde, C-H'a ait gerilme ve eğilme bandları kaybolmuştur. B3 ve B3-400 örneklerinde, 1363 cm^{-1} 'deki pik B-O gerilme bandını, 1113 cm^{-1} ve 466 cm^{-1} 'deki pikler Si-O gerilme bandlarını göstermektedir. 1200 cm^{-1} ve 794 cm^{-1} 'deki pikler Si-CH₃, 690 cm^{-1} ve 886 cm^{-1} 'deki pikler Si-O-B gerilme bandlarını göstermektedir.

B3-500 ve B3-600 örneklerine ait spektrumlarında, C-H ve Si-O-B bağlarına ait pikler kaybolmuştur; Si-O bağına ait pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. 794 cm^{-1} ve 1279 cm^{-1} 'deki Si-C bağına ait piklerin şiddetinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4.6. **TEB/n-BTMS** (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) **1200-1400°C**'de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin FTIR spektrumu

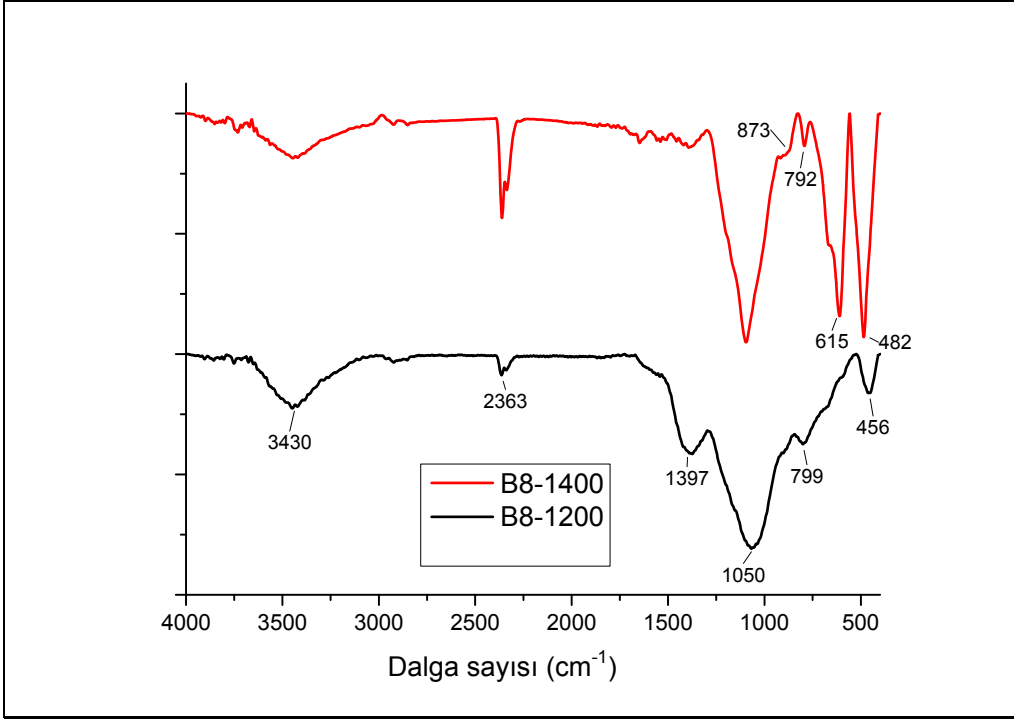
B3-1200 ve B3-1400 örneklerinin spektrumunda 3436 cm^{-1} 'deki pik O-H bağına aittir ve havanın neminden kaynaklanabilir. B3-1200 örneğinde, 1093 cm^{-1} ve 481 cm^{-1} 'deki pikler Si-O gerilme bandlarını göstermektedir. B3-1400 örneğinde 875 cm^{-1} 'deki omuz ve 613 cm^{-1} 'deki keskin pik Si-O-B gerilme bandına, 789 cm^{-1} 'deki pik ise Si-C gerilme bandına aittir. 2354 cm^{-1} 'deki şiddetli pik B-H bağına ait gerilme bandıdır (Siqueira vd 2007).



Şekil 4.7. **TEB/i-BTMS** (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimerin (preseramik toz) ve **400-500-600°C**'de piroliz uygulanan örneklerin FTIR spektrumu

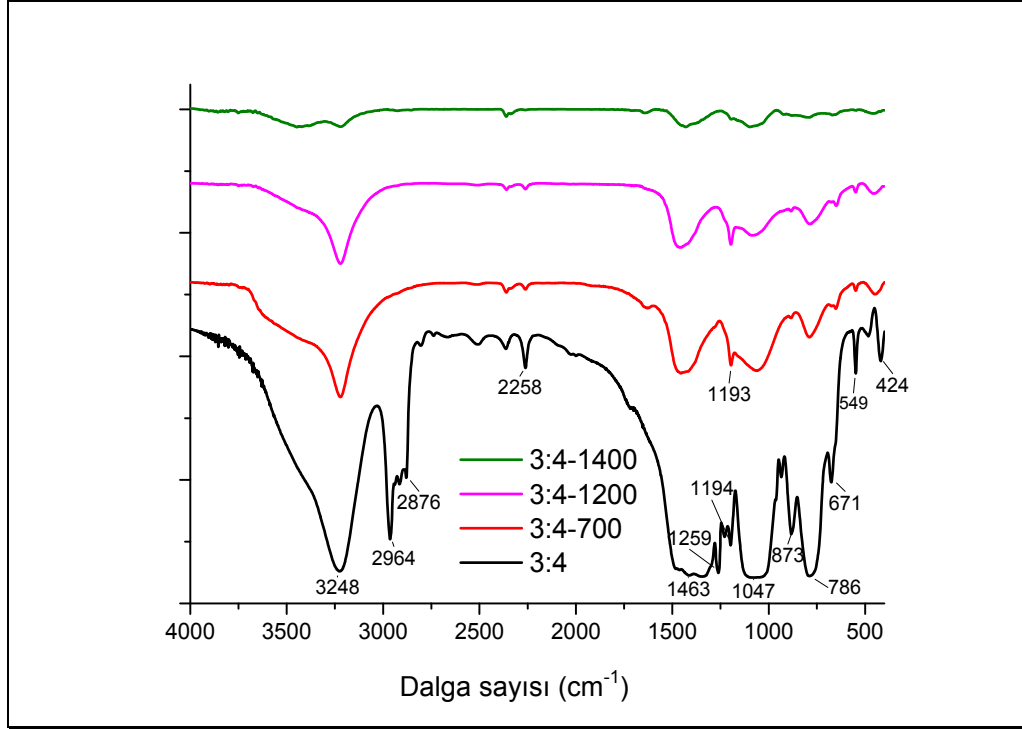
B8 ve B8-400 örneklerinde gözlemlenen 2955 cm^{-1} , 2872 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerilme bandlarını ve 1466 cm^{-1} 'deki pik C-H eğilme bandını göstermektedir. Bu örneklerde, 1359 cm^{-1} 'deki pik B-O gerilme bandını, 1082 cm^{-1} ve 469 cm^{-1} 'deki pikler Si-O gerilme bandlarını göstermektedir. 1230 cm^{-1} ve 738 cm^{-1} 'deki pikler Si-CH₃, 676 cm^{-1} ve 882 cm^{-1} 'deki pikler Si-O-B gerilme bandlarını göstermektedir.

B8-500 ve B8-600 örneklerine ait spektrumlarında, C-H ve Si-O-B bağlarına ait pikler kaybolmuştur; Si-O bağına ait pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. 779 cm^{-1} ve 1280 cm^{-1} 'deki Si-C bağına ait piklerin şiddetinde artış gözlenmiştir.



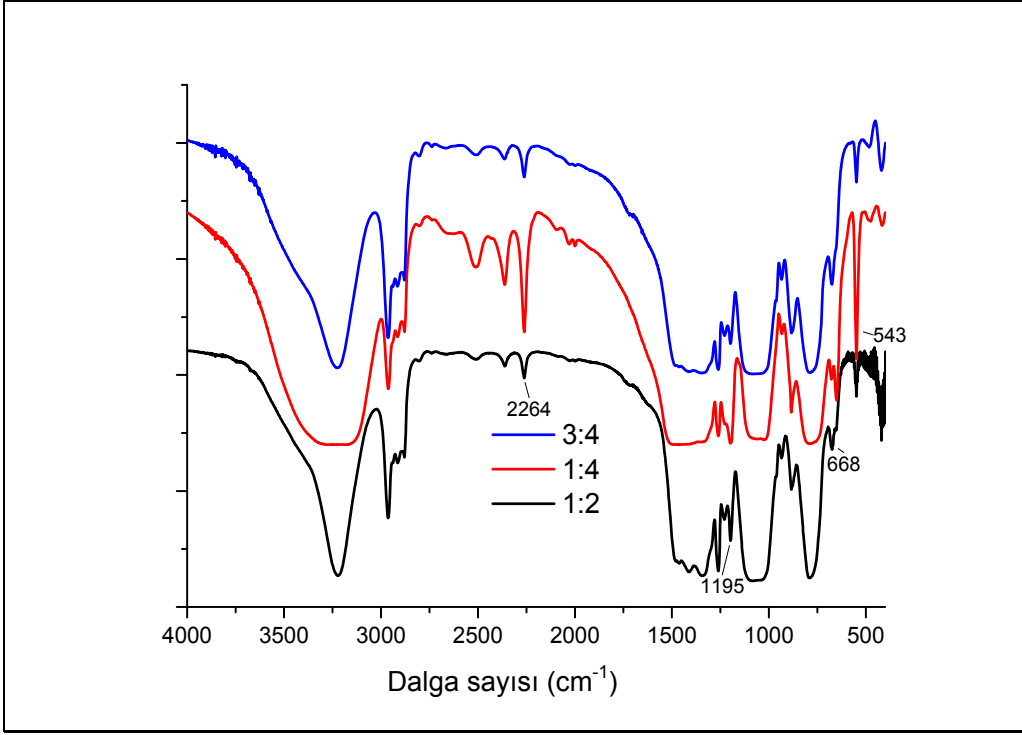
Şekil 4.8. **TEB/i-BTMS** (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) **1200-1400°C**'de pirolizi sonucu elde edilen örneklerin FTIR spektrumu

B8-1200 ve B8-1400 örneklerinin spektrumunda 3436 cm^{-1} 'deki pik O-H bağına aittir ve havanın neminden kaynaklanabilir. B8-1200 örneğinde, 1050 cm^{-1} ve 456 cm^{-1} 'deki pikler Si-O gerilme bandlarını göstermektedir. B8-1400 örneğinde 873 cm^{-1} 'deki omuz ve 615 cm^{-1} 'deki keskin pik Si-O-B gerilme bandına ve 792 cm^{-1} 'deki pik Si-C gerilme bandına aittir. 2363 cm^{-1} 'deki pik ise B-H bağına ait gerilme bandıdır (Siqueira vd 2007).



Şekil 4.9. Siloksan/Boran = 3:4 mol oranındaki poliorganoborosiloksanın ve 700-1200-1400°C’de piroliz uygulanan örneklerin FTIR spektrumu

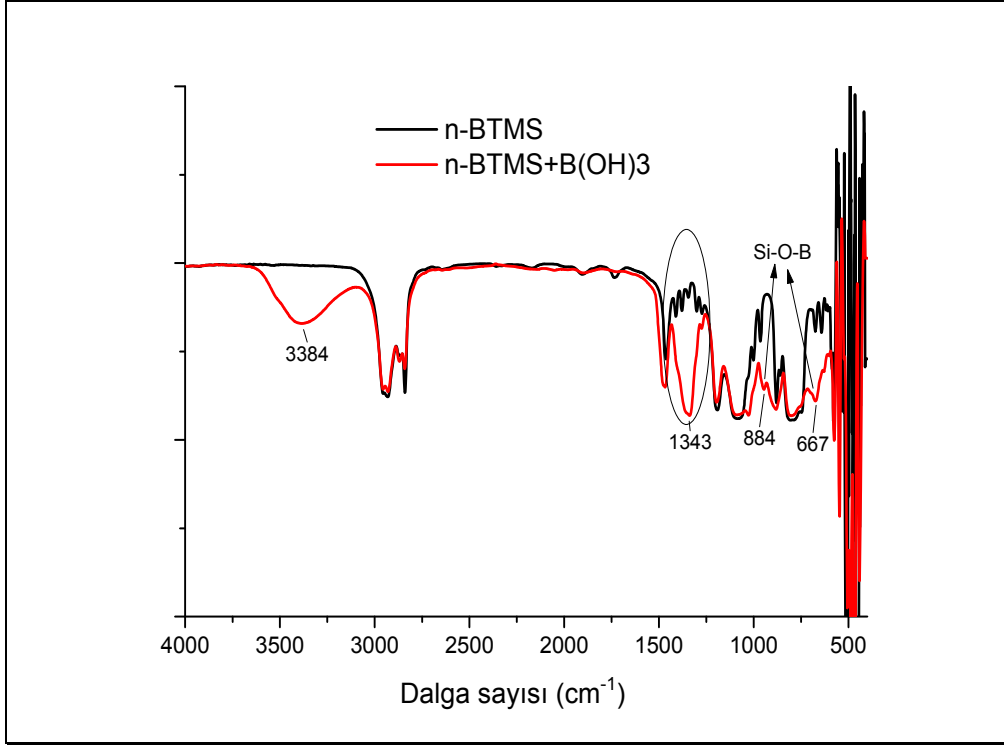
3:4 örneğine 700 ve 1200°C’de piroliz uygulanan örneklere ait spektrumlarında, 1193 cm^{-1} ve 3248 cm^{-1} ’deki pikler B-O ve O-H bağlarına aittir ve borik asitin varlığını açıklar. 3:4 örneğinde 2964 cm^{-1} ve 2876 cm^{-1} ’deki pikler, C-H gerilme bandlarını; 1463 cm^{-1} ’deki pik C-H eğilme bandını göstermektedir. 1259 cm^{-1} ve 786 cm^{-1} ’deki pikler Si-C, 671 cm^{-1} ve 1194 cm^{-1} ’deki pikler B-C gerilme bandlarını göstermektedir. Örneklerin tümünde, 1047 cm^{-1} ve 424 cm^{-1} ’deki pikler Si-O gerilme bandlarını göstermektedir. 2258 cm^{-1} ve 549 cm^{-1} ’deki pikler, B-H gerilme bandlarını göstermektedir ve piroliz uygulanan örneklerde bu piklerin küçüldüğü gözlemlenmiştir. 3:4-700, 3:4-1200 ve 3:4-1400 örneklerine ait spektrumlarında, C-H pikleri tamamen kaybolmuştur (Schiavon vd 2008).



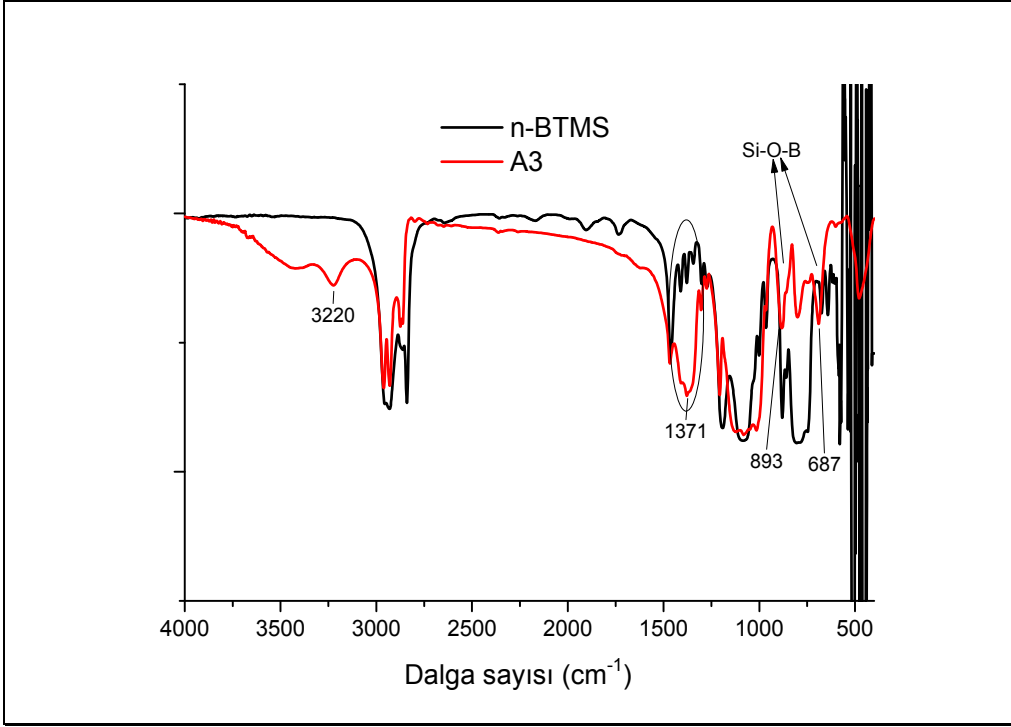
Şekil 4.10. Siloksan/Boran = 3:4, 1:2 ve 1:4 mol oranındaki poliorganoborosiloksanların (preseramik toz) FTIR spektrumu

3:4 ve 1:4 örneklerine ait spektrumlar incelendiğinde, 1:4 örneğine ait spektrumda 2264 cm⁻¹ ve 543 cm⁻¹'deki B-H bağına ait piklerin daha şiddetli olduğu görüldü. Bu durum, 1:4 örneğinde yapıda boran miktarının daha fazla olduğunu gösterir. Tüm spektrumlarda, C=C çift bağına ait piklerin bulunmaması ve 668 cm⁻¹ ve 1194 cm⁻¹'de B-C bağına ait piklerin varlığı bağlanmanın tam olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Liebau vd 2004).

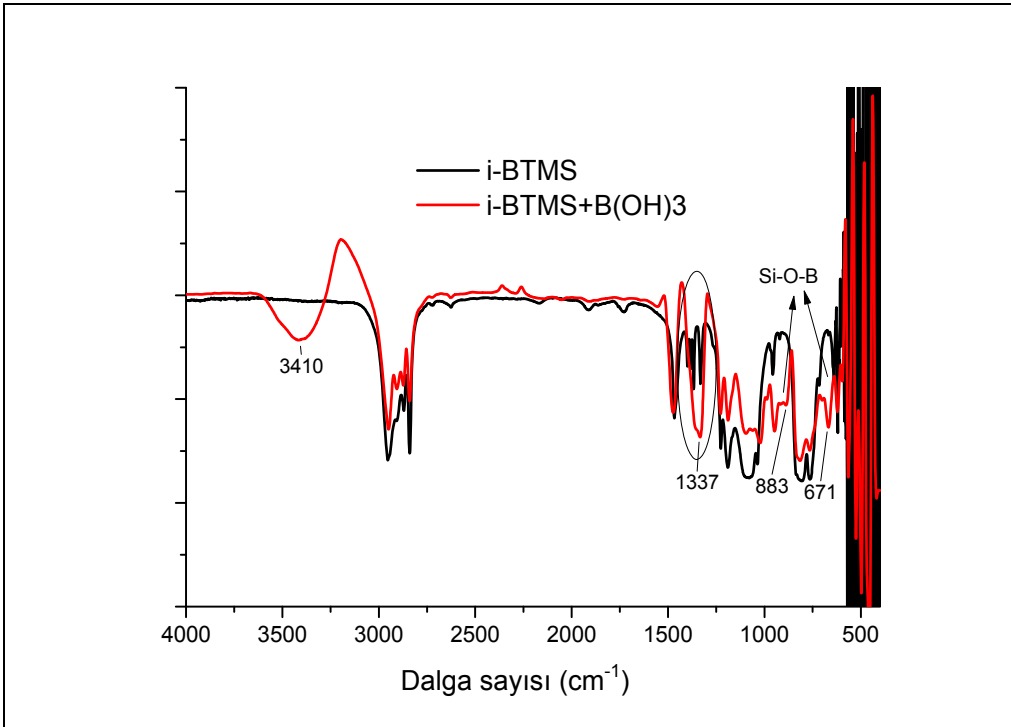
Toz halindeki A3, A8, B3 ve B8 örneklerinin katı halde ve sol halindeki örneklerin sıvı halde FTIR spektrumları alındı. Her örnek, kullanılan silanın sıvı halde alınan spektrumuyla karşılaştırıldı. Bağlanmanın gerçekleştiği ve borosiloksan bağlarının elde edildiği Si-O-B bağına ait piklerin oluşumuyla anlaşıldı. Spektrumlardaki B-O ve O-H bağına ait pikler, borik asitin varlığını açıklar. Aynı örneğin sol halinde toz haline göre Si-O-B bağlarına ait pik şiddetlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Buna göre, toz halindeyken bağlanmanın daha fazla gerçekleştiği söylenebilir.



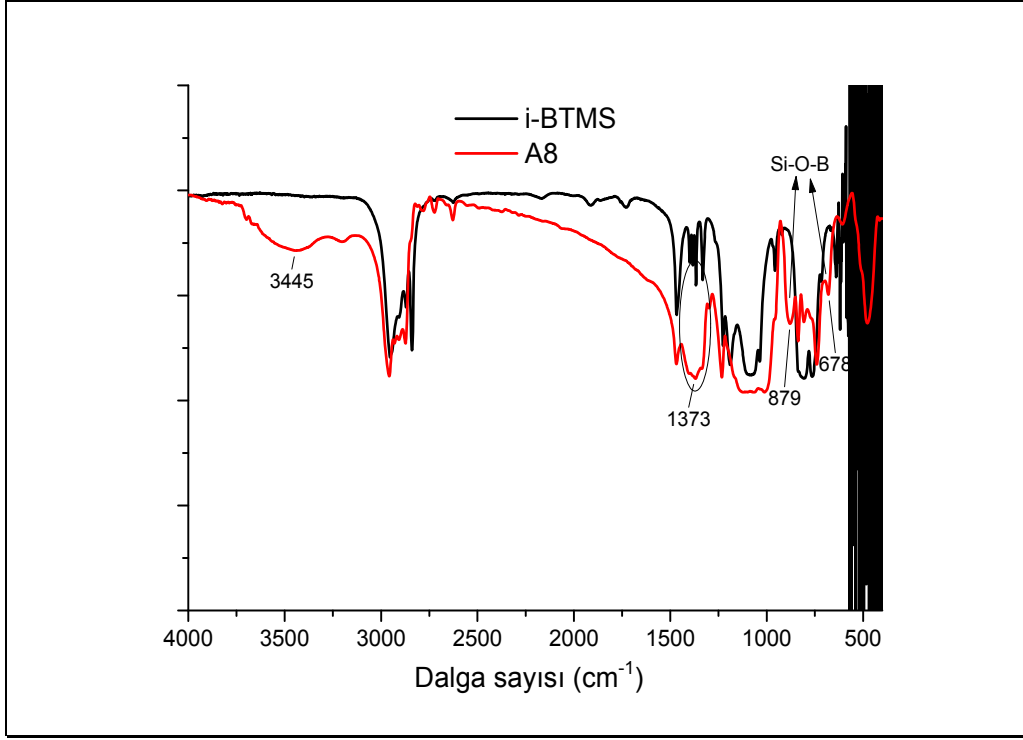
Şekil 4.11. $H_3BO_3/n-BTMS$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer solün ve n-BTMS'in FTIR spektrumu



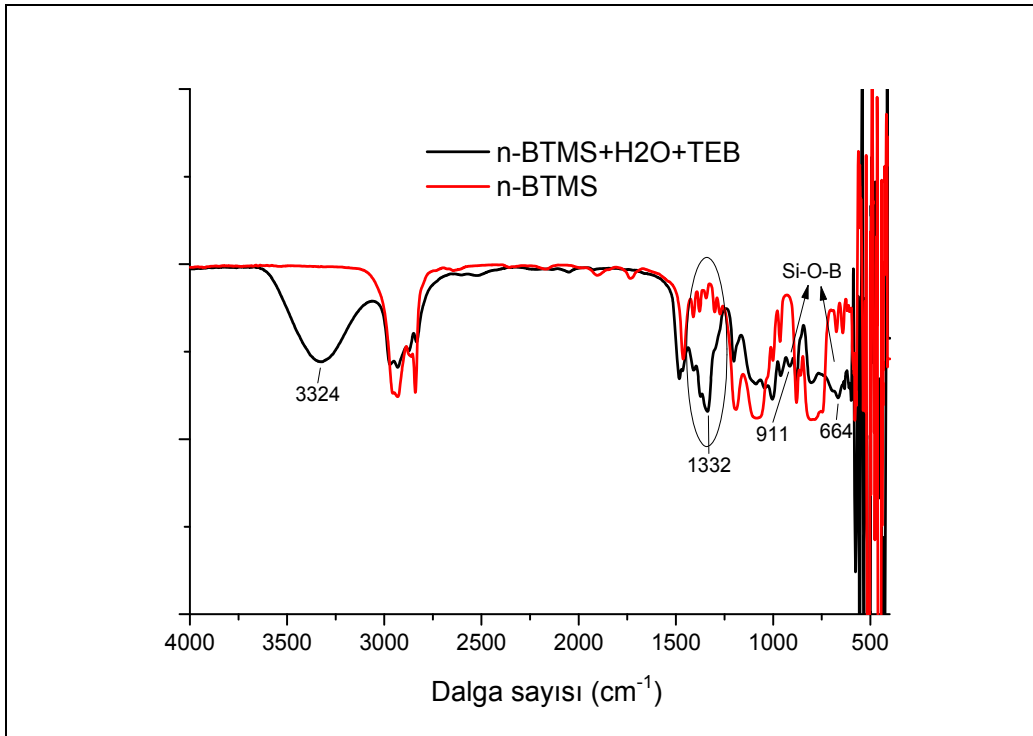
Şekil 4.12. $H_3BO_3/n\text{-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) (A3) ve n-BTMS'in FTIR spektrumu



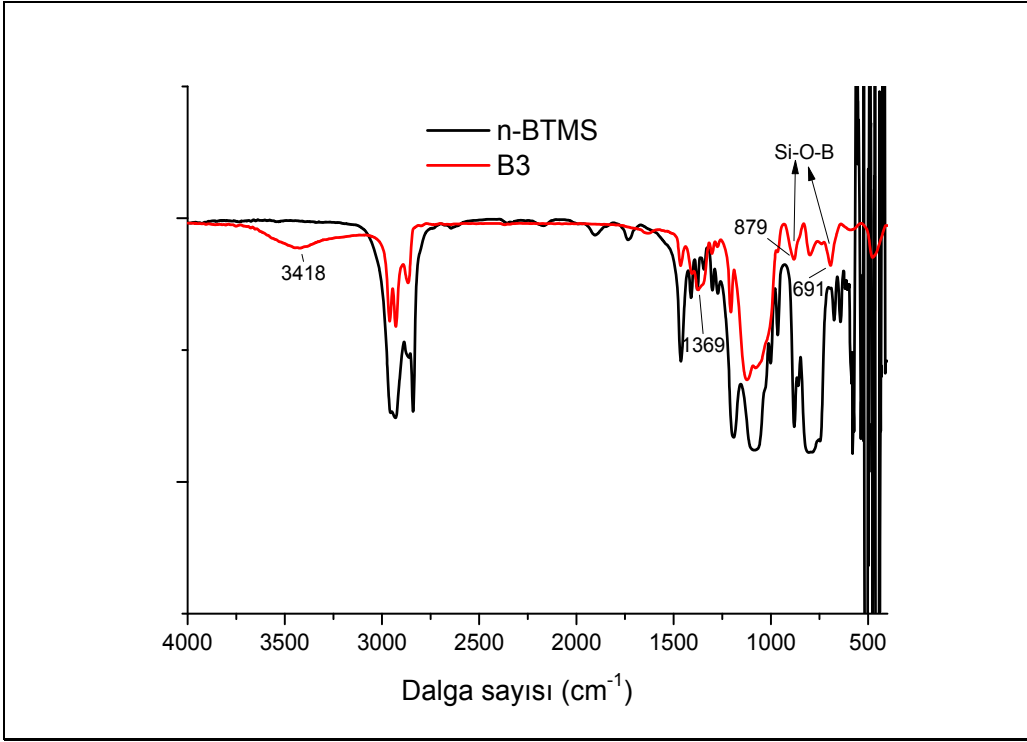
Şekil 4.13. $H_3BO_3/i\text{-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer solün ve i-BTMS'in FTIR spektrumu



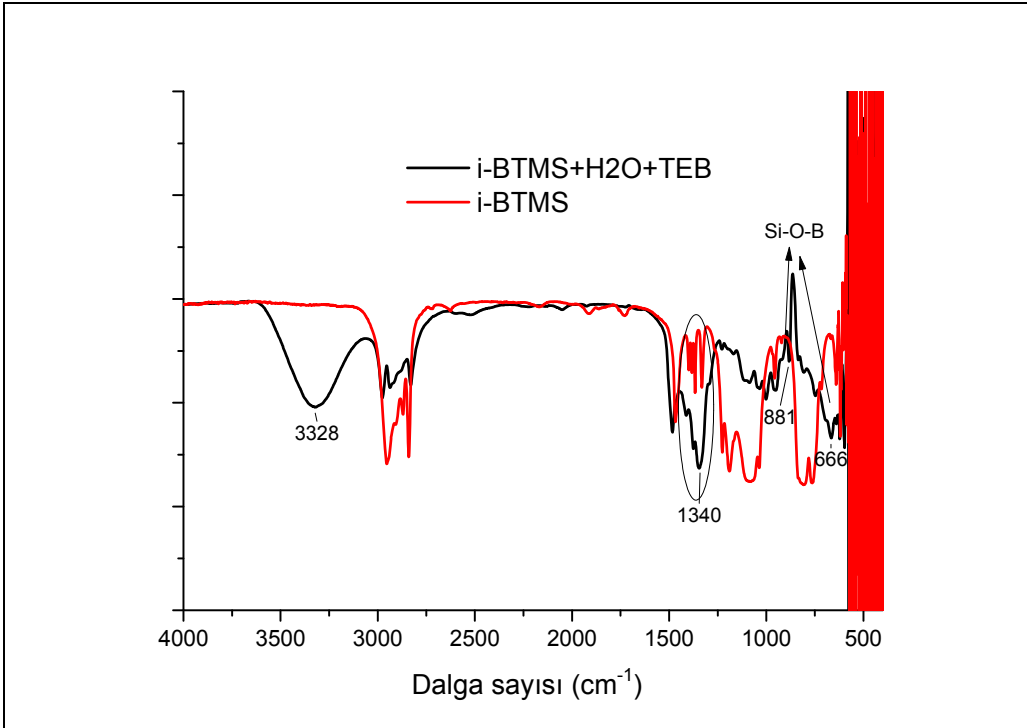
Şekil 4.14. $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{i-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) (A8) ve i-BTMS'in FTIR spektrumu



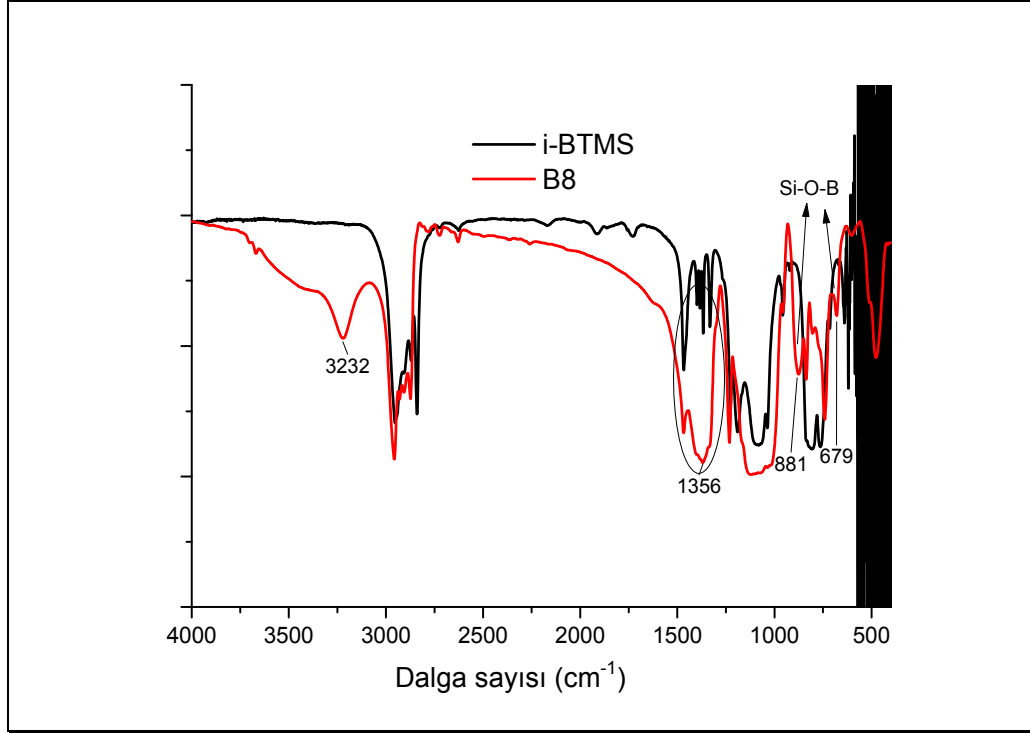
Şekil 4.15. $\text{TEB}/\text{n-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimer solün ve n-BTMS'in FTIR spektrumu



Şekil 4.16. **TEB/n-BTMS** (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimerin (preseramik toz) (**B3**) ve n-BTMS'in FTIR spektrumu



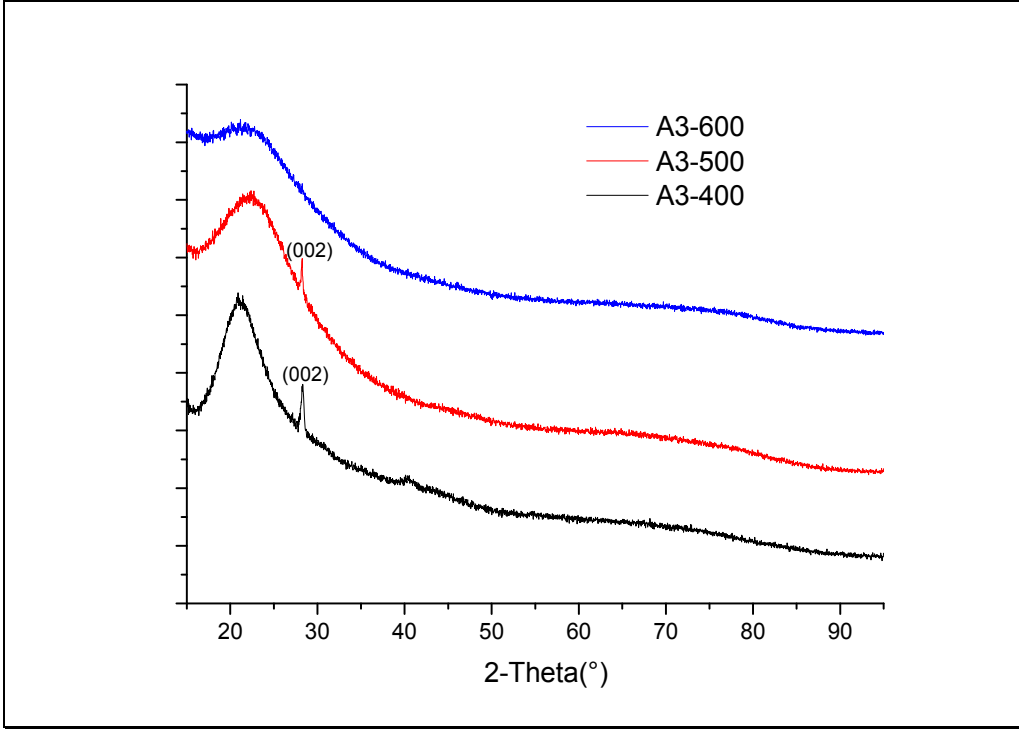
Şekil 4.17. **TEB/i-BTMS** (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimer solün ve i-BTMS'in FTIR spektrumu



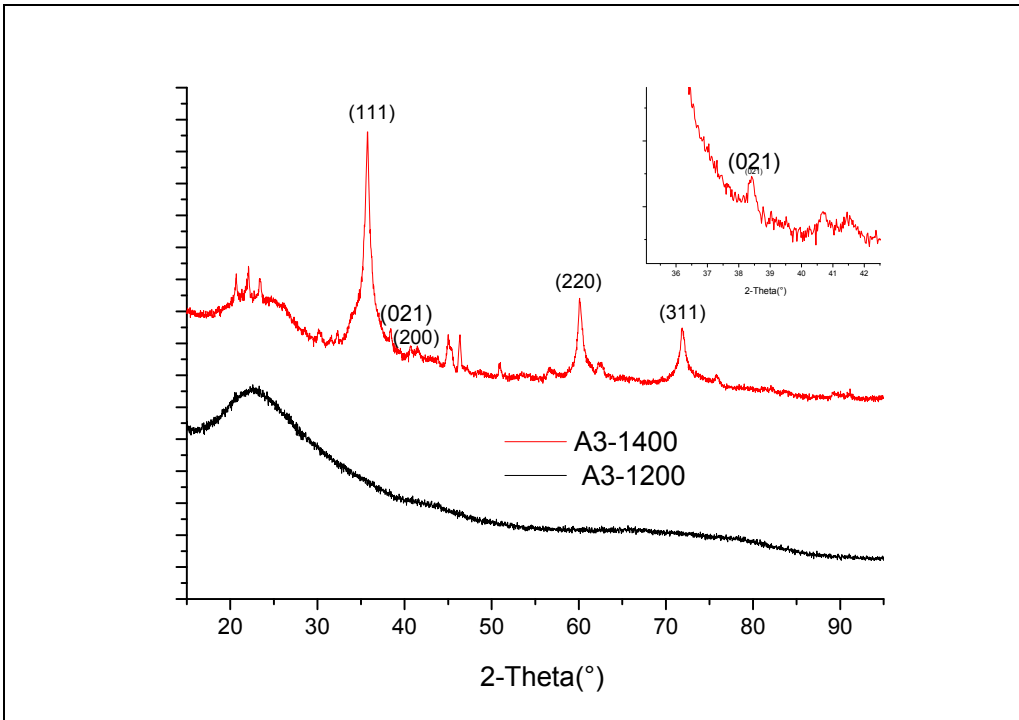
Şekil 4.18. **TEB/i-BTMS** (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimerin (preseramik toz) (**B8**) ve i-BTMS'in FTIR spektrumu

4.3. XRD Analizi

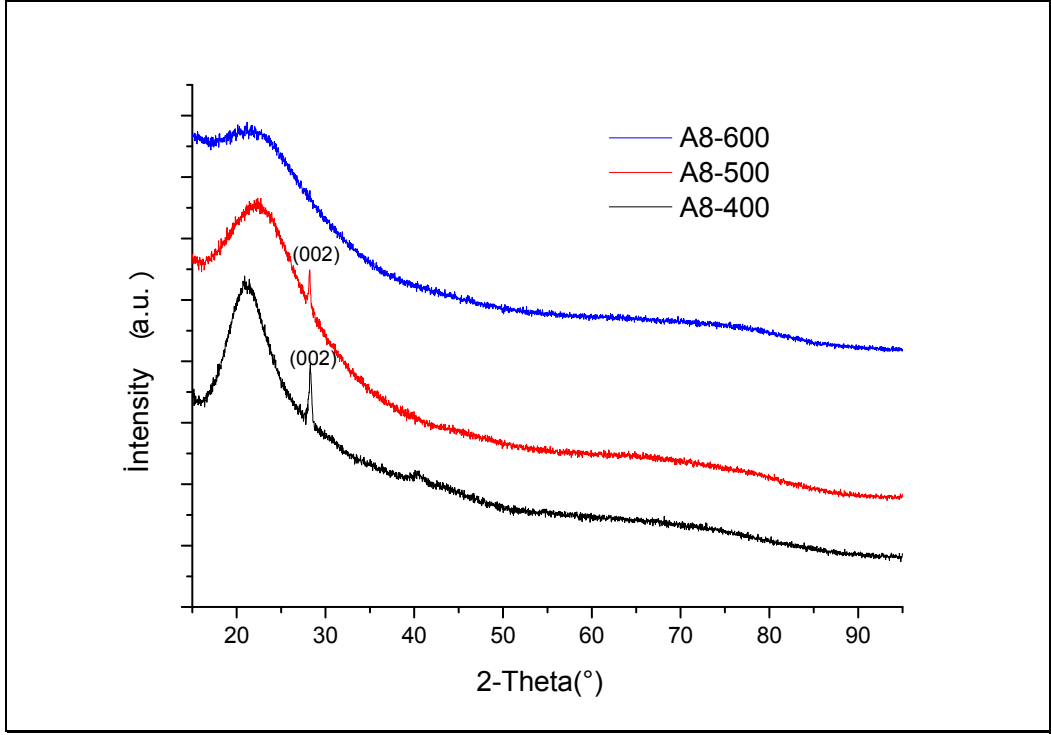
Sol-jel yöntemiyle hazırlanan SiBOC polimer jeller ve hidroborasyon reaksiyonuyla sentezlenen SiBOC polimerler kurutulduktan sonra farklı sıcaklıklarda piroliz uygulanmış ve bu örneklerin X-ışını kırınım cihazı ile kristal yapıda olup olmadıkları belirlenmiştir. Bu şekilde polimer yapıdan seramik ürüne doğru kristal yapıda meydana gelen değişim gözlenebilmiştir. Spektrumlardaki örnekler tablo A, B'den yararlanarak A3, A8, B3, B8 ve 3:4 şeklinde isimlendirilmiştir. Bu örneklerle uygulanan piroliz sıcaklıkları da yanlarında belirtilmiştir.



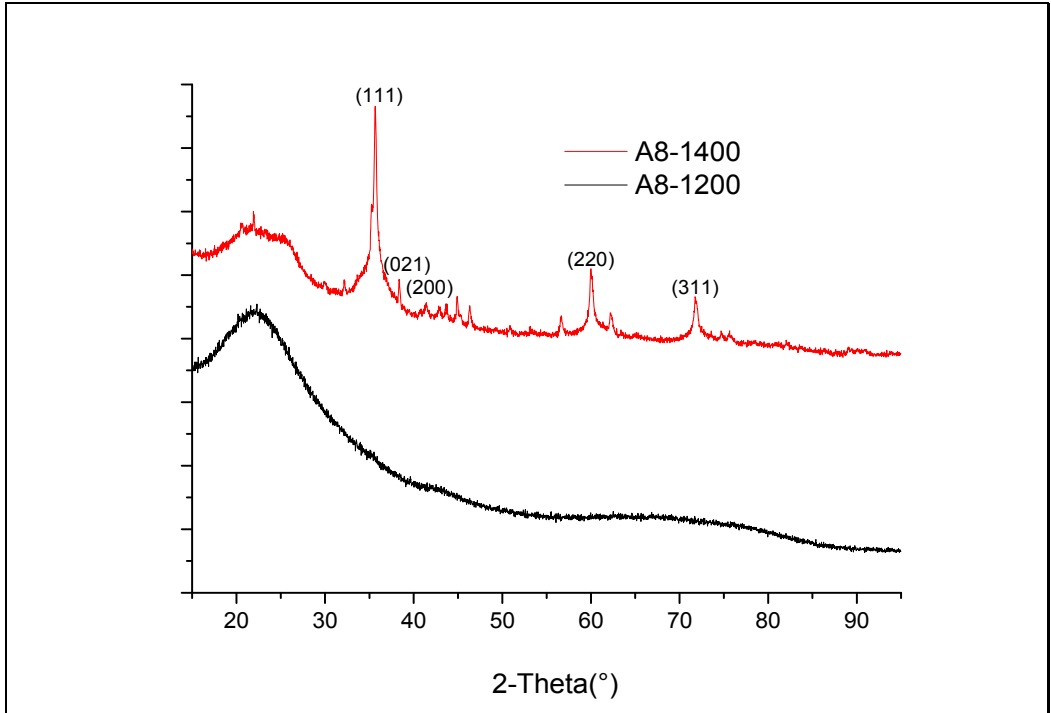
Şekil 4.19. $H_3BO_3/n-BTMS$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) 400-500-600°C’de piroliz uygulanan örneklerinin XRD spektrumu



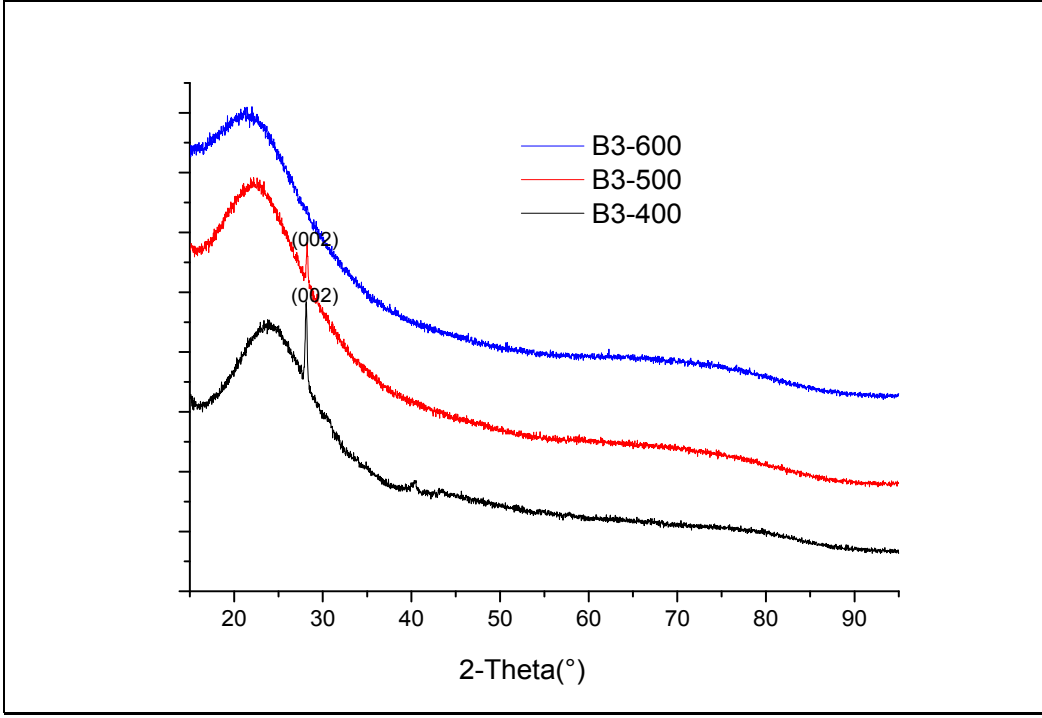
Şekil 4.20. $H_3BO_3/n-BTMS$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) 1200-1400°C’de piroliz uygulanan örneklerinin XRD spektrumu



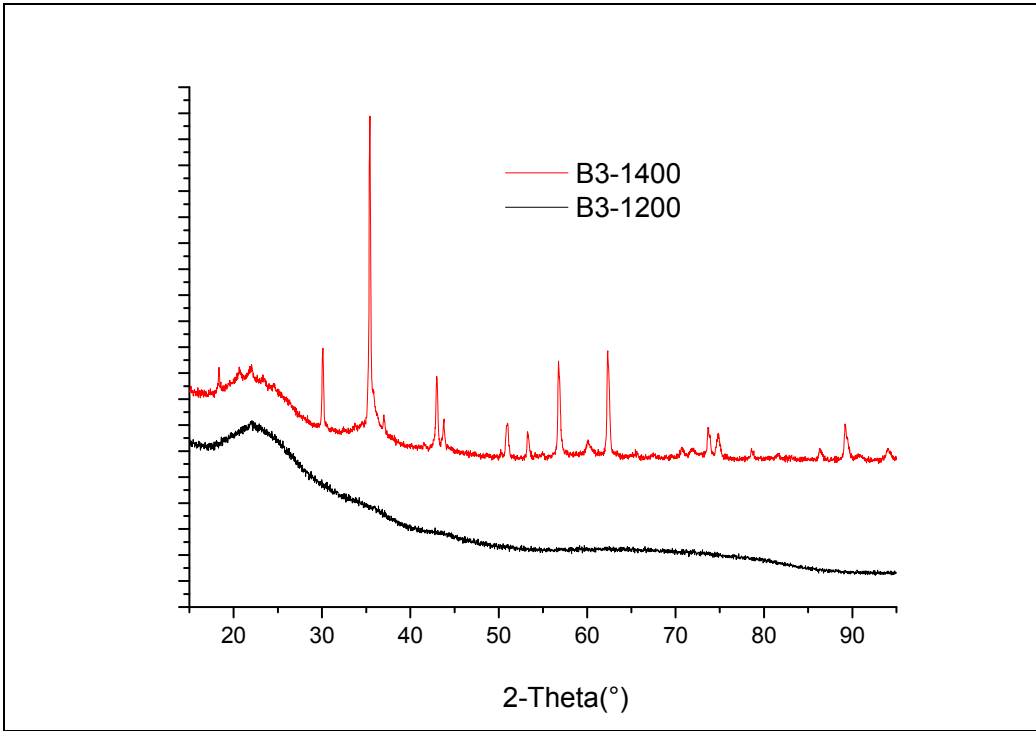
Şekil 4.21. $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{i-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) $400\text{-}500\text{-}600^\circ\text{C}$ 'de piroliz uygulanan örneklerinin XRD spektrumu



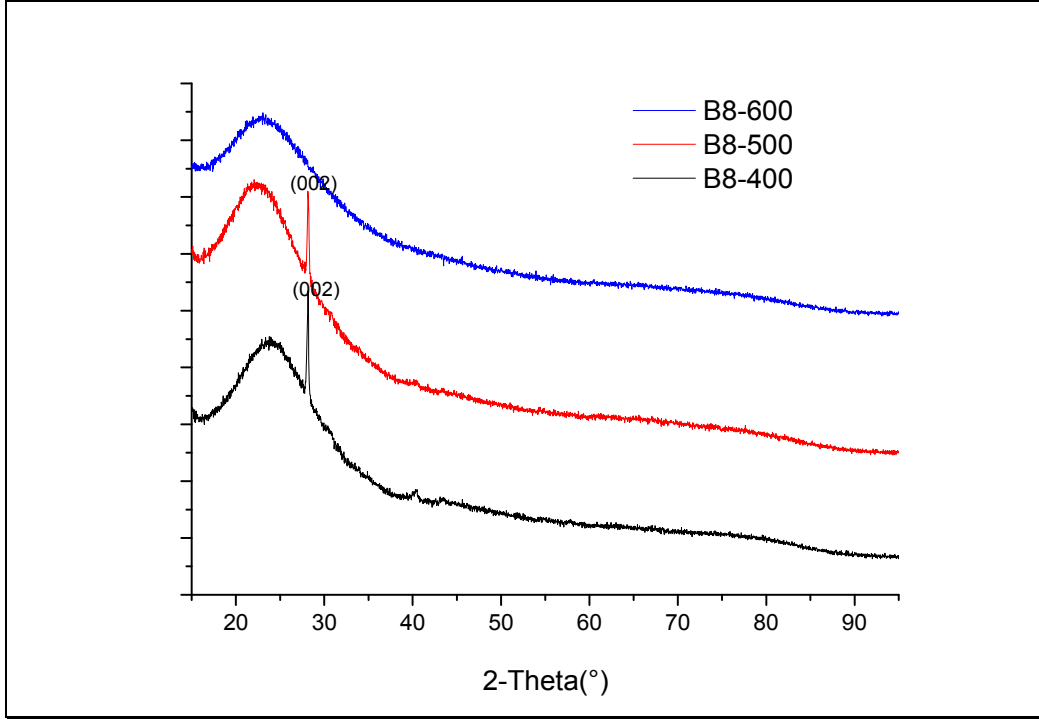
Şekil 4.22. $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{i-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ 'de piroliz uygulanan örneklerinin XRD spektrumu



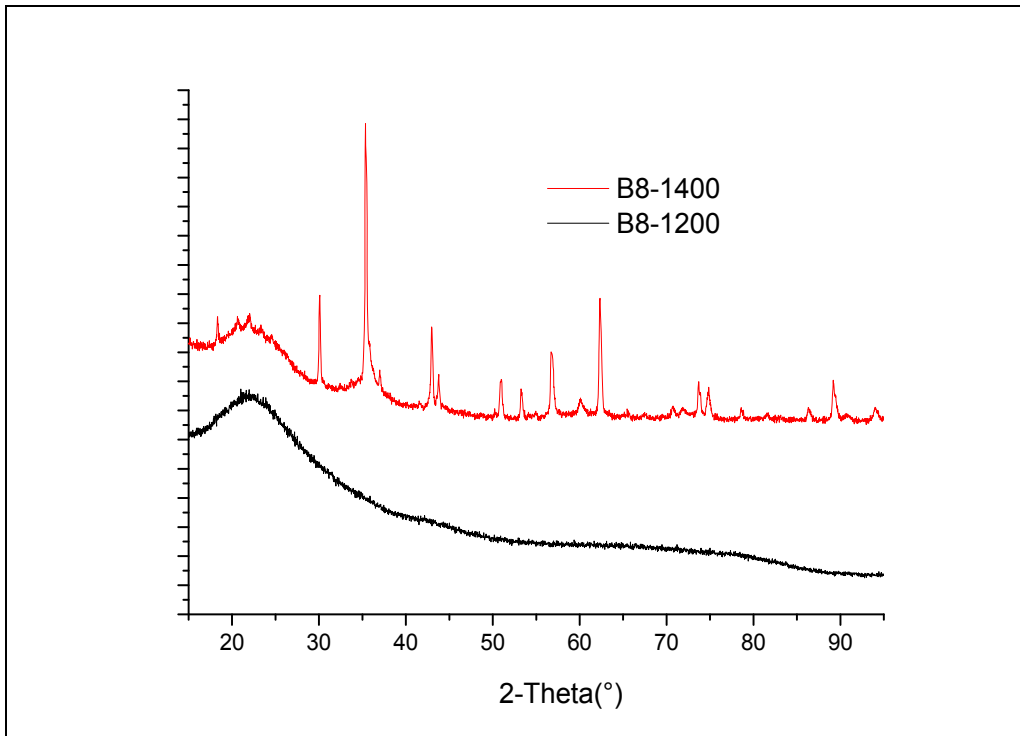
Şekil 4.23. **TEB/n-BTMS** (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimerin (preseramik toz) **400-500-600°C**'de piroliz uygulanan örneklerinin XRD spektrumu



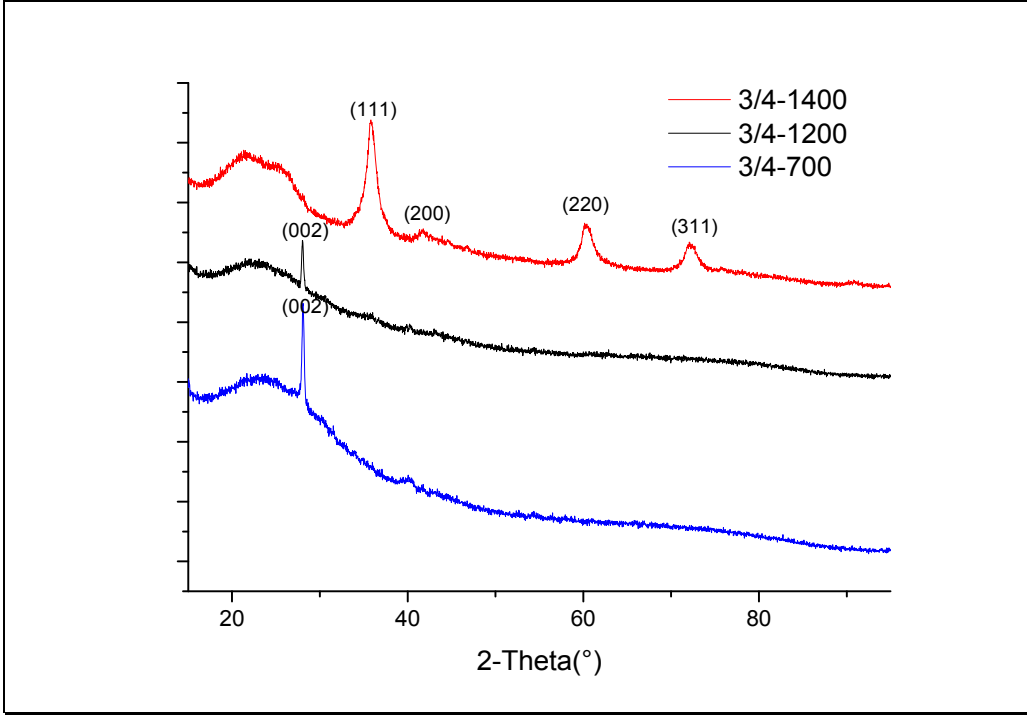
Şekil 4.24. **TEB/n-BTMS** (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) **1200-1400°C**'de piroliz uygulanan örneklerinin XRD spektrumu



Şekil 4.25. **TEB/i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranında SiBOC polimerin (preseramik toz) 400-500-600°C’de piroliz uygulanan örneklerinin XRD spektrumu**



Şekil 4.26. **TEB/i-BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimerin (preseramik toz) 1200-1400°C’de piroliz uygulanan örneklerinin XRD spektrumu**

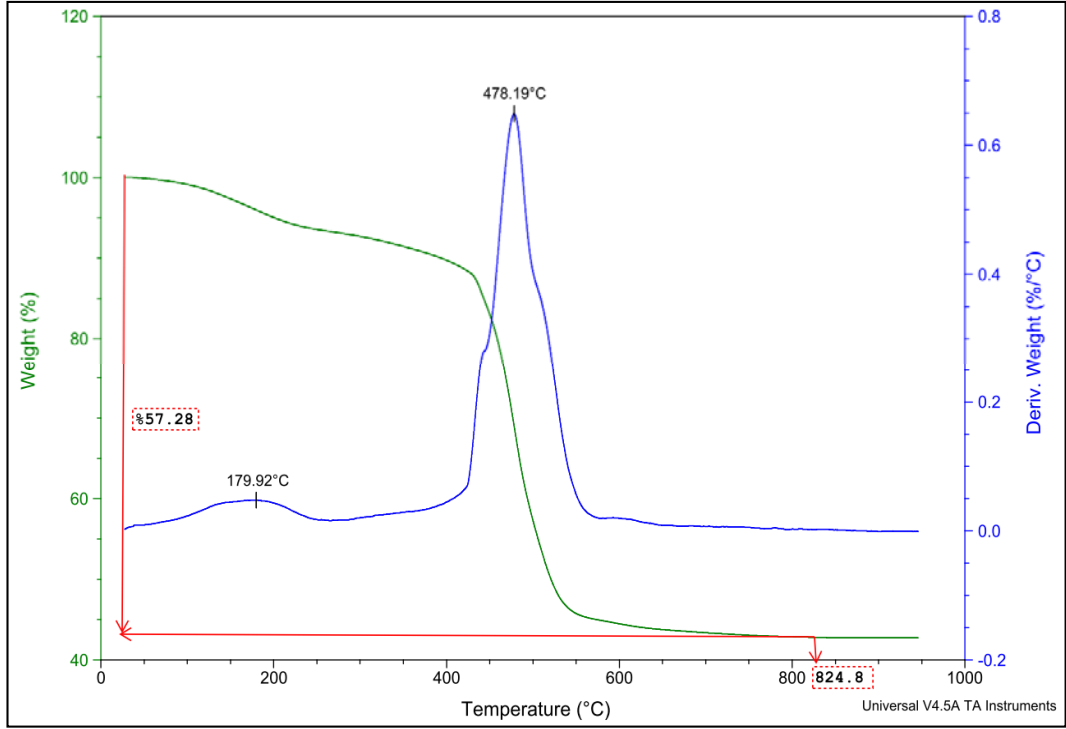


Şekil 4.27. Siloksan/Boran = 3:4 mol oranındaki poliorganoborosiloksanın 700-1200-1400°C’de piroliz uygulanan örneklerinin XRD spektrumu

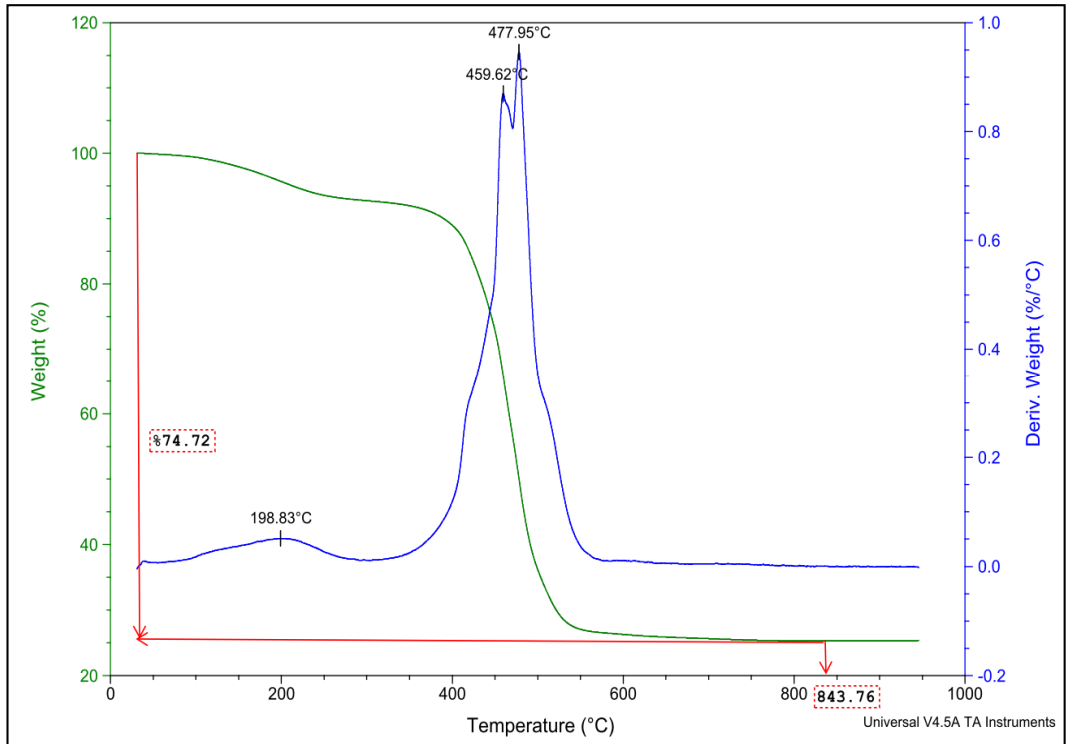
Şekil 4.19, 4.21, 4.23, 4.25 ve 4.27’deki spektrumlarda görülen (002) pikleri yapıda bağlanmadan kalan borik asit olduğunu gösterir (Soraru vd 1999, Li vd 2003). Şekil 4.20, 4.22, 4.27’deki spektrumlarda görülen (111), (200), (220), (311) pikleri β -SiC (JCPDS 29-1129) kristal oluşumunu açıklar (Bai vd 2011, Guron vd 2009). Şekil 4.20, 4.22’deki spektrumlarda görülen (021) pikleri bor karbür (B_4C) kristal oluşumunu açıklar (Guron vd 2009). Tüm spektrumlarda 20~23°’de görülen geniş pikler, amorf silika için karakteristiktir (Siqueira vd 2007). Şekil 4.26, 4.24’deki spektrumlarda görülen 1400°C’deki pikler literatürle karşılaştırıldığında FeCrAlY kaplamalara ait XRD spektrumuyla uyumlu olduğu görülmüştür. Piroliz sırasında fırın yüzeyinden gelen safsızlıklardan kaynaklanmaktadır (Stein vd 1999).

4.4. TGA Analizi

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan SiBOC polimer jellerin ve hidroborasyon reaksiyonuyla sentezlenen SiBOC polimerlerin, kurutma işleminden sonra termal davranışları termal gravimetrik analiz (TGA) ile incelendi. TGA, 5°C/dak artışla N_2 atmosferinde 1000°C’a kadar ısıtma işlemi uygulanarak yapıldı.

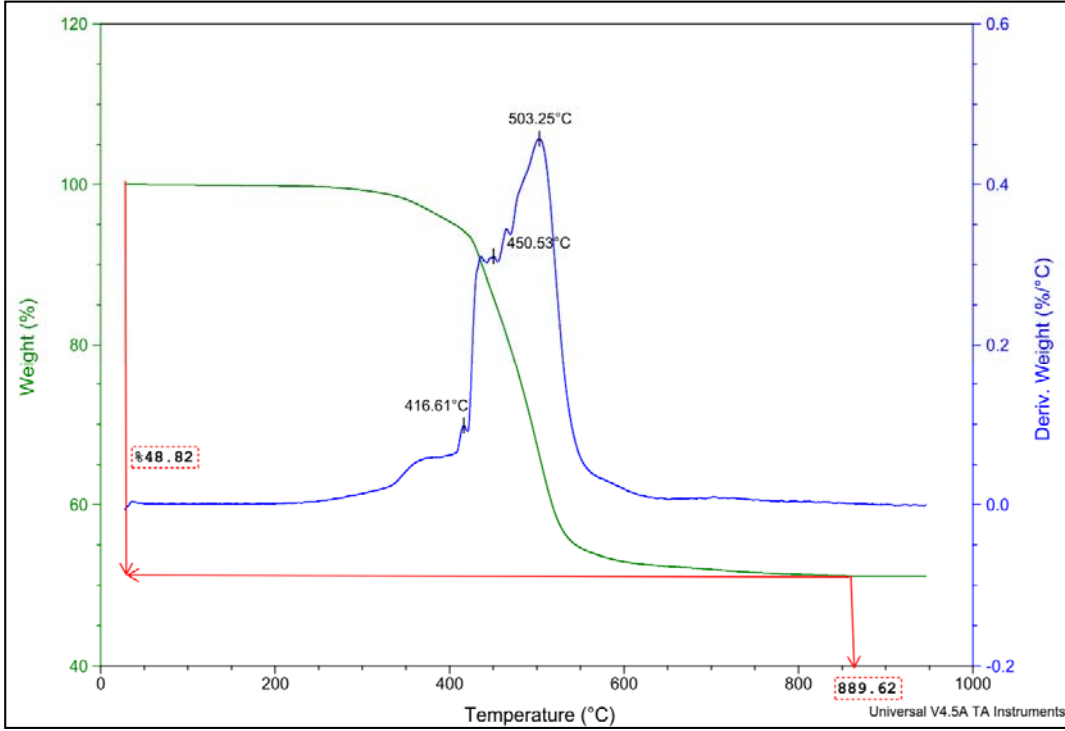


Şekil 4.28. Gliserin ilavesi ve ultrasonik uygulama ile $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{n-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimerin (preseramik toz) TGA grafiği (A1)

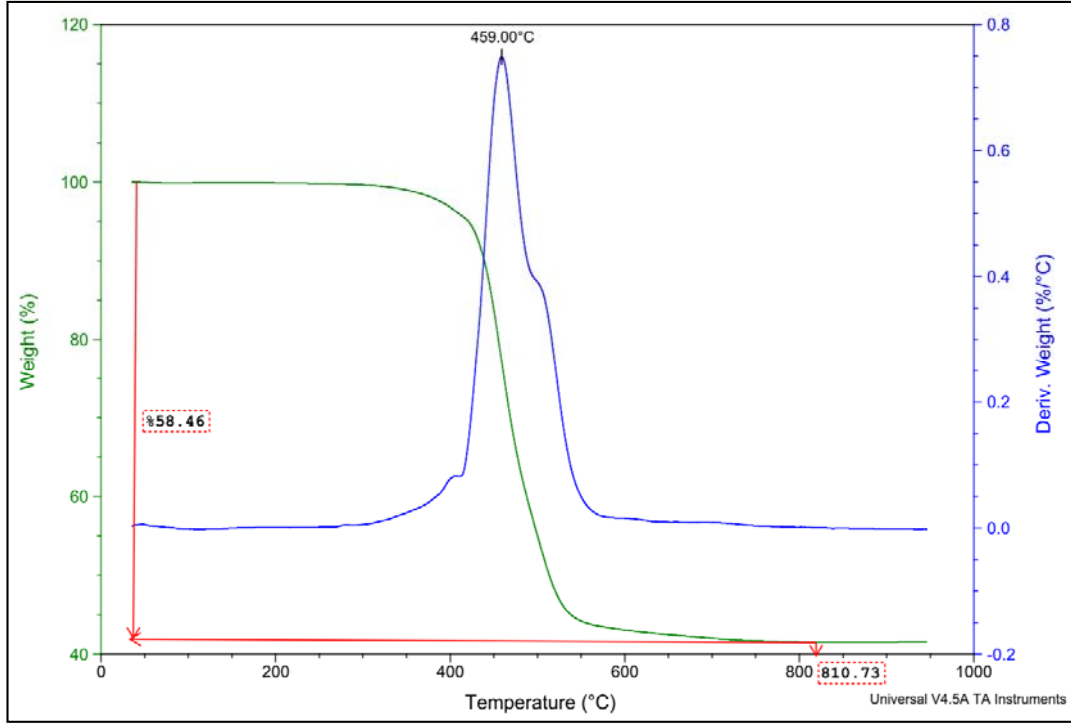


Şekil 4.29. Gliserin ilavesi ile $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{n-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimerin (preseramik toz) TGA grafiği (A2)

A1 ve A2 numaralı örneklere ait TGA grafikleri karşılaştırıldığında, A1 örneğinde ağırlık kaybının daha az olması ultrasonik uygulamanın etkisiyle seramik verimindeki belirgin artışı göstermektedir. A1, A2, A3 örneklerine ait TGA grafikleri incelendiğinde, gliserin ilavesinin seramik verimini belirgin şekilde düşürdüğü görülmüştür.

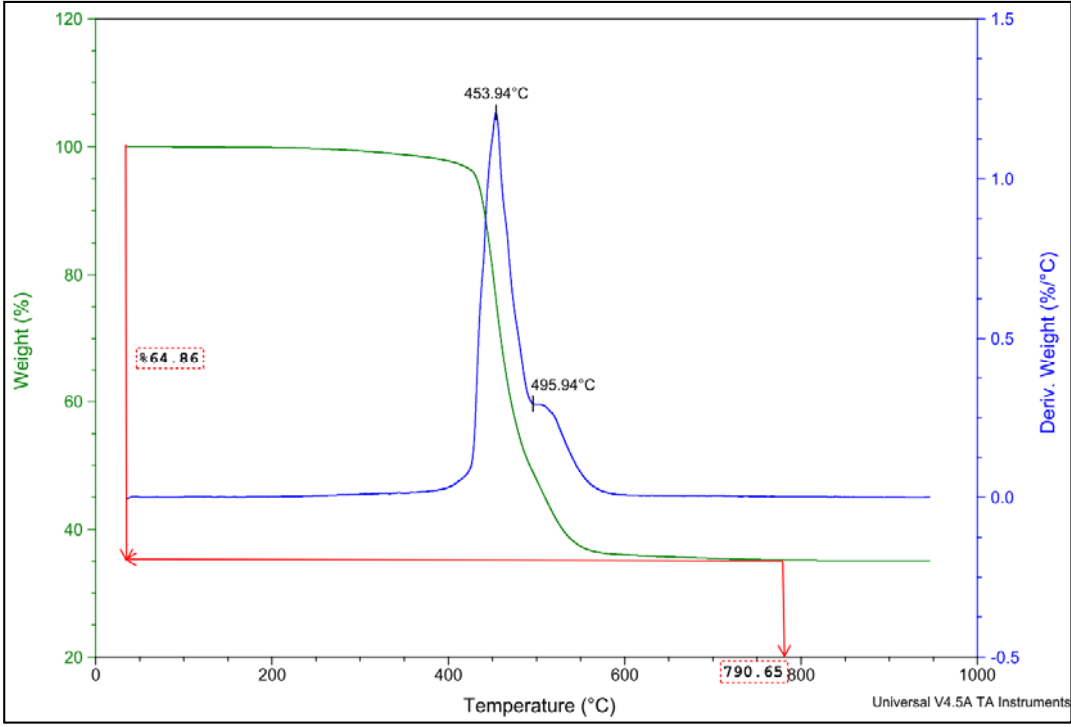


Şekil 4.30. $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{n-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimerin (preseramik toz) TGA grafiği (A3)



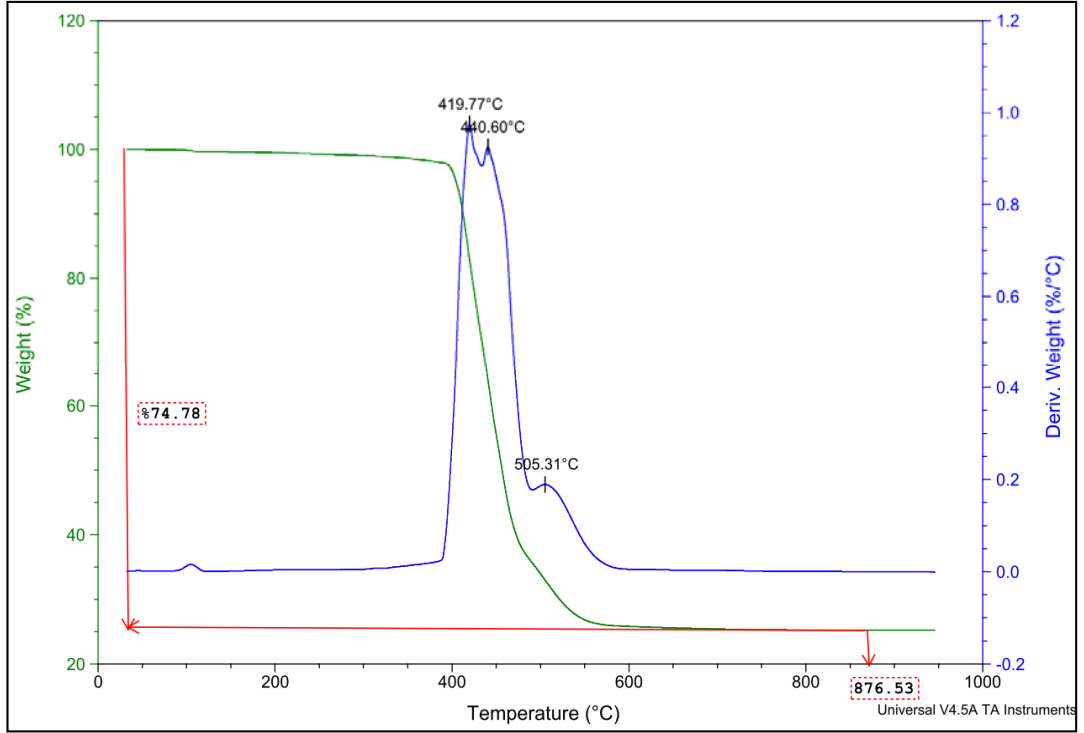
Şekil 4.31. $H_3BO_3/n-BTMS$ (B/Si): 0,2 mol oranında sentezlenen SiBOC polimerin (preseramik toz) TGA grafiği (A4)

A3 ve A4 numaralı örneklere ait TGA grafikleri karşılaştırıldığında, örnekteki bor oranının artmasıyla ağırlık kaybının arttığı görülmüştür. Yapıdaki bor miktarının artması ile daha fazla organik grup yapıdan uzaklaşmaktadır.

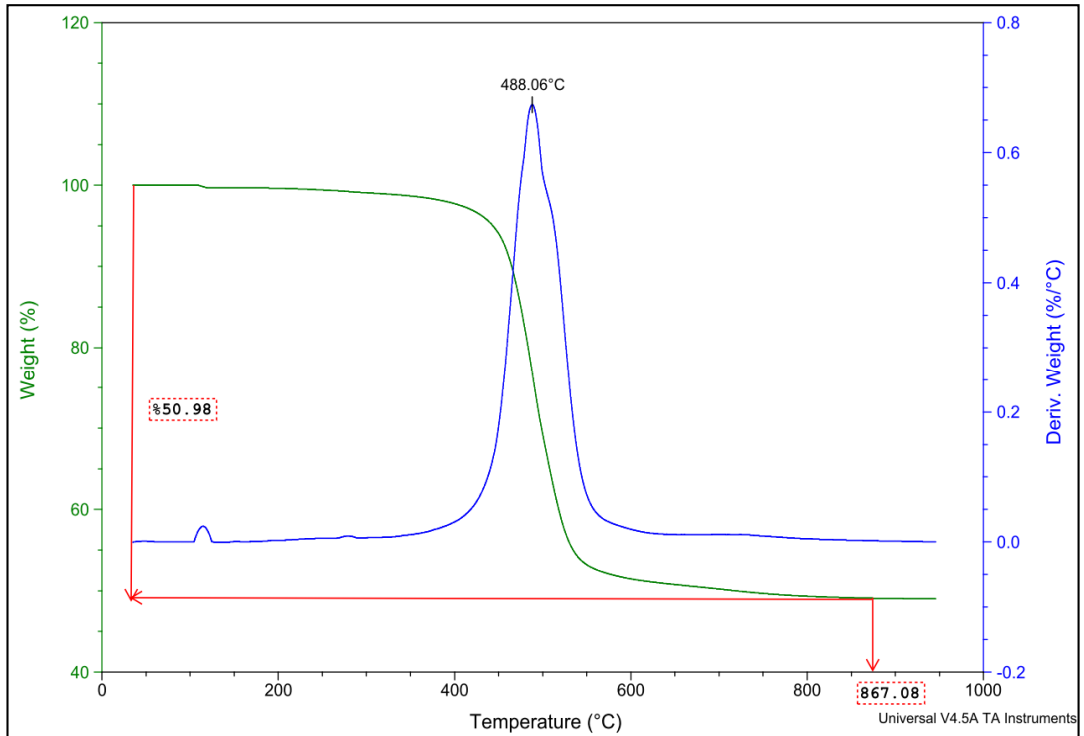


Şekil 4.32. $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{i-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimerin (preseramik toz) TGA grafiği (A8)

A3 ve A8 numaralı örnekler için TGA grafikleri karşılaştırıldığında, silisyuma bağlı organik grubun izobütil şeklinde değişmesinin ağırlık kaybını arttırdığı görülmüştür. A8 ve A9 örneklerinde de A3 ve A4’de olduğu gibi, bor oranının artmasıyla ağırlık kaybı artmış, seramik verimi azalmıştır.

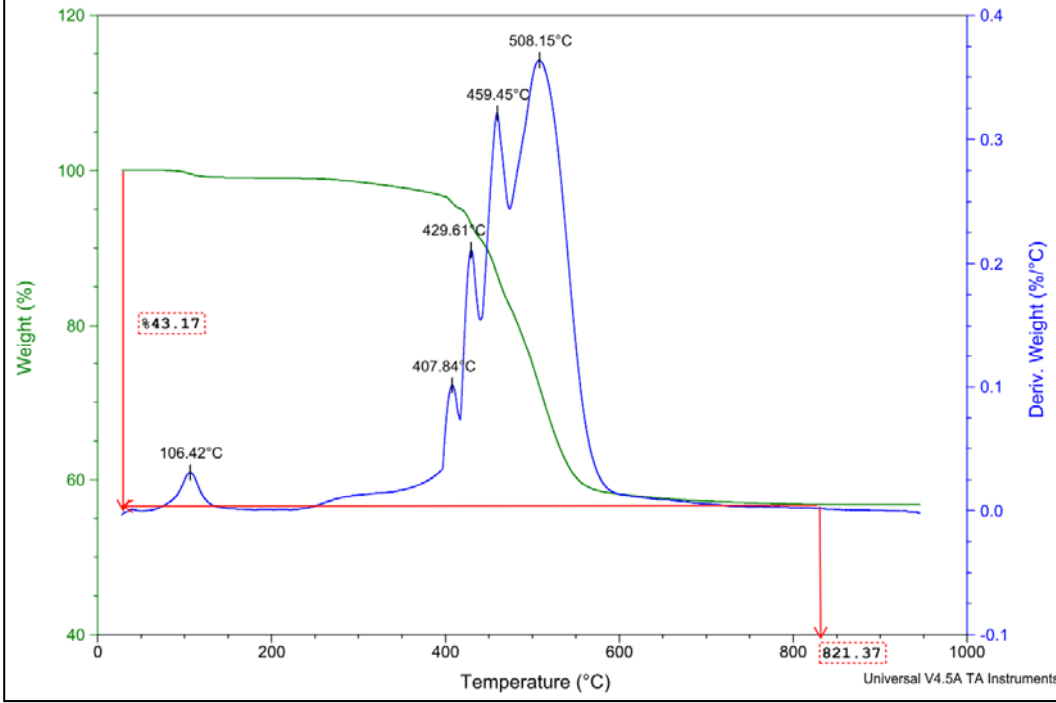


Şekil 4.33. $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{i-BTMS}$ (B/Si): 0,2 mol oranında sentezlenen SiBOC polimerin (preseramik toz) TGA grafiği (A9)



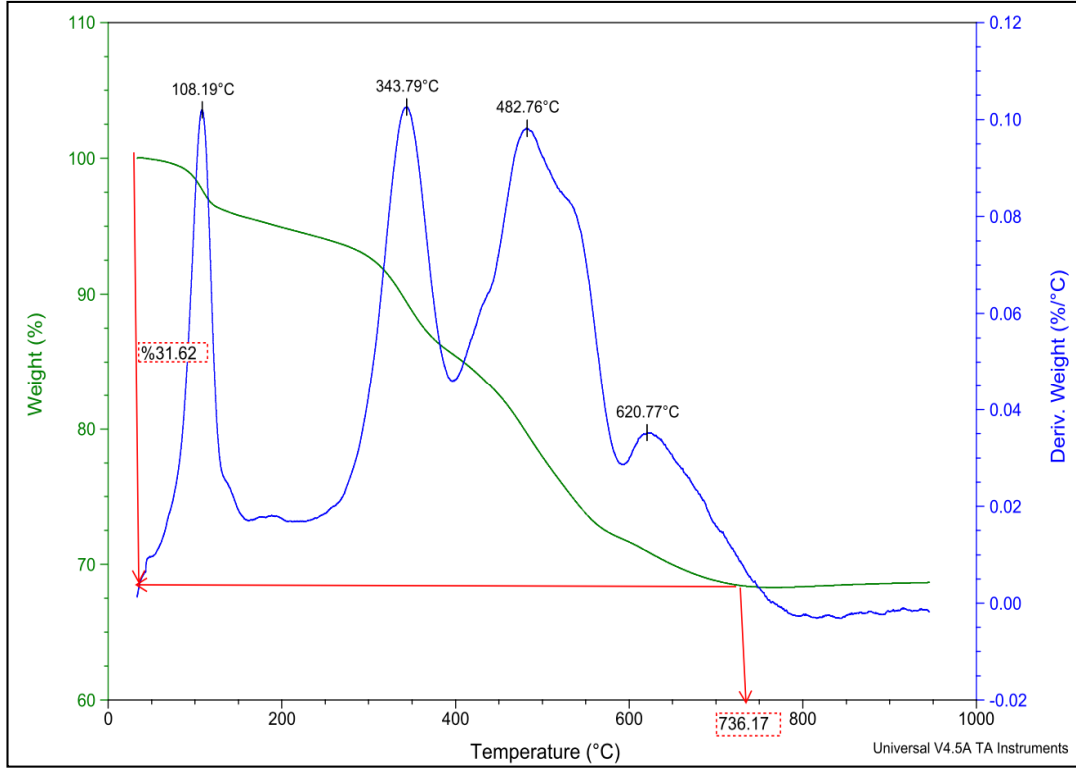
Şekil 4.34. $\text{TEB}/\text{n-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimerin (preseramik toz) TGA grafiği (B3)

B3 numaralı örneğe ait TGA grafikleri incelendiğinde aynı koşullarda borik asit kullanılan örnekler göre ağırlık kaybının arttığı ancak silana bağlı organik grubun izobütül şeklinde değişmesi ile ağırlık kaybında azalma olduğu görülmüştür.

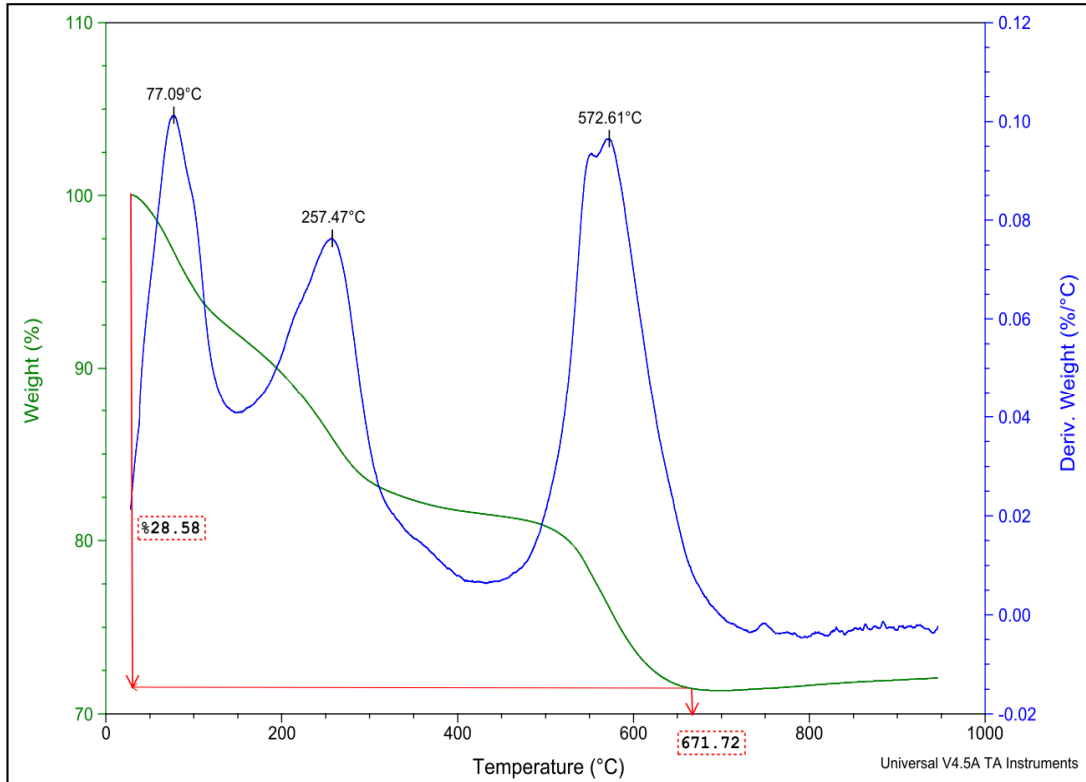


Şekil 4.35. **TEB/i-BTMS** (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimerin (preseramik toz) TGA grafiği (**B8**)

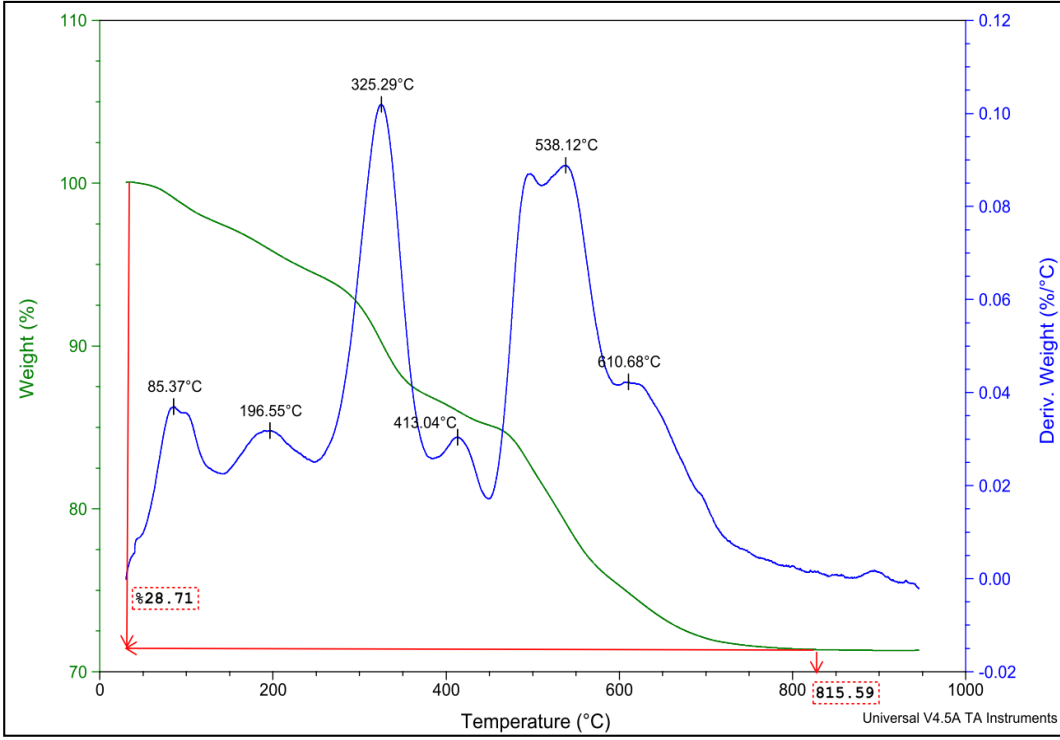
A8 ve B8 numaralı örnekler için TGA grafikleri karşılaştırıldığında, bor kaynağı olarak TEB kullanılan örneklerde ağırlık kaybının borik asitli örnekler göre yaklaşık %20 daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum, iki reaksiyonda elde edilen kondenzasyon ürünlerinin farklı olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.36. Siloksan/Boran = 1:2 mol oranındaki poliorganoborosiloksanın TGA grafiği



Şekil 4.37. Siloksan/Bor = 1:4 mol oranındaki poliorganoborosiloksanın TGA grafiği

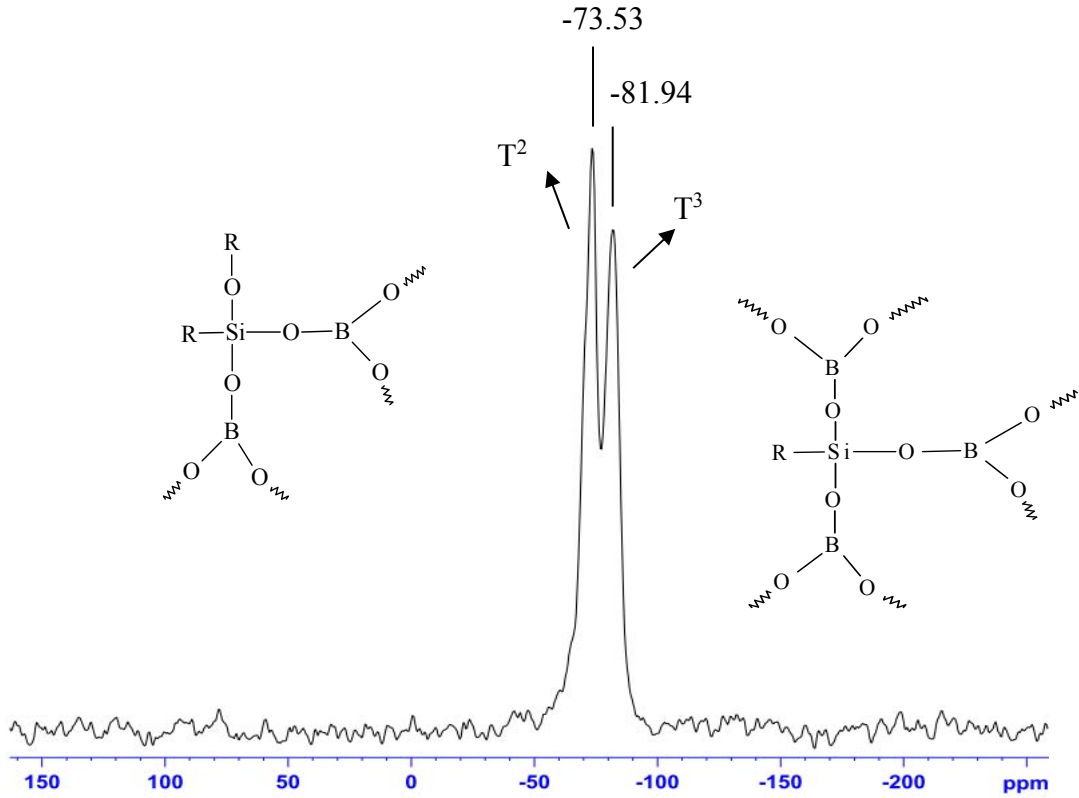


Şekil 4.38. Siloksan/Bor = 3:4 mol oranındaki poliorganoborosiloksanın TGA grafiği

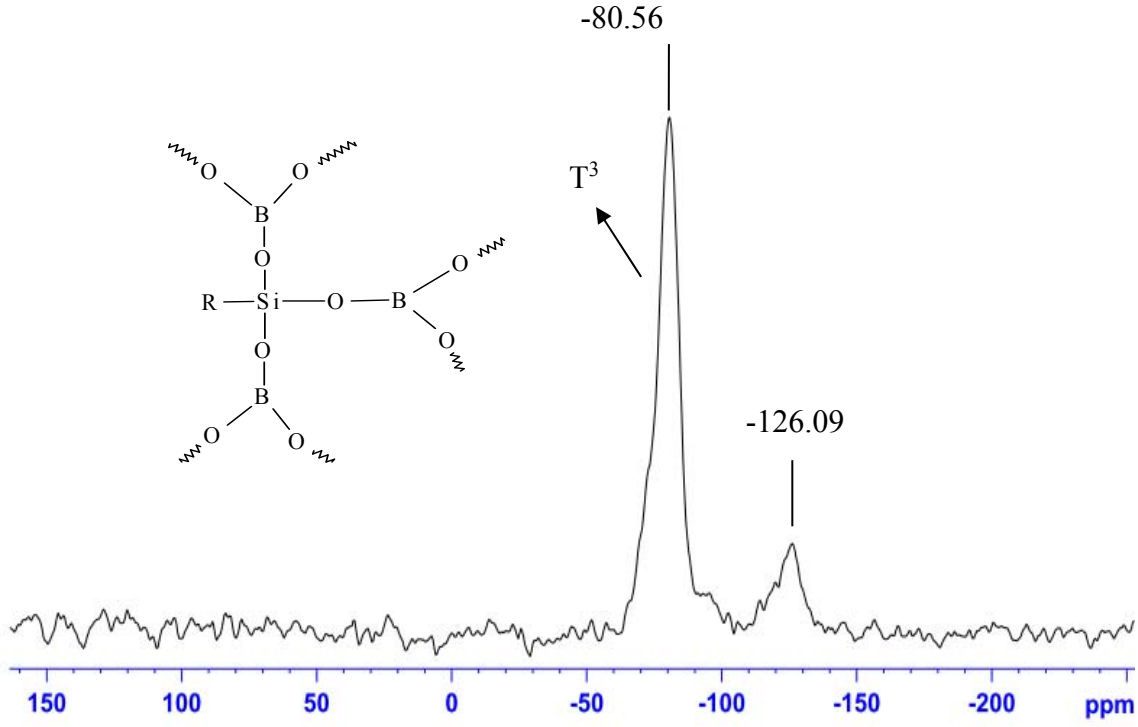
1:2 ve 1:4 siloksan/bor mol oranlarındaki poliorganoborosiloksanların TGA grafikleri incelendiğinde piroliz sırasındaki ağırlık kaybının bor oranı arttıkça azaldığı yani seramik veriminin arttığı gözlenmiştir. Ancak 3:4 siloksan/bor mol oranındaki poliorganoborosiloksanın TGA grafiğinde, bor oranı azaldığı halde ağırlık kaybında belirgin bir artış olmamıştır. Aynı zamanda bor oranının en yüksek olduğu 1:4 mol oranındaki poliorganoborosiloksanın TGA grafiğinde ağırlık kayıplarının daha düşük sıcaklıkta (671,72 °C) sona erdiği görülmüştür. Yapıdaki borun artması, kararlılığı arttırmış olabilir.

4.5. ^{29}Si -NMR Analizi

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan SiBOC polimer jelin (A3) ve 400°C 'de pirolizi sonucu elde edilen örneğin ^{29}Si -NMR'ı Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da verilmiştir. Literatür verileriyle uyumlu olarak Şekil 4.39'da -73.53 ve -81.94 ppm'de gözlenen pikler sırasıyla yapıda T^2 ($\text{R}_2(\text{OSi})_2$) ve T^3 ($\text{R}(\text{OSi})_3$) merkezlerinin varlığını göstermektedir. Şekil 4.40'daki -80.56 ppm'de gözlenen pik yapıda T^3 ($\text{R}(\text{OSi})_3$) merkezlerinin varlığını göstermektedir. -126.09 ppm'deki pik ise kullanılan cam veya kuartz yapıdaki tüpten kaynaklanan safsızlık olabilir.



Şekil 4.39. $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{n-BTMS}$ (B/Si): 0,1 mol oranında sentezlenen SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) ^{29}Si -NMR'ı (A3)



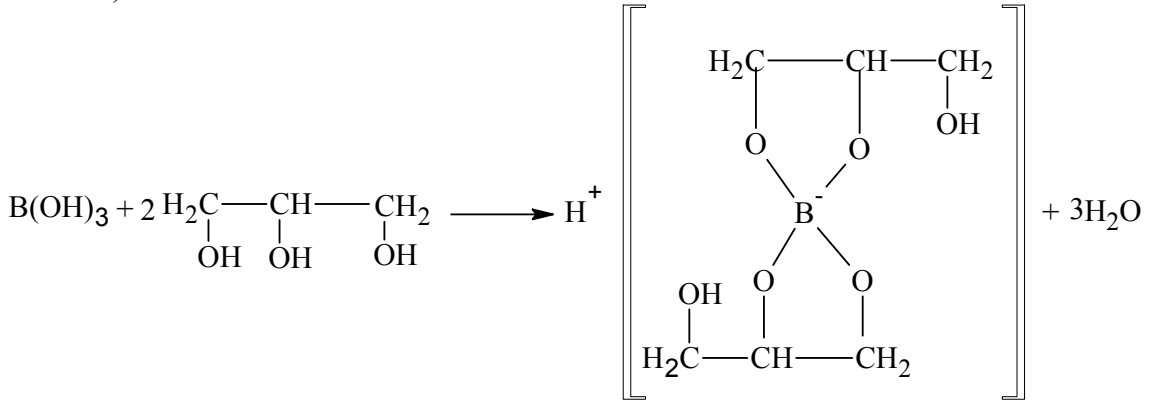
Şekil 4.40. H_3BO_3/n -BTMS (B/Si): 0,1 mol oranındaki SiBOC polimer başlatıcının (preseramik toz) $400^\circ C$ 'de pirolizi sonucu elde edilen örneğin ^{29}Si -NMR'ı (A3-400)

A3 örneğine ait ^{29}Si -NMR spektrumunda T^2 ve T^3 merkezlerinin varlığı yapıda Borik asit ile tamamen bağ yapmış alkoksi gruplarının yanında bağlanmadan kalan alkoksit gruplarının da varlığını göstermiştir. A3 örneğinin $400^\circ C$ 'de pirolizi sonucu elde edilen örneğin ^{29}Si -NMR spektrumunda ise sadece T^3 merkezinin varlığı piroliz sonucu elde edilen örnekte tüm alkoksi gruplarından bağlanmanın gerçekleştiğini gösterir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile hazırlanan silisyum bor oksikarbür (SiBOC) polimer jeller ve hidroborasyon reaksiyonu ile sentezlenen organoborosiloksan polimerlerin kurutulduktan sonra inert atmosferde pirolizi ile SiBOC seramikleri elde edilmiştir. SiBOC polimer jellerin ve seramik tozların yapısı, termal özellikleri ve kristallenme davranışları incelendiğinde elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

- n-BTMS ve i-BTMS'nin bor bileşikleri (H_3BO_3 , TEB) ile reaksiyonunda bor oranı arttıkça tüm reaksiyonlarda jelleşme sürelerinin kısaldığı görülmüştür. Borun jelleşme süresini kısaltması ağ oluşturucu olarak davrandığını ve silika ağına birleşerek Si-O-B (borosiloksan) bağlarını oluşturduğunu göstermektedir. Bor miktarının artmasıyla daha fazla borosiloksan bağının oluşması jelleşme süresinin kısalmasına neden olmuştur. n-BTMS ve i-BTMS'nin bor bileşikleri ile reaksiyonu sonunda sollarde, jel yapılarda ve seramik tozlarda borosiloksan bağlarının varlığı, FTIR analizi sonucunda da belirlenmiştir.
- n-BTMS ve i-BTMS'nin H_3BO_3 ile reaksiyonunda, reaksiyona gliserin ilavesi sonucu jelleşme sürelerinin kısaldığı gözlenmiştir. Borik asitin gliserolle etkileşimi aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi, borik asitten daha güçlü, kompleks bir asit verir. Burada bor atomları, tek elektron çiftine sahip ligantlarla boş 2p orbitalinin katılımıyla kompleks bir bileşik oluşturur. Reaksiyon ortamına gliserin ilavesi, reaksiyonda açığa çıkan su miktarını ve ortamın asitliğini artırır. Dolayısıyla gliserin ilavesi sonucu elde edilen sollarin daha uzun sürede jelleşmesi beklenebilir. Ancak ortama ilave edilen silanlar (n-BTMS ve i-BTMS) Bor-gliserol kompleksindeki -OH grupları ile $\equiv Si-O-R-O-B \equiv$ bağlarını oluşturur. Jelleşme süresinin kısalması gliserinli örneklerde, yapıdaki Si-O-R-O-B \equiv çapraz bağlarının kolayca oluşmasından kaynaklanmaktadır (Tsvetkova vd 2006).



- n-BTMS ve i-BTMS'nin bor bileşikleri (H_3BO_3 , TEB) ile reaksiyonunda ve farklı pH'larda H_2O ile reaksiyonunda elde edilen sollarin jelleşme süreleri üzerine ultrasonik uygulama ve mikrodalga uygulamasının etkisi incelenmiştir. Ultrasonik uygulama ve mikrodalga uygulaması sonucu, sollarin jelleşme sürelerinde azalma olmuştur. Mikrodalga uygulaması ultrasonik uygulamaya göre, jelleşme süresini daha fazla kısaltıcı etki göstermiştir. Ultrasonik uygulama, seramik malzemeler ve koloidal sistemler üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Sol-jel yönteminde ultrasonik uygulama, daha çok son yıllarda kullanılmaktadır ve yapısal oluşumu hızlandırmak ve bileşenlerin

homojenliğini sağlamak için kullanılmaktadır. Ultrasonik uygulama, hidroliz ve kondenzasyonu hızlandırdığından dolayı, jelleşme daha kısa sürede gerçekleşmiş olabilir. Mikrodalga uygulaması sırasında sol mikrodalga enerjisini absorplayarak içsel ısıya dönüştürmüş ve iç enerjisi artan solde, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızlanması ile jelleşme süresi kısalmış olabilir (Tsvetkova vd 2006).

- Sol-jel yöntemiyle sentezlenen SiBOC polimer jellerin, sol halinde ve toz halinde alınan FTIR spektrumlarında oluşan Si-O-B bağları incelenmiştir. Solde toz haline göre Si-O-B bağlarına ait pik şiddetlerinin daha az olduğu ve borik asite ait pik şiddetlerinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Buna göre, sol halindeyken bağlanmanın daha az gerçekleştiği ve bağlanmayan borik asitin bulunduğu söylenebilir. Su ve çözücülerin sıcaklık uygulaması ile uçurulması üzerine, borik asitin silanol ve alkoksi gruplarıyla Si-O-B bağlarını oluşturduğu söylenebilir.

- Sol-jel yöntemiyle sentezlenen toz halindeki SiBOC polimerin ve farklı sıcaklıklarda piroliz uygulanan örneklerin FTIR spektrumları incelendiğinde tüm örneklerde 500°C'ye kadar Si-O-B bağlarının bulunduğu ve 500°C'nin üzerinde Si-O-B bağlarının kaybolduğu gözlenmiştir. Buna bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda SiBOC ağında faz ayrılmasının arttığı söylenebilir. 1400°C'de piroliz uygulanan örneklerin FTIR ve XRD spektrumları β -SiC kristal oluşumunu açıklamaktadır. n-BTMS ve i-BTMS ile TEB kullanılarak elde edilen SiBOC polimerin 1400°C'de piroliz uygulanan örneklerine ait FTIR spektrumlarında tekrar Si-O-B bağlarının oluştuğu gözlenmiştir. Borik asitli örneklerde 1400°C'de Si-O-B bağ oluşumu gözlenmiştir. Buna göre, TEB kullanılan örneklerde borik asitli örneklere göre borosiloksan bağ sayısının daha fazla olduğu ve bu nedenle bu örneklerde jelleşme süresinin kısaldığı söylenebilir.

- Sol-jel yöntemiyle sentezlenen toz halindeki SiBOC polimerlerin farklı sıcaklıklarda piroliz uygulanan örneklerine ait XRD spektrumları incelendiğinde tüm örneklerde 600°C'ye kadar borik asit piki gözlenmiştir. Borosiloksan sistemlerin kararsız olduğu ve sulu ortamda hidroliz ile kolayca ayrılabilirdiği bilinmektedir. Hidrolizi önlemek ve borik asitin silika ağına birleşmesini sağlamak için, jel ısıtılmış ve yapıdaki suyun tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. 600°C'de borik asitin silika ağına birleşmesi ile borik asit pikinin kaybolduğu ve yapının tamamen amorf olduğu gözlenmiştir. 600°C'den 1200°C'ye kadar yapı amorf kalmıştır ve 1400°C'de β -SiC kristal oluşumu gözlenmiştir.

- TGA eğrilerinde A1, A2, A3, A4, A8, A9, B3, B8 örneklerinde görülen 400-500°C aralığındaki ağırlık kaybı Si-O-C bağlarının kopması ve organik grupların uzaklaşmasıyla ilgili olabilir. 500-800°C aralığında gerçekleşen azalma ise polimer seramik dönüşümü ve silisyum karbür birimlerinin oluşumu sırasındaki hidrojen kaybıyla ilgili olabilir.

- Hidroborasyon reaksiyonu ile sentezlenen organoborosiloksan polimerlerin kurutulduktan sonra inert atmosferde pirolizi ile elde edilen SiBOC seramikler, Liebau vd tarafından çalışılan örnek ile karşılaştırılmıştır. Halka boyutunun küçülmesi ile polimer ve seramik yapısında değişiklikler olduğu gözlenmiştir. TGA analizi, polimerin pirolizi sırasında karbon kaybının daha az olduğunu ve dolayısıyla elde edilen seramiğin daha iyi elektrik direnci sağlayacağını göstermiştir. XRD analizi ise, amorf yapıdan β -

SiC kristal yapısına geçişin 1200°C'nin üzerinde gerçekleştiğini ve daha yüksek sıcaklıklarda kararlı amorf SiBOC seramikler elde edildiğini göstermiştir (Liebau vd 2004).

- A3 ve A3-400 örneklerine ait ²⁹Si-NMR sonuçları, kurutulan jel örneklerinde borosiloksan bağlarının bulunduğunu ve piroliz sonucunda yapıdaki borosiloksan bağ sayısının ve çapraz bağlanmanın arttığını göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

- ABE, Y. and GUNJİ, T. 2004. Oligo and Polysiloxanes, *Progress in Polymer Science*, 29 (3): 149–182.
- ABRAHAM, T. 1991. High technology ceramics and applications. *Ceram. Ind.*, 11(2): 103-105.
- BAİ, H.W., WEN, G., HUANG, X.X., HAN, Z.X., ZHONG, B., HU, Z.X. and ZHANG, X.D. 2011. Synthesis and structural characterization of SiBOC ceramic fibers derived from single-source polyborosiloxane. *Journal of the European Ceramic Society*, 31: 931–940.
- BALCI, M. 2008. Reaksiyon mekanizmaları, Türkiye Bilimler Akademisi, Ankara, 480 s.
- BİÇER, A., YALÇIN, H. 2007. İnorganik kimyasal teknoloji, Gazi Kitabevi, Ankara, 448 s.
- BRINKER, J. and SCHERER, G.W. 1990. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Boston, 908 p.
- BROWN, H.C., and ZWEFEİ, G. 1960. Isomerization of Organoboranes Derived Addition Mechanism of Isomerization from Branched-Chain and Ring Olefins-Further Evidence for the Elimination-Addition Mechanism of Isomerization. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82: 1504-1505.
- BROWN, H.C. 1961. Hydroboration-A Powerful Synthetic Tool. *Tetrahedron*, 12: 117.
- CAHN, R.W. and HARRİS, B. 1969. Newer Forms of Carbon and their Uses. *Nature*, 221: 132-141.
- CAMPBELL, F.C. 2010. Structural Composite Materials. ASM International, United States of America, 612 p.
- CHAWLA, K.K. 1993. Ceramic Matrix Composites, Chapman Hall, London.
- CHI, K. 1983. Carbon-Containing Monolithic Glasses via the Sol–Gel Process. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 4: 704–717.
- COLOMBO, P., MERA, G., RİEDEL, R. and SORARU', G.D. 2010. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 (7): 1805–1837.
- DEVAPAL, D., PACKIRISAMY S., SREEJITH, K.J., RAVINDRAN, P.V. and GEORGE, B.K. 2010. Synthesis, Characterization and Ceramic Conversion Studies of Borosiloxane Oligomers from Phenyltrilkoxysilanes. *J. Inorg. Organomet. Poly.*, 20: 666-674.
- DIBANDJO, P., DİRE', S., BABONNEAU, F. and SORARU', G.D. 2008. New

Insights into the Nanostructure of High-C SiCO Glasses Obtained via Polymer Pyrolysis. Proc. XXI Int. Congr. Glass, Strasbourg, France, 1–7 July 2007 Glass Tech.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, 49 (4): 175–178.

- ERSOY, M.S. 2005. Lif Takviyeli Polimerik Kompozit Malzeme Tasarımı. Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, 79 s.
- GURON, MM., WEI, X., WELNA, D., KROGMAN, N., KIM, M.J., ALLCOCK, H. and SNEDDON, L.G. 2009. Preceramic Polymer Blends as Precursors for Boron-Carbide/ Silicon-Carbide Composite Ceramics and Ceramic Fibers. *Chem. Mater.*, 21: 1708–1715.
- GERVAIS, C. BABONNEAU, F. DALLABONA, N. and SORARU, G.D. 2001. Sol–Gel-derived Silicon–Boron Oxycarbide Glasses Containing Mixed Silicon Oxycarbide ($\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$) and Boron Oxycarbide ($\text{BC}_y\text{O}_{3-y}$) Units, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (10): 2160–2164.
- HARIS, B. 1986. Engineering Composite materials. The Institute of Metals, London, 1(15): 84-91.
- HENCH, L. and WEST, J. 1989. The Sol-Gel Process, *Chem. Rev.* 90: 33-72.
- HOLLEMAN, A.F. and WIBERG, E. 2001. Inorganic Chemistry, Academic Press: San Diego, 499 p.
- IRWIN, A.D., HOLMGREN, J.S., ZERDA, T.W. and JONAS, J. 1987. Spectroscopic Investigations of Borosiloxane Bond Formation in the Sol–Gel Process. *J. Non Cryst. Solids*, 89: 191–205.
- IRWIN, A. D., HOLMGREN, J.S. and JONAS, J. 1988. Solid State ^{29}Si and ^{11}B NMR Studies of Sol–Gel Derived Borosilicates. *J. Non-Cryst. Solids*, 101: 249–254.
- KAYA, T. 2006. Sol-jel yöntemi ile $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seramik kompozit oksit üretimi, karakterizasyonu ve ZrO_2 'nin parametrik etkilerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniv. Ankara, 101s.
- KAZANCI, A. 2010. Polimer schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve katalizör özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniv. 93s.
- KLEEBE, H.J. and BLUM, Y.D. 2008. SiCO Ceramic With High Excess Free Carbon. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (5): 1037–1042.
- KOLLONITISCH, J. 1961. Reductive Ring Cleavage of Tetrahydrofurans by Diborane. *J. Am.Chem.Soc.*, 83: 1515.
- KREITH, F. and GOSWAMI, Y. 2004. The CRC Handbook of Mechanical Engineering, 2nd edition. pp. 12-2, Boca Raton.
- Lİ, Y., RUOFF, R.S. and CHANG, R.P.H. 2003. Boric Acid Nanotubes, Nanotips, Nanorods, Microtubes and Microtips. *Chem. Mater.* 15: 3276 – 3285.

- LIEBAU, V., HAUSER, R. and RIEDEL, R. 2004. Amorphous SiBCO ceramics derived from novel polymeric precursors. *Comp. Rend. Chim.*, 7: 463-469.
- MERA, G. and RIEDEL, R. 2009. Organosilicon-Based Polymers as Precursors for Ceramics, pp. 51–89 in *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications*, Edited by P. Colombo, R. Riedel, G. D. Soraru, and H.-J. Kleebe. DEStech Publications Inc., Lancaster, PA, USA.
- MICHAEL, A., SHERCLIFF, H., and CEBON, D. 2007. *Materials: engineering, science, processing and design* (1st ed.). Butterworth-Heinemann, Canada, 502 p.
- MILLER, R. D. and MICHL, J. 1989. Polysilane High Polymers. *Chem. Rev.*, 89: 1359–1410.
- MORTIMER, C.E. 1975. *Chemistry: A Conceptual Approach* (3rd ed.). New York, D. Van Nostrad Company.
- NAGAIAH, N.R., KAPAT, J.S., AN, L. and CHOW, L. 2006. Novel Polymer Derived Ceramic-High Temperature Heat Flux Sensor for Gas Turbine Environment, *Journal of Physics: Conference Series* 34: 458–463 International MEMS Conference
- NEDELEC, J.M. 2007. Sol-Gel Processing of Nanostructured Inorganic Scintillating Materials. *J. Nanomet.*, 8: doi:10.1155/2007/36392.
- ONARAN, K. 1993. *Malzeme Bilimi*, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul, 368 s.
- ÖZDEMİR, A. 2006. Seramik malzemelerin kırılma tokluğu değerlerinin üç boyutlu sonlu elemanlar yöntemi ile teorik olarak belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniv. 65 s.
- PEÑA-ALONSO, R., MARIOTTO, G., GERVAIS, C., BABONNEAU, F. and SORARU, G.D. 2007-a. New Insights on the High-Temperature Nanostructure Evolution of SiOC and B-Doped SiBOC Polymer-Derived Glasses. *Chem. Mater.*, 19: 5694-5702.
- PHILLIPS, D.C., SAMBELL, R.A.J. and BOWEN, D.H. 1972. The mechanical properties of carbon fibre reinforced Pyrex glass. *J Mater Sci*, 7: 1454-1464.
- PREWO, K.M., BRENNAN, J.J. 1980. High-strength silicon carbide fibre-reinforced glass-matrix composites. *J Mater Sci*, 15: 463-468.
- RIEDEL, R. PASSING, G. SCHOENFELDER, H. and BROOK, R. J. 1992. Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures. *Nature*, 355: 714–717.
- RIEDEL, R., KLEEBE, H.J., SCHOENFELDER, H. and ALDINGER, F. 1995. A

- Covalent Micro/Nano-Composite Resistant to High-Temperature Oxidation. *Nature* (London), 374: 526–528.
- RIEDEL, R. MERA, G. HAUSER, R. and KLONCZYNSKI, A. 2006. Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications—A review. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 114: 425–444.
- SANIGÖK, Ü. 1987. *Anorganik Endüstriyel Kimya*. İstanbul Üniv. 685 s.
- SAVAGE, G. 1993. *Carbon-Carbon Composites*, Chapman & Hall, London, 262 p.
- SCHIAVON, M.A., ARMELIN, N.A., and YOSHIDA, I.V.P. 2008. Novel poly(borosiloxane) precursors to amorphous SiBCO ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, 112 (3): 1047–1054.
- SCHUBERT, U. and HÜSING, N. 2005. *Synthesis of Inorganic Material*. Weinheim, Germany, 361 p.
- SIQUEIRA, R.L., YOSHIDA, I.V.P., PARDINI, L.C. and SCHIAVON, M.A. 2007. Poly(borosiloxanes) as Precursors for Carbon Fiber Ceramic Matrix Composites. *Mater. Research*, 10 (2): 147-151.
- SORARU, G.D., ANDREA, G.D., CAMPOSTRINI, R., BABONNEAU, F. and MARIOTTO, G. 1995. Structural Characterization and High Temperature Behaviour of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol–Gel Precursors Containing Si–H Bonds. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78: 379–387.
- SORARU, G.D., DALLABONA, N., GERVAIS, C. and BABONNEAU, F. 1999. Organically Modified SiO₂ - B₂O₃ Gels Displaying a High Content of Borosiloxane (B - O - Si) Bonds. *Chem. Mater.*, 11: 910-919.
- SORARU, G.D., BABONNEAU, F., GERVAIS, C. and DALLABONA, N. 2000. Hybrid RSiO 1:5 /B₂O₃ Gels from Modified Silicon Alkoxides and Boric Acid. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 18: 11–19.
- STEIN, K.J., SCHORR, B.S. and MARDER, A.R. 1999. Erosion of thermal spray MCr–Cr₃C₂ cermet coatings. *Wear*, 224: 153–159.
- SWHARTZ, M. 1997. Composite materials. *Prentice Hall PTR, New Jersey*, 1(15): 170-171.
- ŞAHİN, Y. 2000. *Kompozit Malzemelere Giriş*. Gazi Kitabevi, Ankara, 327 s.
- TSVETKOVA, I.N., SHILOVA, O.A., SHILOV, V.V., SHAULOV, A.YU., GOMZA, YU.P. and KHASHKOVSKIĬ S.V. 2006. Sol–Gel Synthesis and Investigation of Hybrid Organic–Inorganic Borosilicate Nanocomposites. *Glass Phys. Chem.*, 32 (2): 218–227.

- UHLMANN, D.R., SURATWALA, T., DAVIDSON, K., BOULTON, J.M. and TEOWEE, G. 1997. Sol-Gel Derived Coatings on Glass. *J. Non-Crys. Solids*, 218: 113-122.
- ULUŞEN, T. 2008. Plastik Esaslı Kompozit Malzemelerin Kimyasal Kaplama İşlemlerinin İncelenmesi. Trakya Üniv. Edirne, 62 s.
- Vizyon 2023 Projesi Malzeme Teknolojileri Strateji Grubu. 2006. Malzeme Teknolojisi Strateji Raporu, Tübitak, Ankara.
- WANG, Q., FU, L., HU, X., ZHANG, Z. and XIE, Z. 2005. Preparation and Properties of Borosiloxane Gels. *J. Appl. Poly. Sci.*, 99: 719–724.
- WANG, Z.-C. ALDINGER, F. and RIEDEL, R. 2001. Novel Silicon–Boron–Carbon Nitrogen Materials Thermally Stable up to 2200°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84: 2179–2183.
- WRIGHT, J.D. and SOMMERDIJK, N.A.J.M. 2001. Sol-gel Materials Chemistry and Applications. CRC pres. London, Newyork Washington D.C.
- YENIALACA, Ç. 2009. Bor ve kullanım alanları. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniv. 33 s.
- ZAIDLEWICZ, M., BAUM, O. and SREBNIK, M. 1995. Borane Dimethyl Sulfide. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Chichester and New York, 389 p.
- ZHANG, H. and PANTANO, C.G. 1990. Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73: 958–963.

ÖZGEÇMİŞ

Ayşegül GENÇER 1987 yılında Antalya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya'da tamamladı. 2005 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nden 2010 yılında Kimya Öğretmeni olarak mezun oldu. 2010 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesinde Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2011 yılının Eylül ayından bu yana Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.