



65376 2006-19
TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE
BOR KARBÜR ÜRETİMİ

PROJE NO: MİSAG-217

65376

**Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu**

**Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee**

**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE
BOR KARBÜR ÜRETİMİ**

PROJE NO: MİSAG-217

65376

**Prof. Dr. H. ÖNDER ÖZBELGE
MUSTAFA KARAMAN**

Ocak 2006

ANKARA

**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE
BOR KARBÜR ÜRETİMİ
PROJE NO: MİSAG-217**

ÖNSÖZ

Bu proje çalışması, TÜBİTAK (Proje No: MİSAG-217) ve ODTÜ-BAP (Proje No: BAP-08-11-DPT2002K120510-İM-5) tarafından desteklenmiştir. Projenin tamamlanması için gerekli olan ekonomik desteği sağladığından dolayı her iki kuruma da teşekkür ederiz. Ayrıca, deney düzeneğinin kurulmasındaki ve teknik sorunların giderilmesindeki özverili çalışmalarından dolayı ODTÜ Kimya Mühendisliği Atölye görevlilerine, X ışınları kırılım analizleri için ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ali Çulfaz'a, ve XPS analizleri için ODTÜ Merkezi Laboratuvar personeline teşekkür ederiz. Deney düzeneğinin kurulmasındaki katkıları ve kalibrasyon deneylerindeki yardımları nedeniyle yüksek lisans öğrencisi Sn. Fatih Fırat'a, ve değerli yorum ve tecrübelerini bütün çalışma boyunca bizlerle paylaşan ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. N. Aslı Sezgi'ye teşekkürlerimizi sunarız.

TÜBİTAK MİSAG-217 No'lu proje kapsamında, doktora öğrencisi Mustafa Karaman'ın 'Production of Boron Carbide by Chemical Vapor Deposition Process' konulu doktora tez çalışmasında son aşamaya gelinmiştir. Tez çalışması süresince 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (İzmir) ve 1. Ulusal Bor Çalıştayın da sözlü sunumlar yapılmıştır. 1. Ulusal Bor Çalıştayında 'Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Bor Karbür Üretimi' başlıklı makale yayımlanmış olup, 'Kinetic Investigation of Chemical Vapor Deposition of Boron Carbide on Tungsten Substrates' isimli makale de incelenmek için 'Industrial and Engineering Chemistry' isimli uluslararası derginin editörüne gönderilmiştir. Ayrıca Boston'da yapılan '2005 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting' de 'Mechanism of CVD of Boron Carbide from BCl₃-CH₄-H₂ Gas Mixture' isimli poster sunulmuş olup ilgili makale de MRS editörlerine gönderilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iii
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	x
A. GİRİŞ	1
B. GEREÇ VE YÖNTEM	5
B.1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	
B.1.a. Deney Düzenegi	6
B.1.b. Deney Yöntemi	9
C. SONUÇLAR ve İRDELEME	11
C.1 Reaktör Çıkış Gazlarının FTIR Analiz Sonuçları	11
C.2 Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmaları	13
C.2.a X-Işınları Kırılım (XRD) Analizi Sonuçları	13
C.2.b X-Işınları Foto Elektron Spektrofotometre (XPS) Analizi Sonuçları	16
C.3 Kaplama İşlemi Sırasında Oluşan Reaksiyonlar	17
C.4 Reaktör Giriş Gazlarının Molar Oranlarının Reaksiyon Hızlarına, Seçiciliklerine ve Dönüşümlerine Etkisi	23
C.5 Madde Denkliğiden ve Ağırlık Farkından Hesaplanan Kütlelerin Karşılaştırılması	34
C.6 Modelleme Çalışması Sonuçları	36
D. DEĞERLENDİRME	57
E. ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	59

EK 1. FTIR Kalibrasyon Metodları	61
EK 2. X-Işınları Kırılım Verileri	64
EK 3. Modellerden Hız Denklemlerinin Çıkarılması	68
EK 4 Deneysel Verilerin Modelleme Sonucunda Elde Edilen Hız Denklemleri ve Arrhenius Tipi Hız Denklemi ile Karşılaştırılması	70
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU	72
ŞEKİL LİSTESİ	
Şekil A.1. Bor karbür'ün rombohedral kristal yapısı	3
Şekil A.2. Kimyasal buhar biriktirme işlemindeki temel adımlar	5
Şekil B.1 Deney Düzenegi	7
Şekil B.2 Çift taraflı Çarpan Jet Reaktör	8
Şekil C.1 Reaktör Çıkış Gazlarının Tipik FTIR Spektrumu (Folyo Isıtılmadan Önce)	12
Şekil C.2 Reaktör Çıkış Gazlarının Tipik FTIR Spektrumu (Folyo Isıtıldıktan Sonra)	12
Şekil C.3 X-Işınları Kırılım Analiz Sonucu (T=1150 °C, 2.84% BCl ₃ , 1.94% CH ₄ ve 95.22% H ₂)	14
Şekil C.4 1100°C, 1200°C ve 1300°C üretilen malzemenin XRD desenleri (2.84% BCl ₃ , 1.94% CH ₄ and 95.22% H ₂)	15
Şekil C.5 XPS a)B _{1s} b)C _{1s} spektrumları (Shirley zemini ve spektrum dekonvolüsyonu ile birlikte)	17
Şekil C.6 Reaktör Çıkış Gazlarının Molar Oranlarının Zamana Bağlı Değişimi (T=1150°C, y _{BCl₃} _o =0,089, y _{CH₄} _o =0,02, y _{H₂} _o =0,891)	21
Şekil C.7 Reaktör Girişindeki BCl ₃ Mol Oranının, bor karbür dönüşümüne etkisi	25
Şekil C.8 Reaktör Girişindeki BCl ₃ Mol Oranının, diklorobor dönüşümüne etkisi	25
Şekil C.9 Reaktör Girişindeki BCl ₃ Mol Oranının, bor karbür seçiciliğine etkisi	26
Şekil C.10 Reaktör Girişindeki BCl ₃ Mol Oranının, diklorobor seçiciliğine etkisi	26
Şekil C.11 Reaktör Girişindeki BCl ₃ Mol Oranının, bor karbür	

oluşum hızına etkisi	27
Şekil C.12 Reaktör Girişindeki BCl_3 Mol Oranının, diklorobor oluşum hızına etkisi	27
Şekil C.13 Folyo Sıcaklığının B_4C oluşum Hızına Etkisi	28
Şekil C.14 Folyo Sıcaklığının BHCl_2 Oluşum Hızına Etkisi	28
Şekil C.15 Folyo Sıcaklığının Dönüşümlere Etkisi	29
Şekil C.16 Folyo Sıcaklığının Seçiciliklere Etkisi	29
Şekil C.17 Reaktör Girişindeki CH_4 Mol Oranının Dönüşümlere Etkisi	31
Şekil C.18 Reaktör Girişindeki CH_4 Mol Oranının B_4C Oluşum Hızına Etkisi	31
Şekil C.19 Reaktör Girişindeki CH_4 Mol Oranının BHCl_2 Oluşum Hızına Etkisi	32
Şekil C.20 Reaktör Girişindeki CH_4 Mol Oranının Seçiciliklere Etkisi	32
Şekil C.21 Reaktör Girişindeki H_2 Mol Oranının B_4C Oluşum Hızına Etkisi	33
Şekil C.22 Reaktör Girişindeki H_2 Mol Oranının BHCl_2 Oluşum Hızına Etkisi	33
Şekil C.23 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 1 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	39
Şekil C.24 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 1 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	39
Şekil C.25 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 1 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	40
Şekil C.26 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 1 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	40

Şekil C.27 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 2 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	42
Şekil C.28 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 2 den tahmin edilen hız verileri arasında ki Karşılaştırması	42
Şekil C.29 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 2 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	43
Şekil C.30 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 2 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	43
Şekil C.31 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 3 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	45
Şekil C.32 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 3 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	45
Şekil C.33 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 3 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	46
Şekil C.34 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 3 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	46
Şekil C.35 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 4 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	48

Şekil C.36 Reaktör girişindeki metan gazının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 4 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	48
Şekil C.37 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 4 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	49
Şekil C.38 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 4 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	49
Şekil C.39 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 5 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	51
Şekil C.40 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 5 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	51
Şekil C.41 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 5 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	52
Şekil C.42 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 5 den tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	52
Şekil C.43 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 6 dan tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	54
Şekil C.44 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 6 dan tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	54
Şekil C.45 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 6 dan tahmin edilen hız verileri arasında ki	

karşılaştırması	55
Şekil C.46 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen ve Model 6 dan tahmin edilen hız verileri arasında ki karşılaştırması	55
Şekil E.1 Metan Gazı İçin FTIR Kalibrasyon Eğrisi	62
Şekil E-2 BCl ₃ gazı için FTIR Kalibrasyon Eğrisi	63
Şekil E-3 HCl gazı için FTIR Kalibrasyon Eğrisi	63
Şekil E.4 Arrhenius denkleminde ve Model 6'dan bulunan hız verilerinin karşılaştırılması	71

TABLO LİSTESİ

Tablo A.1. Bor Karbür'ün Fiziksel Özellikleri	2
Tablo A.2. Bor Karbürün Fiber Özelliklerinin Diğer Sert Malzemelerle Karşılaştırılması	2
Tablo B.1 Deneysel Parametreler	10
Tablo C.1 Reaksiyon Bileşenlerinin FTIR Spektrumlarındaki Tepe Gruplarının Oluştığı Dalga Numaraları Aralıkları	11
Tablo C.2 Stokiyometrik Tablo	19
Tablo C.3 Kaplanan Madde Ağırlıklarının Karşılaştırılması	35
Tablo C.4 Model Parametreleri ve İstatistiksel R ² değerleri	56
Tablo E.1 Bor Karbür'ün XRD Bilgisi	65
Tablo E.2 Bor'un XRD Bilgisi	65
Tablo E.3 α-Tungsten Karbür'ün XRD	66
Tablo E.4 Tungsten Karbür'ün XRD	66
Tablo E.5 Tungsten'in XRD Bilgisi	66
Tablo E.6 Karbon'un (Elmas) XRD Bilgisi	66
Tablo E.7 Karbon'un (Grafitik) XRD Bilgisi	66
Tablo E.8 Silikon Karbür'ün XRD Bilgisi	67
Tablo E.9 Silikon Oksit'in XRD Bilgisi	67
Tablo E.10 Gerçek reaksiyon hızları ile iki farklı yöntemden elde edilen hız verilerinin karşılaştırılması	71

ÖZET

Mekanik, ısı, kimyasal ve elektriksel özellikleri ile bor karbür (B_4C) diğer birçok refrakter malzemedan üstün özelliklerde olduğundan endüstride geniş bir uygulama alanı bulmaktadır, gelecekte de yeni kullanım alanları bulacaktır. Bu uygulamaların başlıcaları, nükleer endüstrisinde nötron absorplayıcısı olarak, yüksek çarpma direnci (impact resistance) nedeniyle zırh yapmada ve sürtünme direnci nedeniyle metal kaplamalardadır. Yakın zamanlarda bor karbür yüksek ergime noktası, düşük yoğunluğu ve kimyasallara olan direnci nedeniyle Al ve Ni ile kompozit yapmadaki uygunluğu ile dikkati çekmektedir. Bor karbürle yapılan ince kaplamalar aşınmaya dirençli olmaktadır. Bor karbürle kaplanmış bor fiberleri kullanılarak üretilen titanyum/aluminyum bor kompozitlerinin gerilme direnci yüksek olmaktadır.

Bor karbür 1980 li yıllara kadar çok yüksek sıcaklıklarda ($2000-2400^{\circ}C$) düşük mekanik ve kimyasal özelliklerde üretilebilmiştir [1]. Kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi ile kolayca ve ekonomik olarak, düşük sıcaklıklarda, iyi niteliklerde ürün üretmek mümkün olduğundan bu yöntem bor karbür üretimi için en uygun yöntem olarak öne çıkmaktadır [2].

KBB ile bor karbür üretmede termodinamik denge modelleri biriktirme sürecini modellemede yeterli değildir [2]. Biriktirme mekanizmasının anlaşılması için sürecin kütle transferi ve kimyasal kinetik adımları açısından incelenmesi gerekir.

Bu çalışmada, bor karbür $CH_4-H_2-BCl_3$ gaz karışımı kullanılarak tungsten folyo yüzeyinde KBB yöntemi ile üretilmiştir. Bu süreçteki kütle transfer adımının önemi kullanılan çift taraflı çarpan-jet reaktör konfigürasyonu ile en aza indirilerek, elde edilen deneysel veriler ışığında reaksiyon kinetiği ve biriktirme mekanizması hakkında değerli bilgilere ulaşılmıştır. Reaktör çıkışına bağlanan FTIR spektrofotometresi yardımı ile, reaktör çıkış gazlarının nitel ve nicel analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda yüzeyde bor karbürü oluşturan reaksiyona ek olarak, gaz fazındaki bir başka reaksiyon sonucunda diklorobor ($BHCl_2$)'un oluştuğu kanıtlanmıştır. Deneysel parametreler folyo sıcaklığı ile reaktör girişindeki metan ve bor

triklorürün molar oranları olup, bu parametrelerin iki ana reaksiyonun hızlarına, dönüşümlerine ve seçiciliklerine etkileri irdelenmiş ve bu veriler mekanizma önerme çalışmalarında kullanılmıştır. Bir çok reaksiyon mekanizması modellenmiş ve bu modellerin deneyler sonucunda gözlenen hız verilerine uyumluluğu istatistiksel olarak test edilmiştir. Sonuçta önerilen modeller arasında deneysel verilere tatminkar düzeyde uyumlu bir mekanizma açığa çıkarılmıştır. Bu modelde, ayrışmasız olarak yüzeyde tutunmuş olan bor triklorür, yine yüzeyde metanın ayrışması sonucu oluşmuş olan CH_3 ile tepkimeye girerek, yüzeyde BCs ara bileşiğini oluşturur. Bu ara bileşik, yüzeyde tutunmuş bor triklorür ve gaz fazındaki hidrojen ile bir kısım seri reaksiyonlar sonucunda bor karbürü oluşturur. Önerilen mekanizmada diklorobor gazının sadece gaz fazındaki reaksiyon ile oluştuğu var sayılmıştır. Bütün deneysel veriler, ayrıca Arrhenius tipi bir hız denklemiyle de ifade edilmiştir. “Non-linear curve fitting” yöntemi uygulanarak, bor karbür oluşum reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 55.5 kJoule/mol olarak bulunmuştur. Bor karbür oluşum reaksiyonu, reaktör girişindeki bor triklorürün mol oranının 0.35, metanın mol oranının ile 0.64'üncü kuvvetleri ile orantılıdır.

Kaplanan ürünlerin faz ve kompozüsyon belirleme işlemlerinde XRD ve XPS metodları kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Buhar Biriktirme, Bor Karbür, Reaksiyon Kinetiği, Mekanizma

ABSTRACT

Due to its excellent mechanical, thermal, chemical and electrical properties superior to many refractory materials boron carbide (B_4C) finds a vast industrial demand at the present and will find many new uses in the future. The main uses are in the nuclear industry as neutron absorber, in production of armours with its high impact resistance, in metal coatings with its low surface friction properties. Recently, B_4C gained importance in making composites with Al and Ni due to its high melting point, low density and resistance to chemicals. Titanium/Aluminum composites made using boron fibers coated with boron carbide have high tensile strength.

Boron carbide could be produced at high temperatures (2000-2400°C) with low mechanical and chemical properties previously [1]. It is possible to produce good quality B_4C at lower temperatures, and at a lower cost with chemical vapor deposition (CVD). Therefore CVD is an attractive method to produce B_4C [2]. In production of B_4C with CVD, thermodynamic equilibrium models are not sufficient to model the deposition process [2]. To understand the deposition mechanism the process has to be analyzed with respect to mass transfer and kinetics steps.

In this study, boron carbide was produced by CVD method from a $CH_4-H_2-BCl_3$ gas mixture on tungsten substrates. In this process, the effect of mass transport on reaction kinetics was minimised by using a dual impinging-jet reactor configuration to get a detailed kinetic information on reaction kinetics and deposition mechanism. An FTIR spectrophotometer was connected at the reactor outlet stream to make both qualitative and quantitative analysis of the reactor exit gases. After such analyses, the formation of dichloroborane ($BHCl_2$) in a gas phase reaction was proved in addition to the boron carbide formation reaction on the substrate surface. The experimental parameters are the temperature of the substrate, and the molar fractions of methane and borontrichloride at the reactor inlet. The effects of those parameters

on the reaction rates, conversions and selectivities were analysed and such analysis were used in mechanism determination studies. Many reaction models were proposed, and the models were checked by statistically fitting the experimental rate values to the model expressions. At the end, among the many of the proposed models, a model that fits the experimental data best, was postulated to be the satisfactory model. In this model, boron trichloride is adsorbed on the surface non-dissociatively, whereas hydrogen and methane are adsorbed dissociatively. BC is formed on the solid surface through the reaction of adsorbed boron trichloride with adsorbed methane in the form of CH_3 . Produced BC is reacted in successive series reactions including adsorbed boron trichloride and gaseous hydrogen to produce boron carbide in the end. In the proposed mechanism, dichloroborane is produced only through the gas phase reaction between boron trichloride and hydrogen.

Collective experimental rate data was also fit into an Arrhenius type of a model equation. Using non-linear regression analysis, the activation energy of the boron carbide formation reaction was found as 55,5 kJoule/mol. The boron carbide formation reaction was found to be proportional with the 0,35 power of the initial boron trichloride concentration and 0,64 power of the initial methane concentration.

The phase and composition analyses of the produced deposits were done by XRD and XPS methods, respectively.

Keywords: Chemical Vapor Deposition, Boron Carbide, Reaction Kinetics, Mechanism

A. GİRİŞ

Bor karbür sahip olduğu üstün mekanik ve fiziksel özellikleri ile önemli bir bor bileşiğidir. Kübik bor nitrürden sonra en sert bor içeren malzeme bor karbürdür. Yüksek ergime noktası ve elastik modülü, geniş nötron yakalama alanı, düşük yoğunluğu, kimyasal dayanımı ve çarpıcı ısı ve elektriksel özellikleri ile bor karbür, ileri teknoloji uygulamalarında aranan bir malzeme haline gelmiştir. Elmas, silikon karbür, bor nitrür gibi diğer sert malzemelere kıyasla, bor karbür üzerine yapılan çalışmalar kısıtlıdır. Ancak günümüzde özellikle elektronik, nükleer, uzay, tıp ve savunma endüstrilerinin yüksek kalitede bor karbür gereksinimleri, bu malzeme üzerine yapılan çalışmaların artmasına yol açmıştır [2].

Bor karbür'ün fiziksel özellikleri Tablo A.1'de verilmiştir. Ayrıca Tablo A.2'de, bor karbür liflerinin özelliklerinin diğer bazı sert malzemelerin özellikleri ile karşılaştırılması verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı üzere, bor karbür oda sıcaklığında elmas ve bor nitrür'den sonra gelen üçüncü sert malzemedir. Ancak sıcaklık arttıkça elmas ve bor nitrür'ün sertlik değerleri düşer. Bor karbür ise yüksek sıcaklıklarda sertliğini koruması ile tanınır [3].

B_4C , bor-karbon sistemindeki en kararlı yapıdır. Şekil A.1'de gösterilen bor karbür en uzun köşegeninde üç atomlu zincir içeren rombohedral (eşkenar dörtgen) bir yapıya sahiptir. Bor karbür tek fazlı bir malzeme olarak %8 ile %20 arasında karbon içerir. Bu geniş karbon yüzdesi aralığının nedeni, ikosahedral zincirlerdeki bor ve karbon atomlarının sürekli yer değiştirmeleridir [4].

Bor karbür endüstride genellikle bor anhidrürlerin indirgenmesi, sıcak presleme ve basınçsız sinterleme yolları ile üretilir. Fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri genelde laboratuvar koşullarında bor karbür üretmek için kullanılır. Fiziksel buhar biriktirme metodu genellikle pahalıdır ve kullanılan bor karbür hedefleri ile çalışmak zordur. Diğer yandan, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yüksek saflıkta bor karbür, nispeten daha kolay kontrol edilebilen bir sistemle, daha düşük maliyetlerde elde edilir [2]. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi çoğunlukla mikroelektronik endüstrisinde kullanılan, amorf yapılardan tek katmanlı kristal yapılara kadar uzanan çok geniş bir yelpazede ürün elde edilebilen bir yöntemdir.

Tablo A.1 Bor Karbür'ün Fiziksel Özellikleri

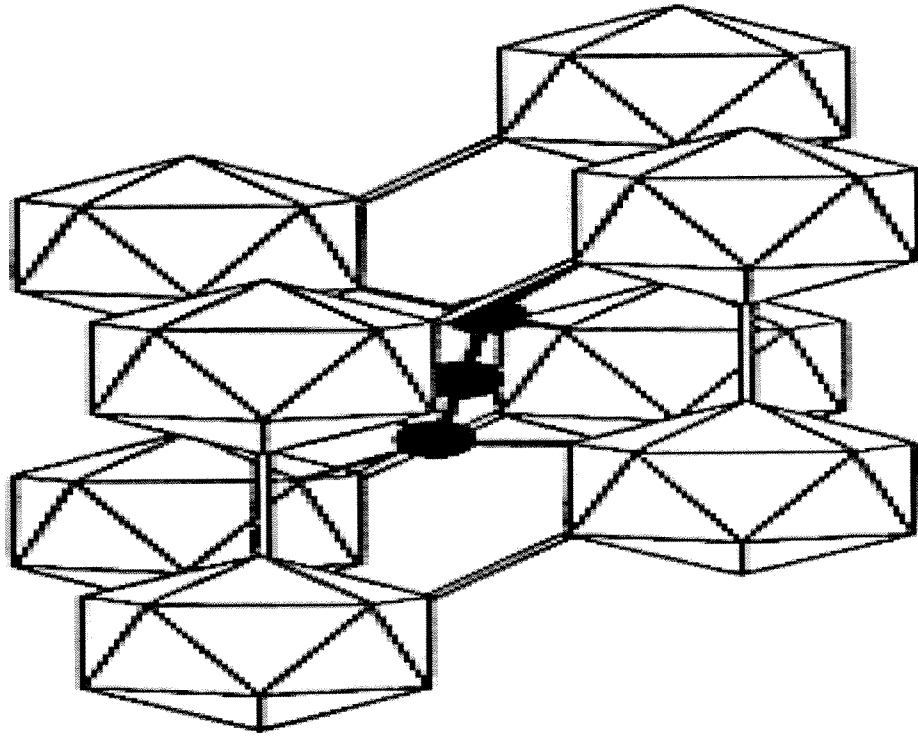
Renk	Koyu Gri
Kristal Form	Tetragonal, Ortorombic, β -rombohedral
Molekül Ağırlığı	55.25
Yoğunluk(g/cm³)	2.52
Ergime Noktası(°C)	2400
Oksidasyon Sıcaklığı(°C)	600
Formasyon ısısı @ 298 K(kcal/mol)	13.8
Spesifik Isı @ 298 K (cal/°C mol)	12.55
Sürtme Modulusu(GPa)	158-188
Isıl İletkenlik(W/mK)	29-67
Isıl Genleşme Katsayısı @ 298 K(1/K)	4×10^{-6}
Sıkıştırma Gücü(psi)	414,000
Knoop Sertliği(100 gr yük)	3900
Elektrik Direnci(ohm-cm)	5

Tablo A.2 Bor Karbürün Fiber Özelliklerinin Diğer Sert Malzemelerle Karşılaştırılması

Özellik	B ₄ C	Çelik	Elmas	SiC	c-BN
Yoğunluk(g/cm³)	2.46-2.52	7.84	3.5	3.2	2.2
Knoop Sertliği(kg/mm²)	2800		7000	2500	4700

Tablo A.2 Bor Karbürün Fiber Özelliklerinin Diğer Sert Malzemelerle Karşılaştırılması
(devamı)

Özellik	B ₄ C	Çelik	Elmas	SiC	c-BN
Çekme Dayanımı (Gpa)	13.8	0.615	27.2	20	
Shear Moduli (GPa)	158-188	83	478	50.9	
Isıl İletkenlik (W/cm-K)	0.35	4800	20	5	13
Isıl Genleşme Katsayısı (x10 ⁻⁶) (1/K)	4	11	0.8	4.7	1.15
Elektrik Direnci (ohm-cm)	5		106	1	Yalıtkan



Şekil A.1 Bor karbür'ün rombohedral kristal yapısı [2]

Klasik kimyasal buhar biriktirme yönteminde gaz fazındaki reaksiyon bileşenleri, ısıtılmış bir metal yüzeyi üzerinde reaksiyona girerek yüzeyde katı bir tabaka oluştururlar. Bu işlemde düzgün ve gözeneksiz ince film tabakaları çok karmaşık şekildeki cisimlerin üzerine bile rahatça kaplanır. Kimyasal buhar biriktirme işlemi temelde iki önemli mekanizma tarafından yönetilir:

- Termodinamik: Reaksiyonlar için itici gücü belirler
- Kimyasal Kinetik: Reaksiyonların hız kontrolünü belirler

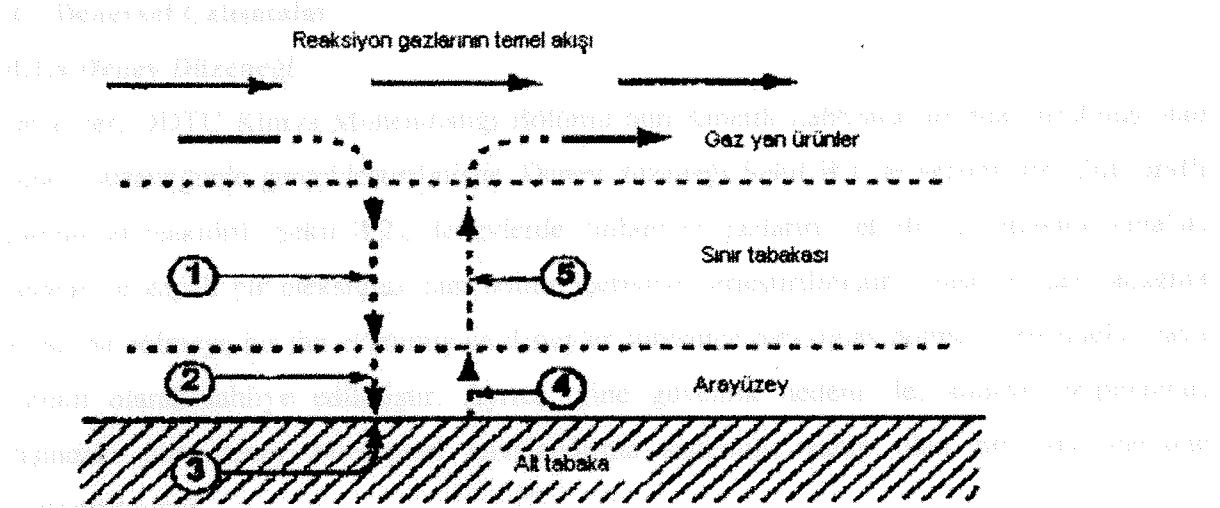
Tipik bir kimyasal buhar biriktirme işlemindeki temel adımlar Şekil A.2’de verilmiştir. Buna göre bu işlemdeki adımlar şöyle sıralanabilir:

1. Reaksiyon bileşenlerinin katı yüzeyine difüzyonu
2. Bileşenlerin yüzeyde adsorplanması
3. Yüzey reaksiyonlarının oluşumu
4. Reaksiyon yan ürünlerinin yüzeyden desorplanması
5. Yan ürünlerin yüzeyden geri difüzyonu

Bu adımlar arasında en yavaş olanı tüm işlemin hızını belirleyen adımdır. Bu adım genel olarak proses parametreleri yardımı ile belirlenir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde en önemli hız belirleyici adımlar kütle transferi ve yüzey kinetiği adımlarıdır. Detaylı bir kinetik çalışma için, kütle transferi etkisini en aza indirecek bir deneysel yöntem uygulanmalıdır.

Şimdiye kadar kimyasal buhar biriktirme yöntemi üzerine yapılan çalışmalar, yüksek biriktirme hızlarının çatlak içeren ve düzgün olmayan yüzeylere neden olduğunu göstermiştir. Düşük üretim hızları ise endüstriyel anlamda kabul edilemez. Bu nedenle düzgün bir kaplama için optimum üretim hızı belirlenmelidir. Bu da proses parametrelerinin reaksiyon hızları ve ürün morfolojisi üzerindeki etkilerinin incelenmesi ile başarılabılır.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile değişik metal yüzeyler üzerine bor karbür üretiminde; bor, karbon, hidrojen ve bir halojen içeren çeşitli gaz karışımları kullanılabilir. Şimdiye kadar kullanılan bazı gaz karışımları; BI_3-CH_4 , $BCl_3-CH_4-H_2$, and $BCl_3-CCl_4-H_2$ ‘dir. Rhombohedral yapıda bor karbür bu gaz karışımlarından geniş sıcaklık ve gaz karışım oranları aralığında elde edilir [5].



Şekil A.2. Kimyasal buhar biriktirme işlemindeki temel adımlar

B. Gereç ve Yöntem

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen filmlerin kalitesini ve üretim hızını etkileyen çok çeşitli fiziksel ve kimyasal faktör vardır. Daha önceden de belirtildiği gibi, katı ve gaz fazlarındaki reaksiyonları etkileyen iki önemli faktör kütle transferi direnci ve kimyasal tepkime direncidir. Bazı durumlarda bu faktörlerden birisi, diğerine baskın gelerek hız belirleyici faktör halini alır ve kimyasal buhar biriktirme işlemi 'kütle transferi kontrollü' ya da 'yüzey kinetiği kontrollü' özelliği kazanabilir.

Bu çalışmada, bor karbür'ün kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile tungsten yüzeyler üzerine kaplanmasının kimyasal kinetiği araştırılmıştır. Bu nedenle, detaylı bir kinetik çalışma yapılabilmesi için yüzeydeki kütle transferi etkisinin en aza indirilmesi gerekmektedir. Daha önceden tasarlanmış olan [6] yüzeye çarpan çift taraflı jet reaktör (dual impinging jet reactor) atmosferik basınçta kullanılarak kütle transfer adımlarının direnci yok sayılabilecek düzeye indirilmiş böylece sadece reaksiyon kinetiği ve mekanizması hakkında deneysel veri edinme olanağına erişilmiştir.

Başlıca bağımsız deney parametreleri, reaktif gazların derişimi, derişim oranları ve reaktiflerin jet olarak çarpacağı yüzeyin (tungsten folyo) sıcaklığıdır. Bağımlı parametreler ise reaktör çıkışındaki gazın içeriği, biriktirilen bor karbürün miktarı ve yapısıdır.

B.1 Deneysel Çalışmalar

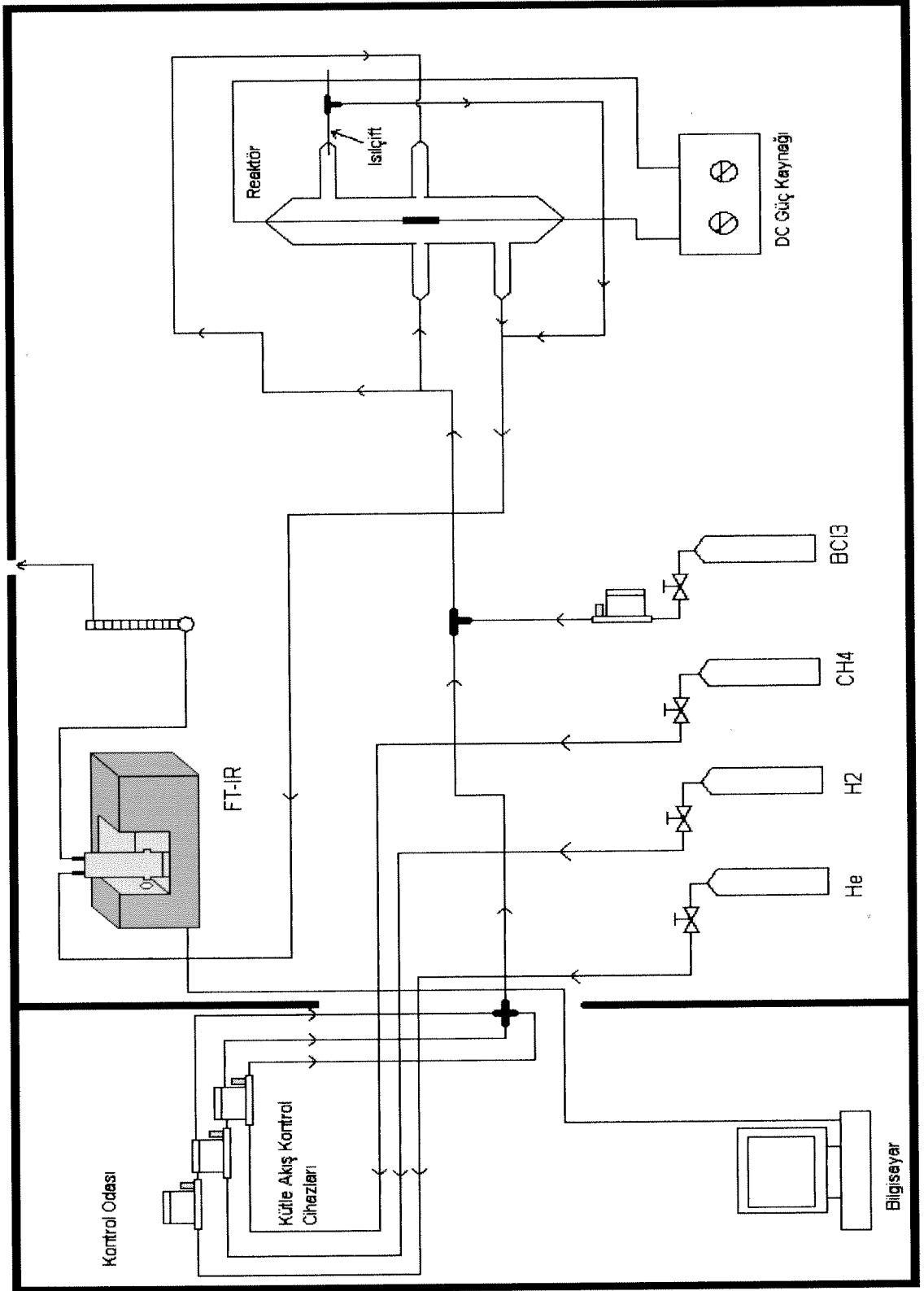
B.1.a Deney Düzenegi

Deneysel, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nün Kinetik Laboratuvarı'nda kurulmuş olan deney düzeneginde gerçekleştirilmiştir. Deney düzenegi Şekil B.1'de verilmiştir. Çift taraflı çarpan jet reaktörü (Şekil B.2), deneylerde kullanılan gazların, zehirli ve patlayıcı olmaları nedeni ile kapalı bir pleksiglas cam bölme içerisine yerleştirilmiştir. Olası bir gaz kaçağına karşı, bu bölme bir fan eklenmiş ve deneyler süresince pleksiglas bölme içerisindeki hava sürekli olarak tahliye edilmiştir. Ayrıca, yine güvenlik nedeni ile, kontrol ekipmanları dışındaki tüm deney bileşenleri havalandırma sistemine sahip olan bir oda içerisine yerleştirilmiştir.

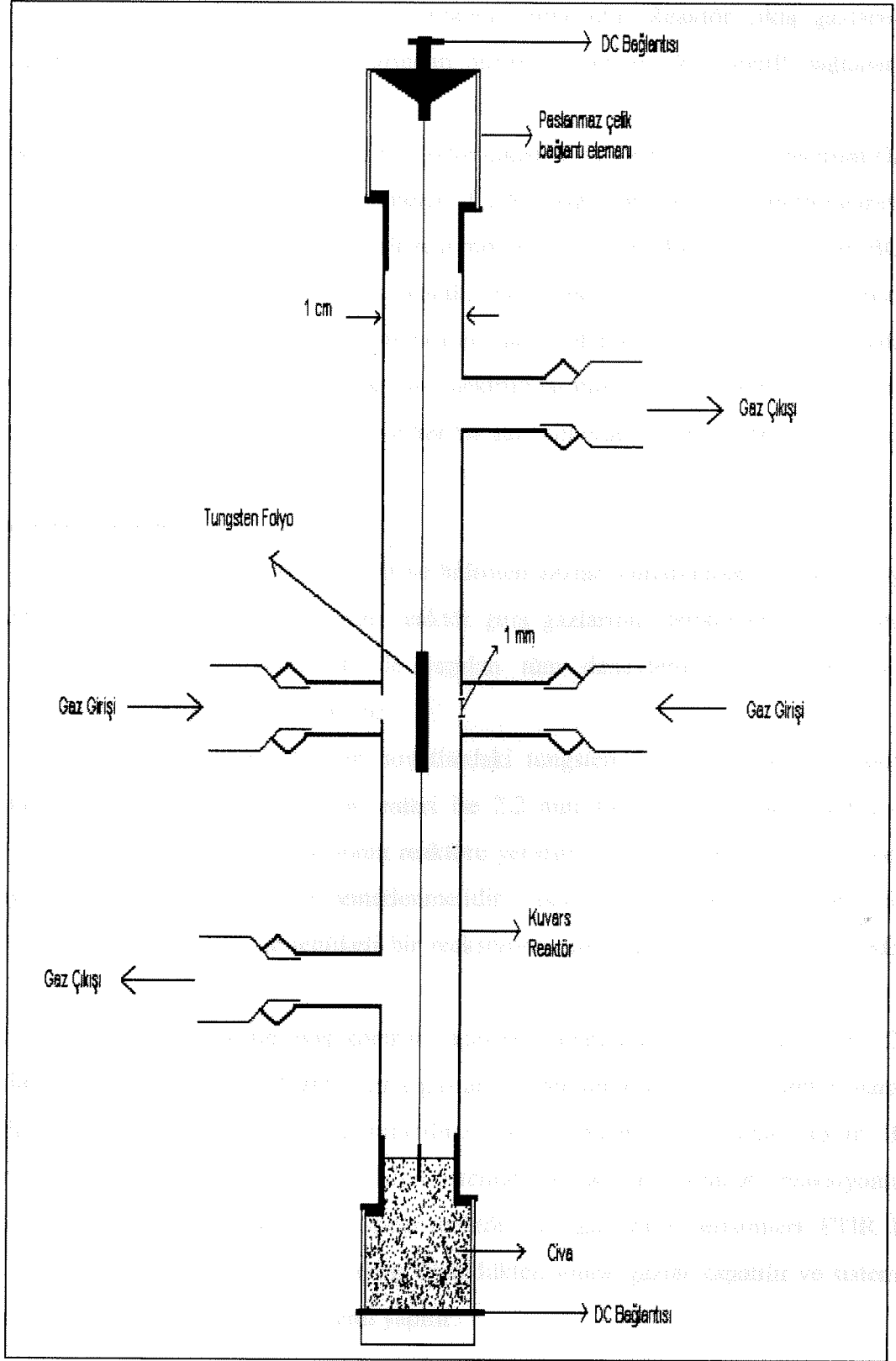
Reaktör, deneyler süresince çıkılan yüksek sıcaklıklar göz önüne alınarak, ısıya dayanıklı kuvars camından imal ettirilmiştir. Reaksiyon giriş gazları, reaktöre, reaktörün ortasındaki, çapı 1 mm olan iki adet orifisten geçerek beslenirler. Orifislerden geçen gaz karışımı, reaktörün ortasında asılı halde duran tungsten folyonun iki yüzüne de yüksek hızda ve dik bir şekilde çarpar. Orifisler ile tungsten yüzey arasındaki mesafe her iki taraftan da 0,5 cm'dir.

Reaksiyon giriş gazları (reaktif gazlar); bor triklorür (BCl_3), metan (CH_4) ve hidrojen (H_2)'dir. Helyum (He) gazı deneyler öncesinde ve sonrasında deney düzenegini temizlemek için kullanılmıştır. Reaktif gazların akış hızları kütle akış kontrol cihazları (Aalborg GFC-171 model) ile ayarlanmıştır. İçerisinden gazların aktığı boru hattı ¼ inç'lik bakır ve çelik tüplerden oluşmaktadır. Kullanılan BCl_3 gazı'nın kaynama noktası 1 atmosfer basınç altında $13.2\text{ }^\circ C$ 'dir. Bu nedenle ortam sıcaklığının düşük olduğu zamanlarda bu gazın yoğunlaşarak boru hattını tıkağa gibi bir problemi vardır. Bu nedenle boru hattının BCl_3 gazının geçtiği bölümüne ısıtıcı bant sarılarak, sıcaklığın belli bir seviyenin üzerinde tutulması sağlanmıştır.

Boru hattı boyunca karışan reaktif gazlar, orifislerden geçerek folyo yüzeyine jet halinde çarparlar. Tungsten folyo reaktörün ortasında, iki metal elektrot arasında asılı vaziyette durmaktadır. Üst elektrot sabit olup alt elektrot bir civa havuzuna daldırılmıştır. Alt elektrotun ağırlığı sayesinde tungsten folyo reaktörün ortasında dik ve gergin bir şekilde tutulmuştur. Elektrotları bir doğru akım kaynağına bağlamak suretiyle tungsten folyo istenilen yüzey sıcaklıklarına ısıtılmıştır. Folyonun yüzey sıcaklığı bir optik pirometre ile ölçülmüştür.



Şekil B.1 Denev Düzenegı



Şekil B.2 Çift taraflı Çarpan-Jet Reaktör

Reaktör duvarının kuvars camından yapılmasının bir diğer avantajı ise pirometre ile sıcaklık ölçümleri için folyo yüzeyine görsel erişim imkanı vermesidir. Reaktör çıkış gazlarının sıcaklık ölçümleri ise, reaktör çıkış ayaklarından birine, bir krom-nikel ısılıçift bağlanarak yapılmıştır.

Reaktör çıkış gazlarının kimyasal analizi için reaktör çıkışına bir Perkin Elmer Spectrum One model Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) bağlanmıştır. Bu spektrometreye, sürekli gaz analizi yapabilmek için bir gaz hücresi monte edilmiştir. Bu gaz hücresi de, BCl₃ gazının yoğunlaşma problemi göz önüne alınarak, tüm deneylerde 110°C'ye ısıtılmıştır. Reaktör çıkış gazlarının içeriğinin FTIR ile sürekli olarak tespit edilebilmesi için, bu cihazdan alınan metan, borontriklorür ve hidroklorik asit spektrumlarının kalibre edilmesi gereklidir. Yapılan kalibrasyon deneylerinin metodları ve her bir gaz için elde edilen kalibrasyon eğrileri Ek 1'de verilmiştir.

B.1.b Deneysel Yöntem

Bu çalışmada bor karbür; metan, bor triklorür ve hidrojen gazları kullanılarak, tungsten folyo üzerine kaplanmıştır. Deneysel değişkenler, reaktör giriş gazlarının derişimleri ve tungsten folyonun yüzey sıcaklığıdır. Tablo B.1'de yapılan tüm deneylerde uygulanan molar derişimleri ve folyo sıcaklıkları özetlenmiştir.

Deneysel yöntemin ilk aşaması, istenilen boyutlardaki tungsten folyonun hazırlanmasıdır. Reaktöre takılan folyoların boyları 3 cm, enleri ise 2.2 mm'dir. Daha sonraki aşama ise, kesilen folyonun dikkatlice tartıldıktan sonra reaktöre yerleştirilmesidir. Her deneyden önce, tüm deney sistemi helyum gazı ile temizlenmelidir. Aksi halde, reaktörde kalabilecek havadaki oksijen, hidrojen gazı ile tehlikeli bir reaksiyona girebilir ve bir patlamaya neden olabilir.

Reaktif gazların akış hızları kütle akış kontrol vanaları kullanılarak, toplam akış hızı 200 cm³/dak olacak şekilde ayarlanır. Reaktör giriş gazlarının derişimleri FTIR ile sürekli olarak kontrol edilip, istenilen derişimlerin sağlanabilmesi için gereken ayarlamalar yapılır. Bu derişim ayarlamasından sonra, tungsten folyo istenilen sıcaklığa ısıtılarak, reaksiyonlar başlatılır. Sistem kararlı duruma gelinceye kadar reaktör çıkış gazlarının derişimleri FTIR ile kontrol edilir. Reaktör çıkış gazlarının sıcaklığı ölçüldükten sonra, gazlar kapatılır ve sisteme helyum verilerek tekrar bir temizleme işlemi yapılır.

Tablo B.1 Deneysel Parametreler

Deney Kodu	Sıcaklık(°C)	$Y_{CH_4^o}$	$Y_{BCl_3^o}$	$Y_{H_2^o}$	Süre (dak.)
MEA	1150	0,01875	0,084	0,89725	62
MEB	1150	0,0387	0,084	0,8773	70
MED	1150	0,0423	0,084	0,8737	73
MEE	1150	0,0309	0,084	0,8851	66
MEF	1150	0,0241	0,084	0,8919	49
BCI3B	1150	0,0195	0,1181	0,8624	72
BCI3C	1150	0,01989	0,0411	0,93901	63
BCI3D	1150	0,01997	0,0894	0,89063	63
BCI3E	1150	0,0198	0,02287	0,95733	47
BCI3F	1150	0,0195	0,0761	0,9044	54
BCI3G	1150	0,02026	0,03017	0,94957	50
BCI3B1	1300	0,02085	0,07334	0,90581	
BCI3B2	1300	0,02085	0,054784	0,924366	
BCI3C1	1300	0,02085	0,0224	0,95675	29
BCI3C2	1300	0,02085	0,03469	0,94446	56
BCI3D1	1300	0,0204	0,089	0,8906	30
BCI3D2	1300	0,0204	0,11554	0,86406	50
TEA	1000	0,02085	0,08412	0,8977	59
TEB	1100	0,02085	0,08145	0,8977	54
TEC	1200	0,02055	0,08038	0,8980	46
TED	1300	0,02031	0,08145	0,8982	53
TEE	1050	0,02055	0,08011	0,8980	50
TEF	1400	0,02070	0,08145	0,8979	27
H2D1	1150	0,02085	0,09210	0,8000	45
H2D2	1150	0,02085	0,09210	0,6000	85
H2D3	1150	0,02085	0,09210	0,4000	110

Tablo B.1 Deneysel Parametreler (Devamı)

H2D4	1150	0,02085	0,09210	0,2000	140
H2B1	1150	0,02061	0,08940	0,8000	53
H2B2	1150	0,02061	0,08940	0,7200	64
H2B3	1150	0,02061	0,08940	0,9000	
H2S1	1150	0,02085	0,08679	0,1100	

Son olarak, folyo reaktörden çıkarılır ve tekrar hassas bir terazide tartılır.

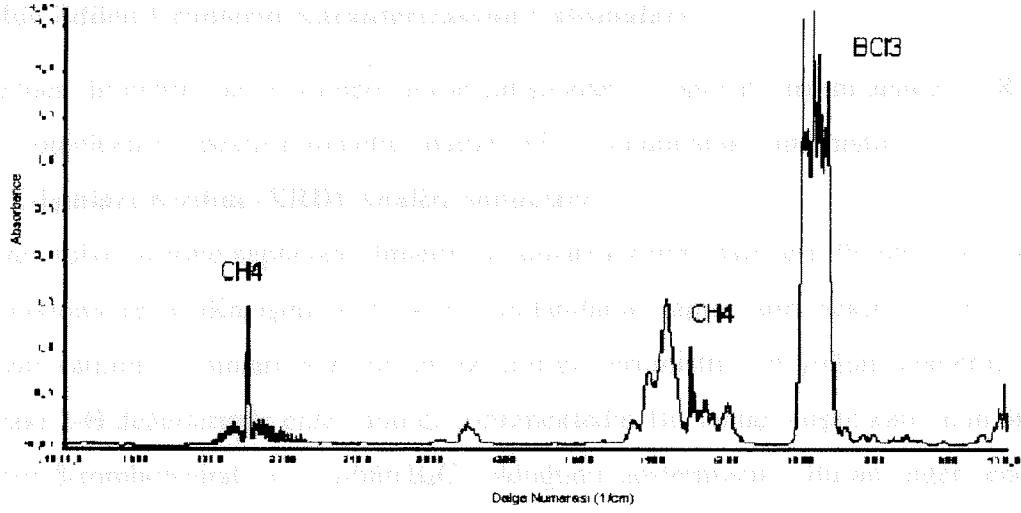
C. SONUÇLAR ve İRDELEME

C.1 Reaktör Çıkış Gazlarının FTIR Analiz Sonuçları

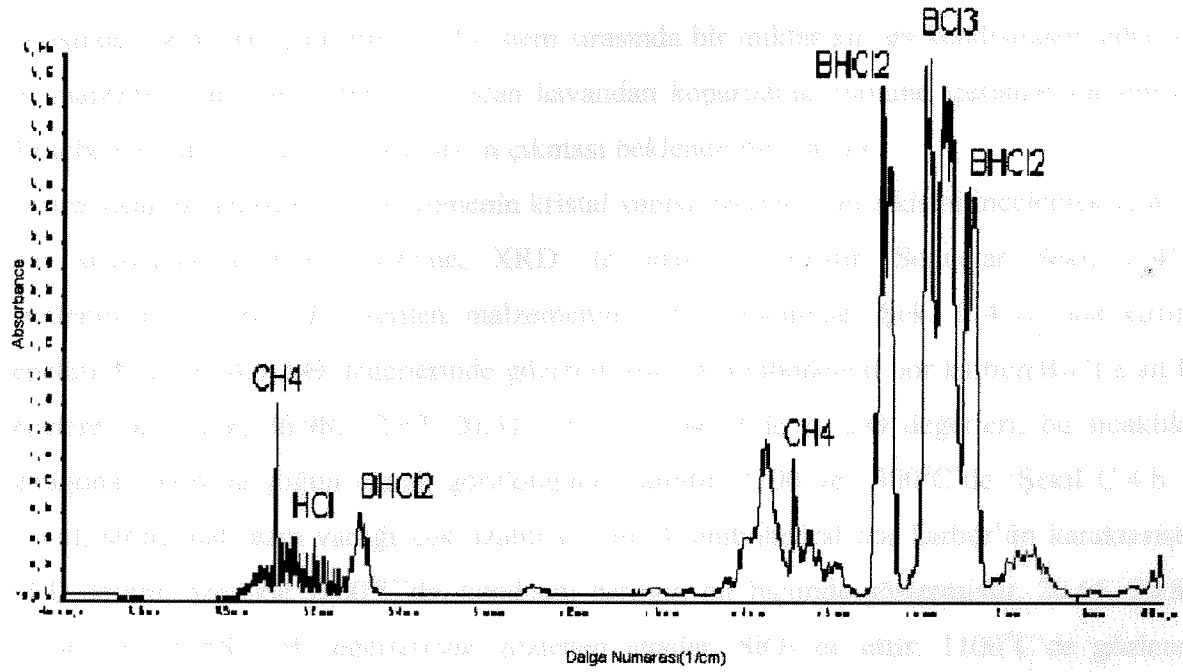
Kararlı durumda reaktör çıkış gazlarının kimyasal analizi FTIR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Deneyler süresince reaktörden çıkan gazların FTIR spektrumları her 5 dakikada bir olmak üzere çekilmiştir. Elde edilen spektrumlardan reaktör çıkışında bulunan metan, hidroklorik asit, boron triklorür, ve dikloroboran gazlarının nitel ve nicel analizleri yapılmıştır. Reaktörden çıkan gaz karışımının, reaktördeki tungsten folyonun ısıtılmadan önceki ve ısıtıldıktan sonraki tipik spektrumları Şekil C.1 ve Şekil C.2' de verilmiştir. Şekil C.1'de verilen spektrum, tungsten folyo ısıtılmadan önce çekilmiş olup, sadece reaktör giriş gaz karışımında bulunan metan ve boron triklorür gazlarının karakteristik tepelerini içermektedir. Tungsten folyo istenilen yüzey sıcaklığına ısıtıldıktan sonra, giriş gazlarına ek olarak, reaksiyonlar sonucunda oluşan hidroklorik asit ve diklorobor gazlarının karakteristik tepe grupları gözlemlenmektedir (Şekil C.2). Çekilen FTIR spektrumlarında gözlenen tepe grupları her gaz için belirli dalga numaraları aralığında belirmekte olup, bu aralıklar ve onlara uyan gazlar Tablo C.1'de verilmiştir.

Tablo C.1 Reaksiyon Bileşenlerinin FTIR Spektrumlarındaki Tepe Gruplarının Oluştugu Dalga Numaraları Aralıkları

Bileşen	Dalga Numarası (cm ⁻¹)
Boron triklorür	1050-900
Metan	3207-2843 ve 1405-1170
Hidroklorik Asit	3050-2700
Dikloroboran	1150-1050, 910-850 ve 2625-2700



Şekil C.1 Reaktör Çıkış Gazlarının Tipik FTIR Spektrumu (Folyo Isıtılmadan Önce)



Şekil C.2 Reaktör Çıkış Gazlarının Tipik FTIR Spektrumu (Folyo Isıtıldıktan Sonra)

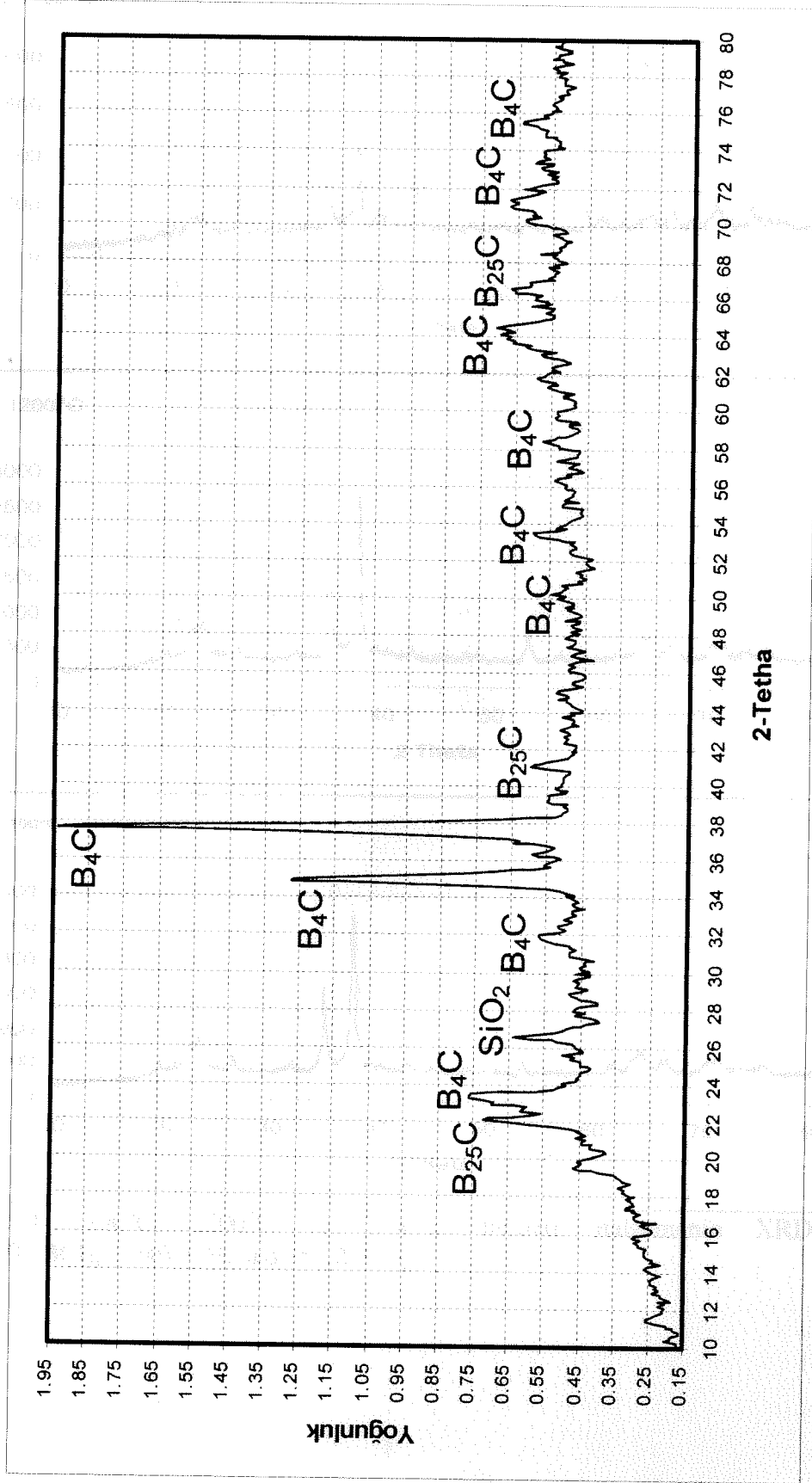
C.2 Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Elde edilen ürünlerin faz ve kompozüsyon çalışmaları, X-ışınları kırılım analizi (XRD) ve X-ışınları fotoelektron spektrofotometre analizi (XPS) kullanılarak yapılmıştır.

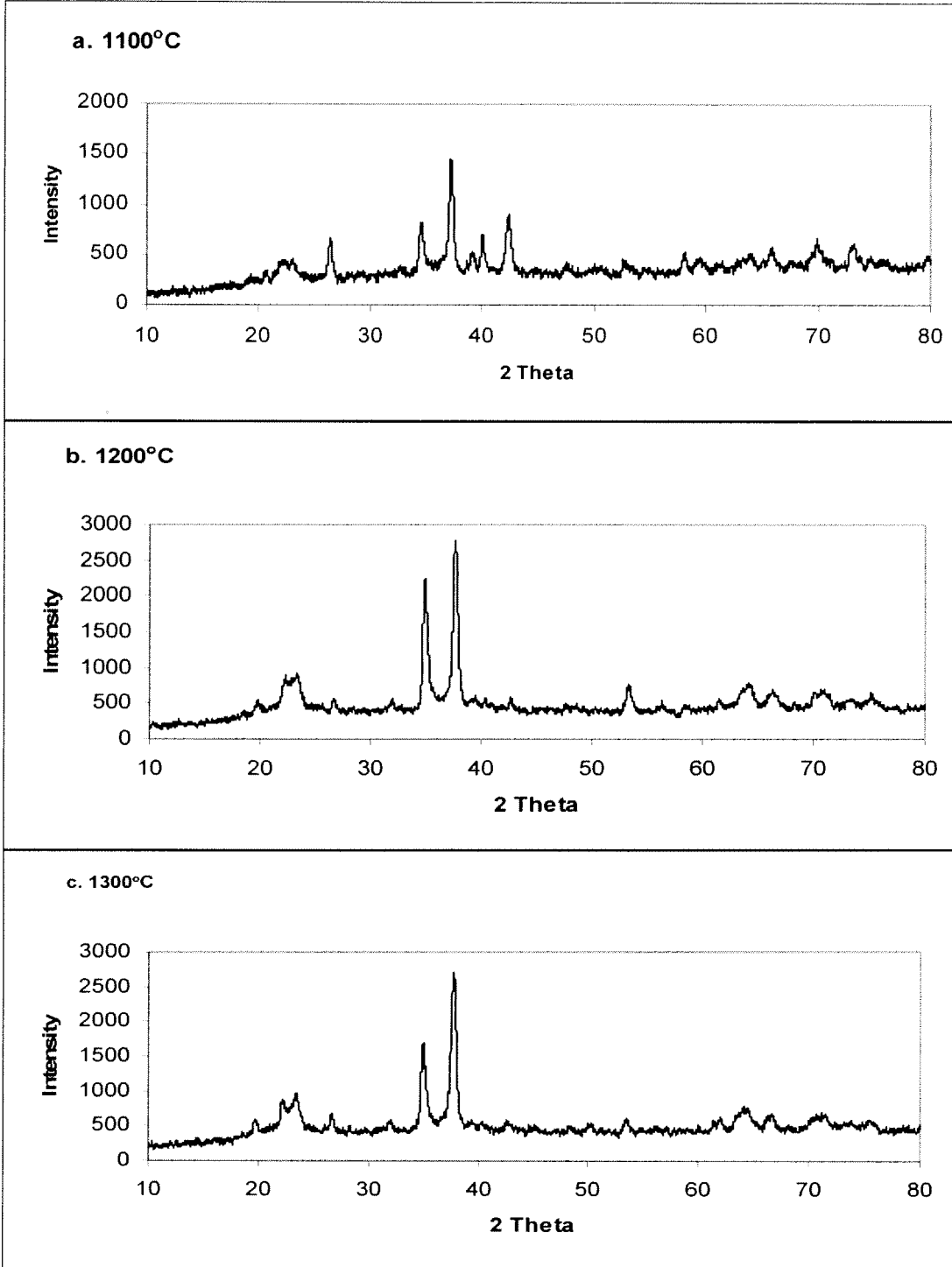
C.2.a X-ışınları Kırılım (XRD) Analizi Sonuçları

Tungsten folyo üzerine kaplanan filmlerin X ışınları kırılım analizleri Philips PW 1840 model bir difraktometre ($\text{CuK}\alpha$ ışını, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$) kullanılarak yapılmıştır. Şekil C.3'te 1150°C 'de kaplanan katının X Işınları Kırılım analiz grafiği verilmiştir. En yoğun tepelerin 37.75 ve 35.0° 'daki $2-\Theta$ değerlerinde elde edildiği görülmektedir. Bu sonuç oluşan katı fazın önemli bir kısmının β -rombohedral bor karbür(B_4C) olduğunu göstermiştir. Oluşan diğer tepelerin de büyük kısmı β -rombohedral bor karbür fazına aittir. Bununla beraber, $22.67, 42.33$ ve 68.68 $2-\Theta$ değerlerinde gözlenen yoğunluğu nispeten düşük tepeler, üretilen katı malzemenin yapısında rombohedral bor karbür'e ek olarak az bir miktar da olsa tetragonal fazın da oluştuğunun kanıtıdır. Bu raporun Ekler bölümünde, katı ürünün içinde bulunan ve bulunma olasılığı olan maddelerin X-Işınları kırılım bilgileri verilmiştir. Şekil C.3'te verilen kırılım grafiğinde, 26.5 $2-\Theta$ 'sında gözlenen tepe kuvars (SiO_2)'a aittir. Deneyler sonucunda elde edilen katı ürünün XRD analizlerinin yapılabilmesi için, numuneler bir kuvars havan içerisinde toz haline getirilmiştir. Bu işlem sırasında bir miktar kuvars kendisinden daha sert bir malzeme olan bor karbür tarafından havandan koparılarak numune içerisine karışmıştır. Bu sebeple analiz sonucunda kuvars'ın çıkması beklenen bir olaydır.

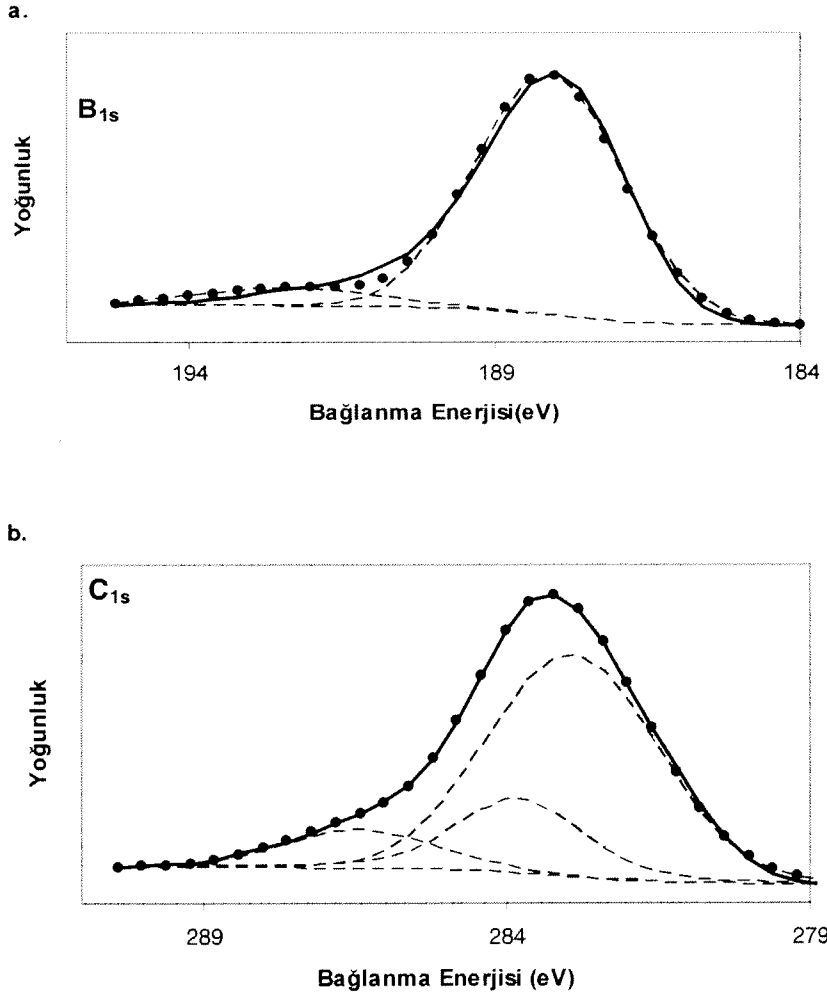
Ayrıca sıcaklık değişiminin malzemenin kristal yapısı üzerine olan etkisini incelemek için, üç ayrı sıcaklıkta üretilen malzeme, XRD ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Şekil C.4'de özetlenmiştir. 1100°C 'de üretilen malzemenin XRD deseninde (Şek. C.4.a), ana kırılım tepeleri 37.2 ve 34.6 $2-\Theta$ değerlerinde gözlenmiştir. β -rombohedral bor karbür(B_4C)'e ait bu tepelere ek olarak, $36.98, 22.67, 20.31, 35.32$ ve 64.52° 'de ki $2-\Theta$ değerleri, bu sıcaklıkta tetragonal fazın da yoğun olarak görüldüğüne işaret eder. 1200 ve 1300°C 'de (Şekil C.4.b ve C.4.c), tetragonal fazın varlığı çok azalmış olup, β -rombohedral bor karbür'ün karakteristik XRD deseni, özellikle 1300°C 'de, kendisini belirgin bir biçimde göstermiştir. $26.65, 20.85, 50.14,$ ve 59.55° $2-\Theta$ değerlerinde gözlenen tepeler, SiO_2 'ya aittir. 1100°C 'de gözlenen tungstenin yerine, yüksek sıcaklıklarda gözlenen $39.57, 34.52,$ ve 38.00 $2-\Theta$ değerleri, alfa tungsten karbür'ün ($\alpha\text{-W}_2\text{C}$) oluştuğunu göstermiştir. Sıcaklık artışıyla, elde edilen XRD desenlerinin β -rombohedral bor karbür dışındaki oluşabilecek diğer fazlar ile daha az kirlendiği gözlemlenmiştir. XRD analizleri sonucunda, serbest karbonun ne grafit ne de elmas fazlarında varlığı görülmemiştir.



Şekil C.3 X-Işınları Kırılım Analiz Sonucu (T=1150 °C, 2.84% BCl₃, 1.94% CH₄ ve 95.22% H₂)



Şekil C.4 1100°C, 1200°C ve 1300°C üretilen malzemenin XRD desenleri (2.84% BCl₃, 1.94% CH₄ and 95.22% H₂)



Şekil C.5 a)B_{1s} b)C_{1s} spektrumları (Shirley zemini ve spektrum dekonvolüsyonu ile birlikte) deneysel veri (sürekli çizgiler), veri noktaları (noktalar), dekonvolüsyon tepeleri (kesik çizgiler)

C.3 Kaplama İşlemi Sırasında Oluşan Reaksiyonlar

XRD ve XPS analizleri sonucunda, elde edilen katı ürünün genel olarak rombohedral bor karbür olduğu ispatlanmıştır. Ayrıca, gaz fazında HCl ve BHCl₂ gazlarının oluştuğu da FTIR analizi ile kanıtlanmıştır. Böylece, reaksiyon sisteminde rol alan gazlar saptanmıştır. Buna göre; metan, bor triklorür, hidrojen, bor karbür, hidroklorik asit ve dikloro boran genel reaksiyon mekanizmasında yer alan maddelerdir. Bu maddeler baz alınarak yapılan atom denklikleri aşağıda verilmiştir.

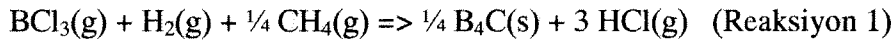
$$B: R_{\text{BCl}_3} + R_{\text{BHCl}_2} + 4 R_{\text{B}_4\text{C}} = 0 \quad (3.1)$$

$$C: R_{\text{CH}_4} + R_{\text{B}_4\text{C}} = 0 \quad (3.2)$$

$$H: 4 R_{\text{CH}_4} + R_{\text{HCl}} + R_{\text{BHCl}_2} + 2 R_{\text{H}_2} = 0 \quad (3.3)$$

$$Cl: 3 R_{\text{BCl}_3} + R_{\text{HCl}} + 2 R_{\text{BHCl}_2} = 0 \quad (3.4)$$

Reaktör içerisinde olan reaksiyonlar iki çeşittir. Birinci reaksiyon, yüzeyde bor karbür'ün katı fazında olduğu reaksiyondur;



Diğer reaksiyon ise gaz fazında'ki dikloro boran oluşum reaksiyonudur;



Bu iki reaksiyon ve yukarıda verilen dört atom denkliği, sistemi oluşturan altı maddenin reaksiyon hızlarını tanımlamak için yeterlidir. Bunun için, metan ve bor triklorür gazlarının reaksiyon hızları bağımsız değişkenler olarak seçilmiş ve geriye kalan dört maddenin hızları, bu değişkenler cinsinden hesaplanmıştır;

$$R_{\text{H}_2} = + R_{\text{BCl}_3} \quad (3.5)$$

$$R_{\text{B}_4\text{C}} = -R_{\text{CH}_4} \quad (3.6)$$

$$R_{\text{BHCl}_2} = 4 R_{\text{CH}_4} - R_{\text{BCl}_3} \quad (3.7)$$

$$R_{\text{HCl}} = -8 R_{\text{CH}_4} - R_{\text{BCl}_3} \quad (3.8)$$

Bu nokta da, Stokiyometrik Tablo'nun oluşturulması için yukarıda verilen iki ana reaksiyon için dönüşüm terimlerinin tanımlanması gerekmektedir. Buna göre;

x_1 : Bor triklorür'ün birinci reaksiyonda bor karbür'e dönüşümü

x_2 : Bor triklorür'ün ikinci reaksiyonda dikloro boran'a dönüşümü

Stokiyometrik Tablo, bu dönüşüm terimleri ve molar denklikler kullanılarak oluşturulmuş olup, Tablo 2 de verilmiştir.

Reaktör çıkış gazındaki bileşenlerin mol oranları; bileşenin reaktör çıkışındaki molar akış hızının toplam akış hızına bölünmesi ile bulunur. Reaktör çıkışındaki her bir bileşenin mol oranı aşağıda ki denkliklerde verilmiştir.

Tablo C.2 Stokiyometrik Tablo

Bileşen	Reaktöre giriş hızı (mol/zaman)	Reaktörde ki mol değişimi (mol/zaman)	Reaktörden çıkış hızı (mol/zaman)
BCl_3	$F_{\text{BCl}_3^0}$	$-(F_{\text{BCl}_3^0}x_1 + F_{\text{BCl}_3^0}x_2)$	$F_{\text{BCl}_3^0} - F_{\text{BCl}_3^0}x_1 - F_{\text{BCl}_3^0}x_2$
H_2	$F_{\text{H}_2^0}$	$-(F_{\text{BCl}_3^0}x_1 + F_{\text{BCl}_3^0}x_2)$	$F_{\text{H}_2^0} - F_{\text{BCl}_3^0}x_1 - F_{\text{BCl}_3^0}x_2$
CH_4	$F_{\text{CH}_4^0}$	$-1/4F_{\text{BCl}_3^0}x_1$	$F_{\text{CH}_4^0} - 1/4F_{\text{BCl}_3^0}x_1$
HCl	-	$+(3F_{\text{BCl}_3^0}x_1 + F_{\text{BCl}_3^0}x_2)$	$3F_{\text{BCl}_3^0}x_1 + F_{\text{BCl}_3^0}x_2$
BHCl_2	-	$+F_{\text{BCl}_3^0}x_2$	$F_{\text{BCl}_3^0}x_2$
Toplam ($=F_T$)	$F_0 (=F_{\text{BCl}_3^0} + F_{\text{H}_2^0} + F_{\text{CH}_4^0})$	$+3/4F_{\text{BCl}_3^0}x_1$	$F_0 + 3/4F_{\text{BCl}_3^0}x_1$

$$y_{\text{BCl}_3} = \frac{F_{\text{BCl}_3}}{F_T} = \frac{F_{\text{BCl}_3^0}(1 - x_1 - x_2)}{F_0 + 3/4n_{\text{BCl}_3^0}x_1} = \frac{y_{\text{BCl}_3^0}(1 - x_1 - x_2)}{1 + 3/4y_{\text{BCl}_3^0}x_1} \quad (3.9)$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_T} = \frac{F_{\text{H}_2^0} - F_{\text{BCl}_3^0}(x_1 + x_2)}{F_0 + 3/4F_{\text{BCl}_3^0}x_1} = \frac{y_{\text{H}_2^0} - y_{\text{BCl}_3^0}(x_1 + x_2)}{1 + 3/4y_{\text{BCl}_3^0}x_1} \quad (3.10)$$

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4}}{F_T} = \frac{F_{\text{CH}_4^0} - 1/4F_{\text{BCl}_3^0}x_1}{F_0 + 3/4F_{\text{BCl}_3^0}x_1} = \frac{y_{\text{CH}_4^0} - 1/4y_{\text{BCl}_3^0}x_1}{1 + 3/4y_{\text{BCl}_3^0}x_1} \quad (3.11)$$

$$y_{\text{HCl}} = \frac{F_{\text{HCl}}}{F_T} = \frac{F_{\text{HCl}_0}(3x_1 + x_2)}{F_0 + 3/4F_{\text{BCl}_3^0}x_1} = \frac{y_{\text{BCl}_3^0}(3x_1 + x_2)}{1 + 3/4y_{\text{BCl}_3^0}x_1} \quad (3.12)$$

$$y_{\text{BHCl}_2} = \frac{F_{\text{BHCl}_2}}{F_T} = \frac{F_{\text{BCl}_3^0} X_2}{F_0 + 3/4 F_{\text{BCl}_3^0} X_1} = \frac{y_{\text{BCl}_3^0} X_2}{1 + 3/4 y_{\text{BCl}_3^0} X_1} \quad (3.13)$$

Tipik bir deneyde reaktör çıkış gazlarının mol oranlarının zamana bağlı değişimleri Şekil C.6'da verilmiştir. Şekilde sistemin tungsten folyo ısıtıldıktan sonra yaklaşık olarak 30 dakika içerisinde kararlı hale ulaştığı gözlemlenmektedir. Benzer süreler (yaklaşık 30 dakika) yapılan bütün deney setlerinde de görülmektedir.

C.3.a Reaksiyon Hızı Hesaplamaları

Reaksiyona giren bileşenlerin hızları aşağıdaki denkliklerde verilmiştir. Bu denkliklerde bağımsız değişkenler birinci ve ikinci reaksiyonların dönüşüm miktarlarıdır.

$$AR_{\text{BCl}_3} = -F_0 y_{\text{BCl}_3^0} X_1 - F_0 y_{\text{BCl}_3^0} X_2 \quad (3.14)$$

$$AR_{\text{H}_2} = -F_0 y_{\text{BCl}_3^0} X_1 - F_0 y_{\text{BCl}_3^0} X_2 \quad (3.15)$$

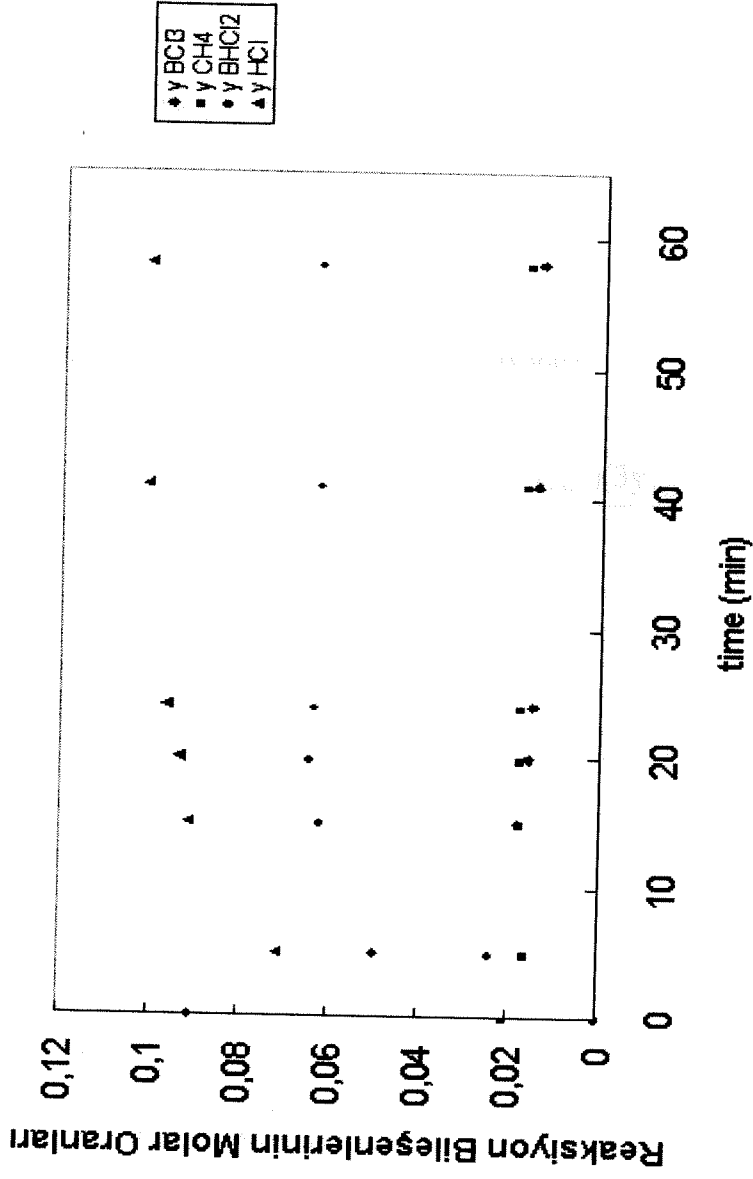
$$AR_{\text{HCl}} = 3F_0 y_{\text{BCl}_3^0} X_1 + F_0 y_{\text{BCl}_3^0} X_2 \quad (3.16)$$

$$AR_{\text{CH}_4} = -1/4 F_0 y_{\text{BCl}_3^0} X_1 \quad (3.17)$$

$$AR_{\text{BHCl}_2} = F_0 y_{\text{BCl}_3^0} X_2 \quad (3.18)$$

$$AR_{\text{B}_4\text{C}} = 1/4 F_0 y_{\text{BCl}_3^0} X_1 \quad (3.19)$$

Denkliklerde, F_0 reaktör çıkış gazlarının toplam akış hızını, A ise reaksiyon yüzey alanını belirtmektedir. Hız denklikleri, reaktör hacmi yerine tungsten folyonun yüzey alanı baz alınarak ifade edilmiştir. Gazların reaktör içerisindeki alıkonuş süreleri çok yüksek olup, reaktörden çıkış sıcaklıkları 25°C mertebesinde dir. Bu nedenle gaz fazındaki reaksiyonların yüzeydeki ince bir film tabakasında meydana geldiği varsayılmıştır. Bu bölgenin hacmi ihmal edilebileceğinden, reaksiyon hız denkliklerinde hacim yerine yüzey alanı alınması daha uygundur.



Şekil C.6 Reaktör Çıkış Gazlarının Molar Oranlarının Zamana Bağlı Değişimi
 (T=1150°C, yBCl₃=0,089, yCH₄=0,02, yBHC1₂/yCH₄=4.45, yH₂=0,891)

C.3.b Dönüşüm Hesaplamaları

Birinci ve ikinci reaksiyonlar için kullanılacak dönüşüm terimleri, Denklem 3.9 ve 3.11'in ortak çözümü ile hesaplanır.

1. Reaksiyon için (B_4C oluşum reaksiyonu)

$$X_1 = \frac{y_{CH_4o} - y_{CH_4}}{\left(\frac{3}{4}y_{CH_4} + \frac{1}{4}\right)y_{BCl_3o}} \quad (3.20)$$

2. Reaksiyon için ($BHCl_2$ oluşum reaksiyonu)

$$X_2 = \frac{(y_{BCl_3o} - y_{BCl_3})(3y_{CH_4} + 1) - (y_{CH_4o} - y_{CH_4})(3y_{BCl_3} + 4)}{y_{BCl_3o}(3y_{CH_4} + 1)} \quad (3.21)$$

C.3.c Reaksiyon Seçicilikleri

$$S_{B_4C} = \frac{R_{B_4C}}{-R_{BCl_3}} = \frac{\frac{1}{4}X_1}{X_1 + X_2} \quad (3.22)$$

$$S_{BHCl_2} = \frac{R_{BHCl_2}}{-R_{BCl_3}} = \frac{X_2}{X_1 + X_2} \quad (3.23)$$

burada, S_{B_4C} bor karbür oluşumunun seçiciliğini, S_{BHCl_2} ise dikloroboran oluşumunun seçiciliğini göstermektedir.

C.4 Reaktör Giriş Gazlarının Molar Oranlarının Reaksiyon Hızlarına, Seçiciliklerine ve Dönüşümlerine Etkisi

C.4.a BCl₃ Gazının Reaktör Giriş Molar Oranının Reaksiyon Hızlarına, Seçiciliklerine, ve Dönüşümlerine Etkisi

Bor triklorür'ün reaktör girişindeki molar derişimi'nin reaksiyon hızlarına, seçiciliklerine ve dönüşümlerine etkisi, reaktör girişindeki bor triklorür'ün molar oranının 3% ile 11% arasında değiştirilmesi ile incelenmiştir. Deneyle 1150°C ve 1300°C olmak üzere iki ayrı sıcaklıkta yapılmıştır. Bu deneylerde metan gazının reaktör girişindeki molar derişimi 2% de sabit tutulmuştur. Gaz karışımının toplam akış hızının yaklaşık olarak 200 cm³/dak'da sabit tutulması için karışımın geri kalanı fazla hidrojen gazı ile tamamlanmıştır. Fazla hidrojen kullanımının bir diğere önemli nedeni de reaksiyon hızı hesaplamalarında hidrojen dönüşümünün etkisinin ihmal edilebilir olmasıdır.

Reaktör girişindeki bor triklorür'ün molar derişiminin bor karbür ve diklorobor dönüşümlerine etkisi Şekil C.7 ve C.8 'de verilmiştir. 1150 °C'de, düşük bor triklorür oranlarında B₄C ve BHCl₂ dönüşüm değerleri birbirine yakındır. Girişteki bor triklorür oranı yükseldikçe bor karbür dönüşümü düşerken diklorobor dönüşümü artmaktadır, ancak diklorobor dönüşümü 10%'luk bor triklorür oranında maksimum değerine ulaşmaktadır. 1300 °C'de B₄C dönüşümü 1150°C'ye göre artarken, BHCl₂ dönüşümleri genel olarak sabit kalmıştır. Her iki reaksiyon için de seçicilik değerleri denklem 3.23 ve denklem 3.24 kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Şekil C.9 ve C.10'da verilmiştir. Yapılan bütün deneylerde diklorobor oluşumunun seçiciliği bor karbür oluşumunun seçiciliğinden daha yüksektir. Aradaki fark reaktör girişindeki BCl₃ mol oranı arttıkça daha da artmaktadır. Her iki sıcaklıkta yapılan deneyler sonucunda reaksiyon seçiciliklerinin azalma ya da artma eğilimlerinin sıcaklık değişimi ile önemli bir değişime uğramadığı görülmüştür.

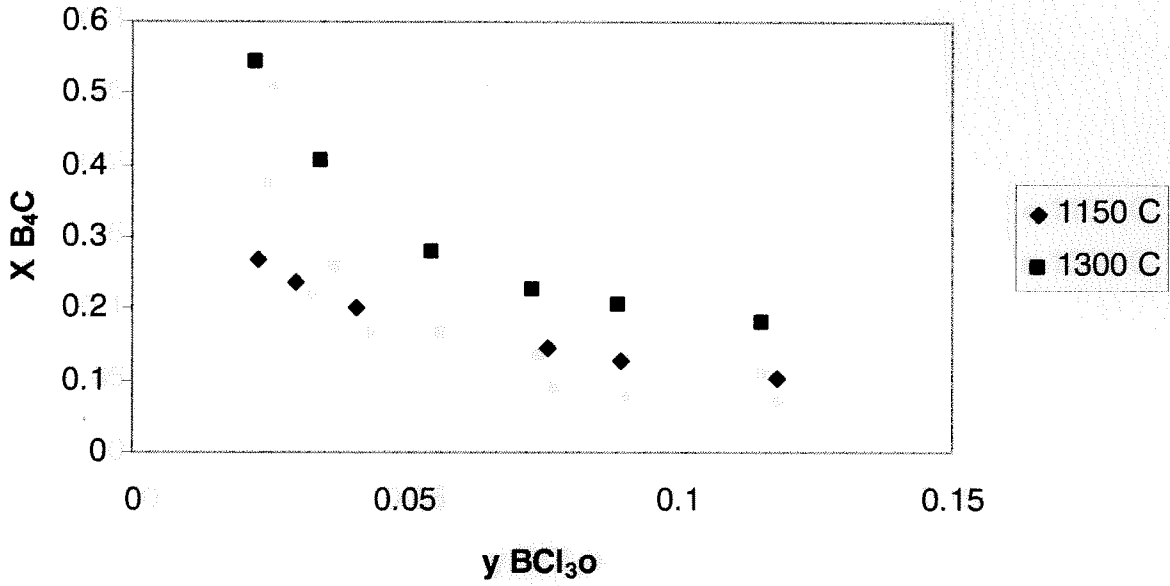
Reaktör girişindeki BCl₃ oranının reaksiyon hızlarına etkisi Şekil C.11 ve C.12'de verilmiştir. Bu şekillerde de görüldüğü gibi, bor karbür oluşum reaksiyonunun hızı daima diklorobor reaksiyonu oluşumu hızından daha düşüktür. Diklorobor oluşum reaksiyonunun gaz fazında, tungsten folyo yüzeyine bitişik sınır tabakasında gerçekleşmesinin yanı sıra, folyo yüzeyinde, yüzey reaksiyonları sonucunda da oluştuğu düşünülmektedir. Bu durum, sadece yüzey reaksiyonları sonucunda oluşan bor karbürün oluşum hızının dikloro bor oluşum hızından düşük olmasının bir nedeni olabilir. Düşük bor triklorür oranlarındaki bor karbür dönüşümü yüksek olsa da bu değerlerde ki reaksiyon hızı önemli derecede azalmaktadır. 1150 °C'de bor

karbür oluşum hızı önce doğrusal artmakta fakat belli bir değerden sonra sabitlenmektedir. Bu sıcaklıkta, bor karbür oluşumu reaksiyonunun yüzey kinetiği kontrollü olduğu izlenimi doğmaktadır. Diklorobor oluşum reaksiyonu, reaktör girişindeki fazla BCl_3 miktarını tüketecek kadar hızlıdır. $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise B_4C oluşum hızı BCl_3 giriş molar oranı ile sürekli olarak artmaktadır.

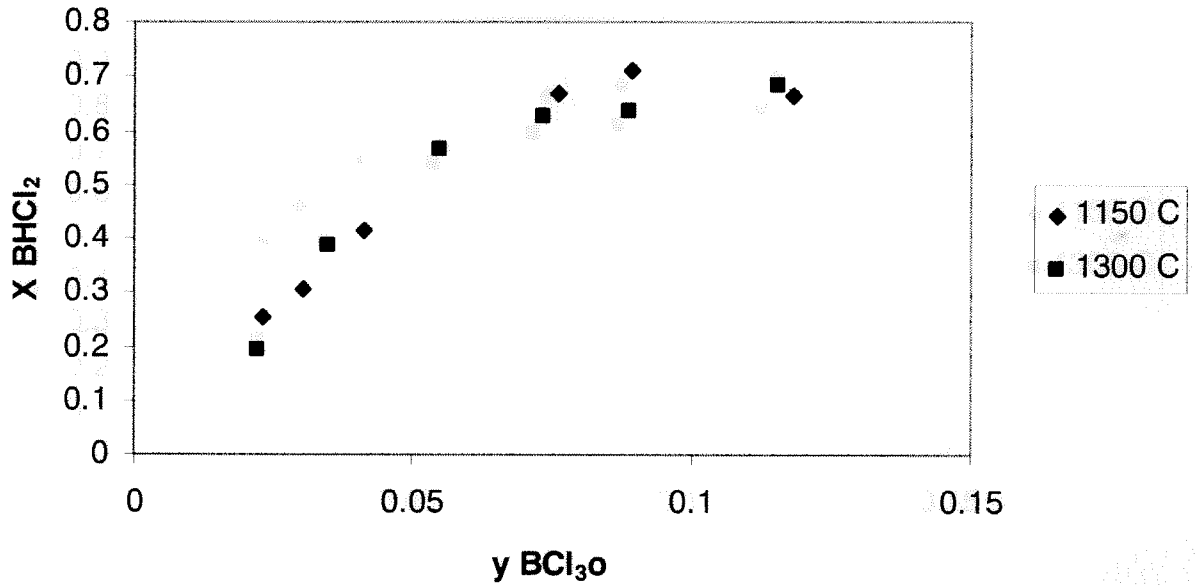
İki sıcaklıkta da diklorobor oluşum reaksiyonu hızları BCl_3 giriş oranı ile doğrusal olarak artmaktadır (Şekil C.12). Buraya kadarki sonuçlar sıcaklık değişiminin reaksiyon mekanizmasında bir değişime sebep olduğunu ima etmektedir. Bunun daha açık bir şekilde görülebilmesi için folyo sıcaklığının reaksiyon değişkenlerine etkisi aşağıda irdelenmiştir.

C.4.b Folyo Sıcaklığının Reaksiyon Hızlarına, Seçiciliklerine, ve Dönüşümlerine Etkisi

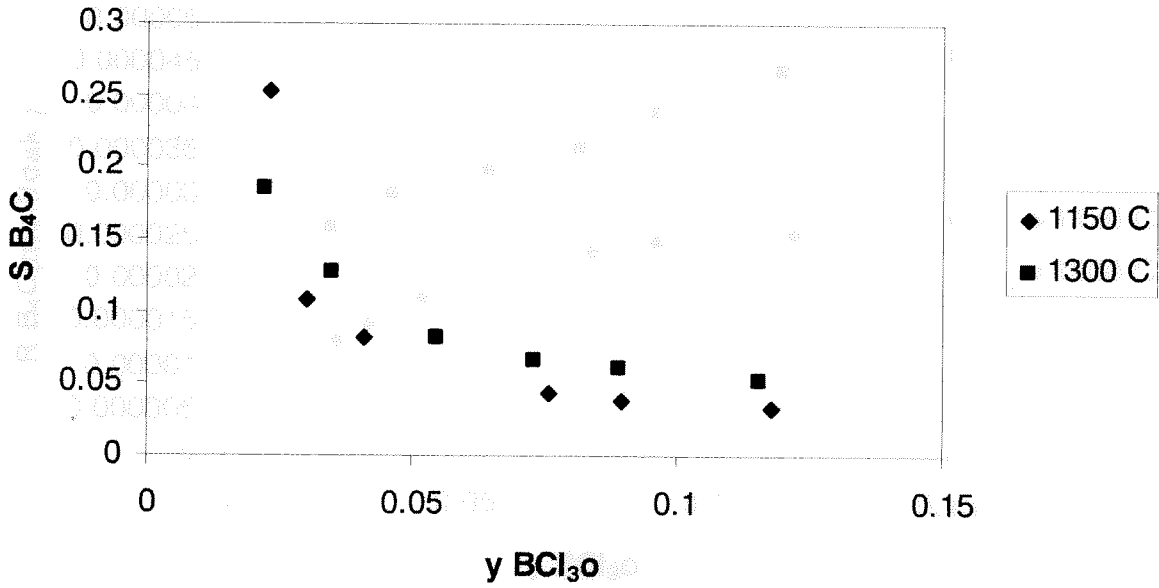
Kaplanan yüzeyin sıcaklığının reaksiyon hızlarına, seçiciliklerine ve dönüşümlerine etkisi tungsten folyonun sıcaklığının $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1400\text{ }^\circ\text{C}$ arasında değiştirilmesi ile çalışılmıştır. Folyo sıcaklığının kaplanan filmin yapısı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bu nedenle deneyler boyunca uygulanan sıcaklıklar, bor karbür'ün β -rombohedral yapıda üretilmesini sağlayacak şekilde seçilmiş ve bu sınırların dışına çıkılmamıştır. Bunun için gereken faz diyagramları literatürden elde edilmiştir ([2], [4]). Sıcaklığın reaksiyon hızlarına etkisi Şekil C.13 ve C.14'de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi, bor karbür oluşum hızı sıcaklık ile sürekli olarak artmaktadır. Ancak, artan folyo sıcaklığı ile, diklorobor oluşum hızı önce artan, fakat belli bir sıcaklıktan sonra azalan bir eğilim göstermiştir. Bu olay reaksiyon mekanizmasının sıcaklık artışıyla değişmiş olabileceğinin bir göstergesidir. Bu deneylerde de bor karbür oluşum hızının her zaman için diklorobor oluşum hızından düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum yapılan bütün deneylerde gözlemlenmiştir. Bor triklorürün bor karbüre dönüşümü sıcaklık artışı ile artarken, diklorobor dönüşümü önce artan daha sonra azalan bir eğilim göstermektedir (Şekil C.15). Sıcaklık artışı diklorobor seçiciliğini azaltırken, bor karbür oluşumunun seçiciliğini artırmaktadır (Şekil C.16). Bu sonuçlardan sonra, sıcaklığı gerek reaksiyon hızı, gerekse seçicilik ve dönüşümü bakımından bor karbür oluşumuna olumlu bir etkisi vardır. Fakat istenilen saflıkta bor karbür üretimi için de bu artışın kontrollü yapılması gerekmektedir. Reaksiyona giren maddelerin molar oranlarına bağlı



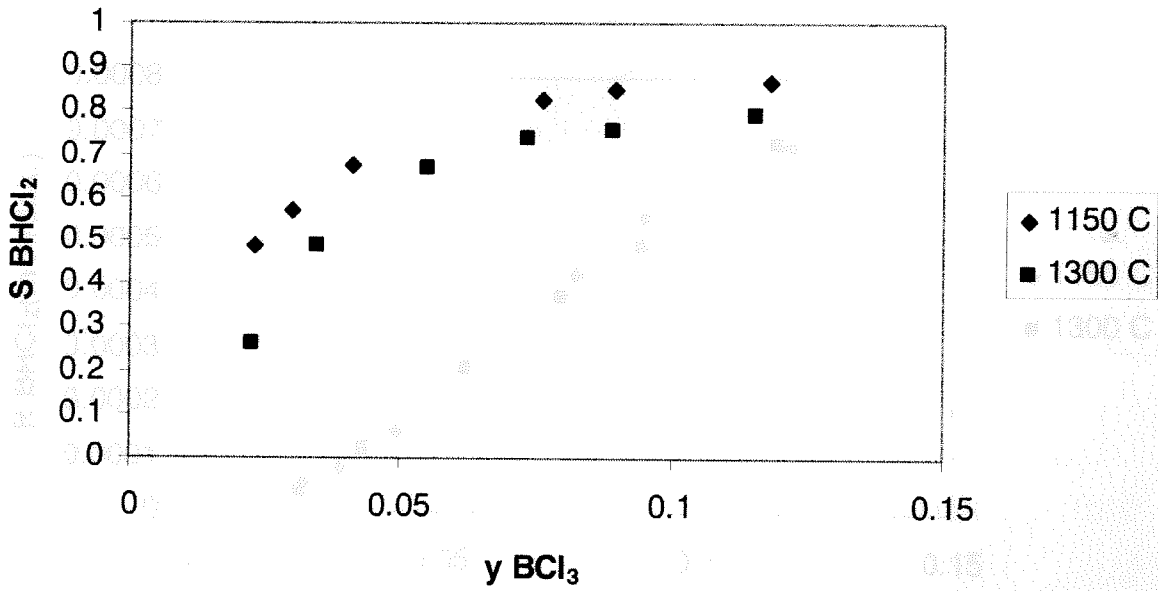
Şekil C.7 Reaktör Girişindeki BCl₃ Mol Oranının, bor karbür dönüşümüne etkisi
(y_{CH₄0}=0,02, hidrojen içinde, y_{BCl₃0}/y_{CH₄0}=1.5-5.5)



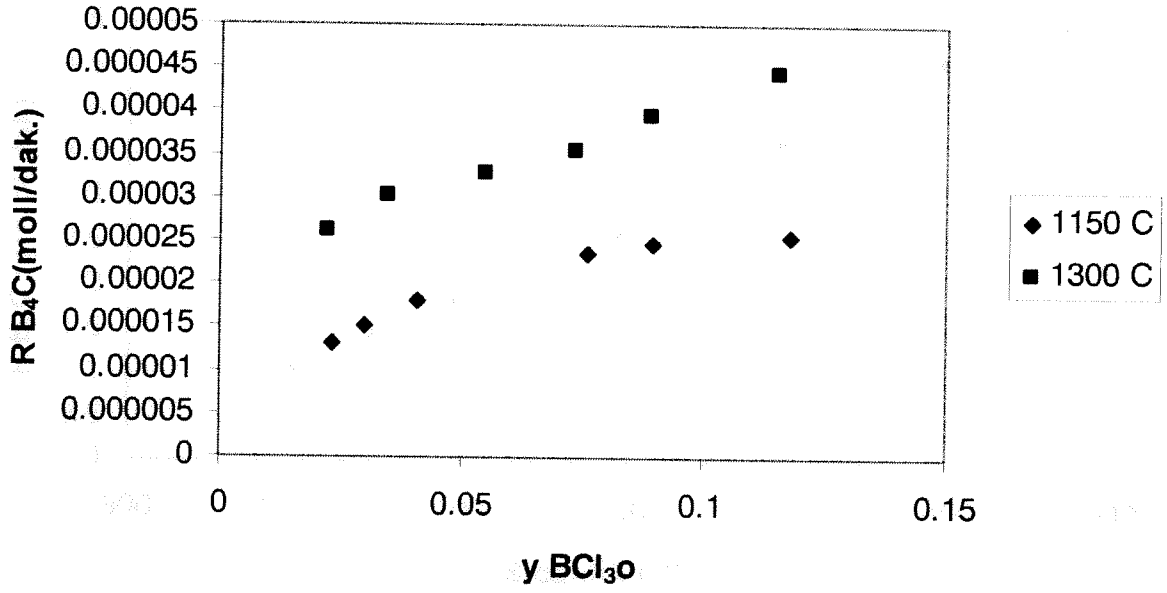
Şekil C.8 Reaktör Girişindeki BCl₃ Mol Oranının, diklorobor dönüşümüne etkisi
(y_{CH₄0}=0,02, hidrojen içinde, y_{BCl₃0}/y_{CH₄0}=1.5-5.5)



Şekil C.9 Reaktör Girişindeki BCl₃ Mol Oranının, bor karbür seçiciliğine etkisi
(y_{CH₄}=0,02, hidrojen içinde, y_{BCl₃}/y_{CH₄}=1.5-5.5)

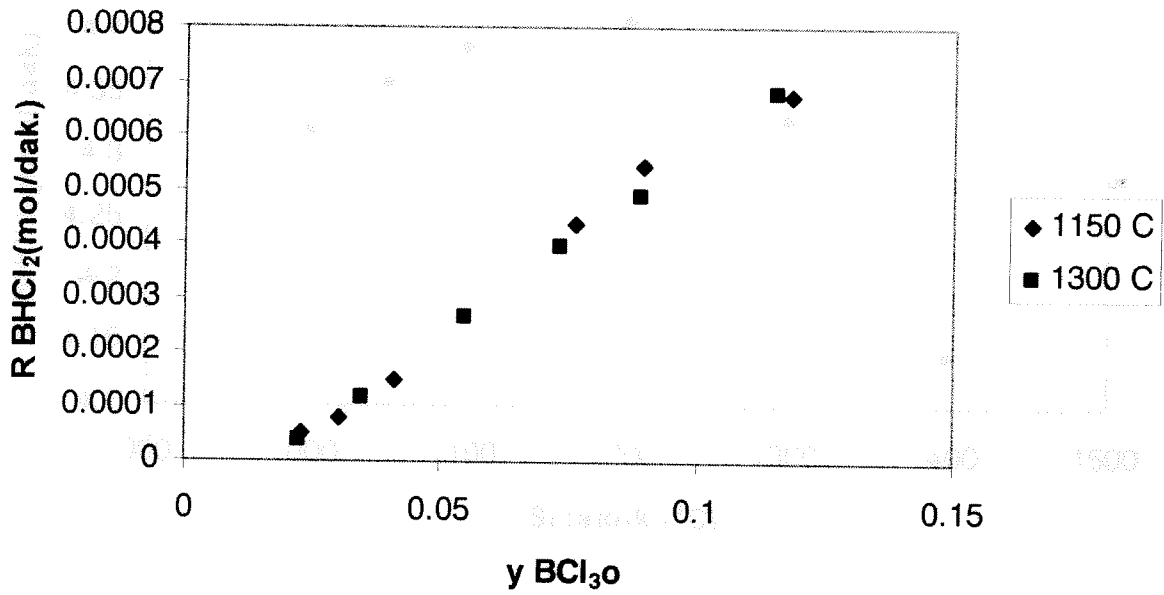


Şekil C.10 Reaktör Girişindeki BCl₃ Mol Oranının, diklorobor seçiciliğine etkisi
(y_{CH₄}=0,02, hidrojen içinde, y_{BCl₃}/y_{CH₄}=1.5-5.5)



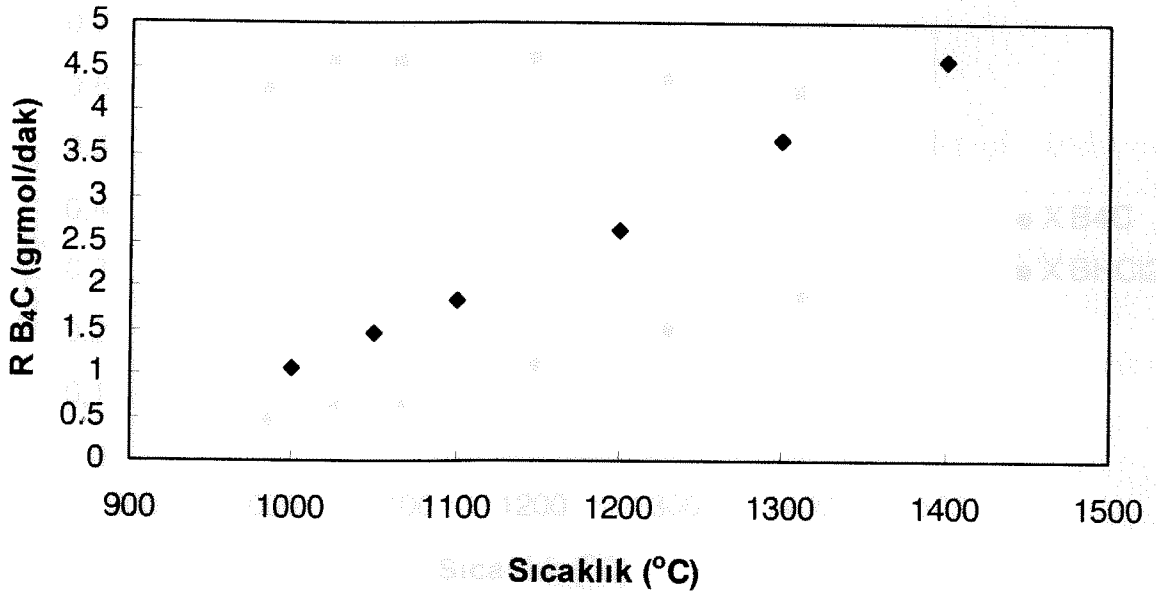
Şekil C.11 Reaktör Girişindeki BCl₃ Mol Oranının, bor karbür oluşum hızına etkisi

(yCH₄=0,02, hidrojen içinde, y_{BCl₃O}/y_{CH₄}=1.5-5.5)

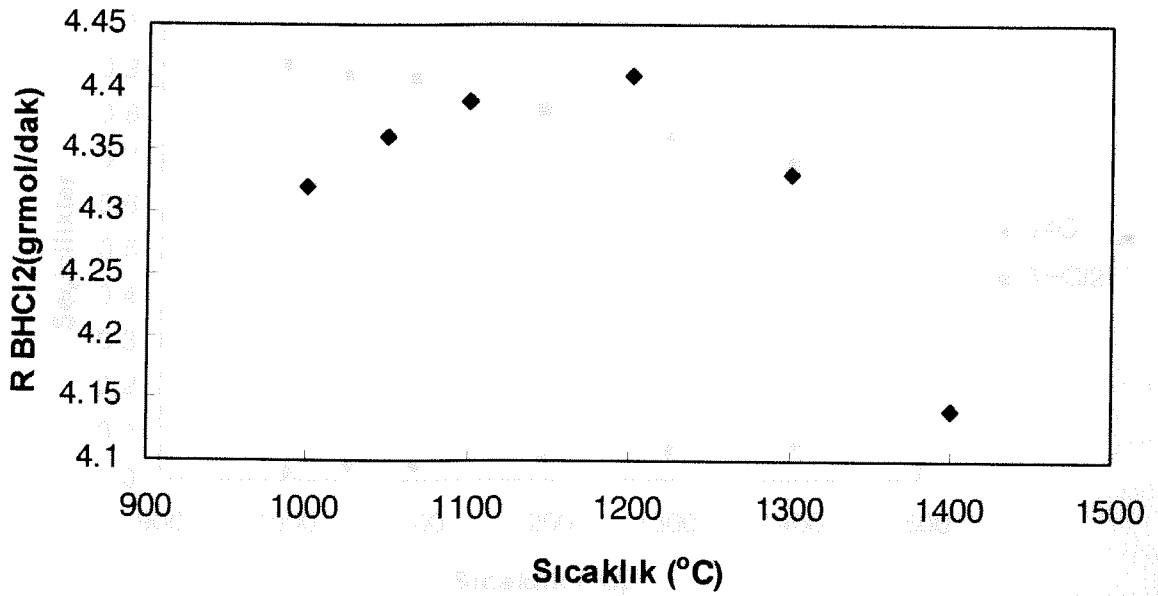


Şekil C.12 Reaktör Girişindeki BCl₃ Mol Oranının, diklorobor oluşum hızına etkisi

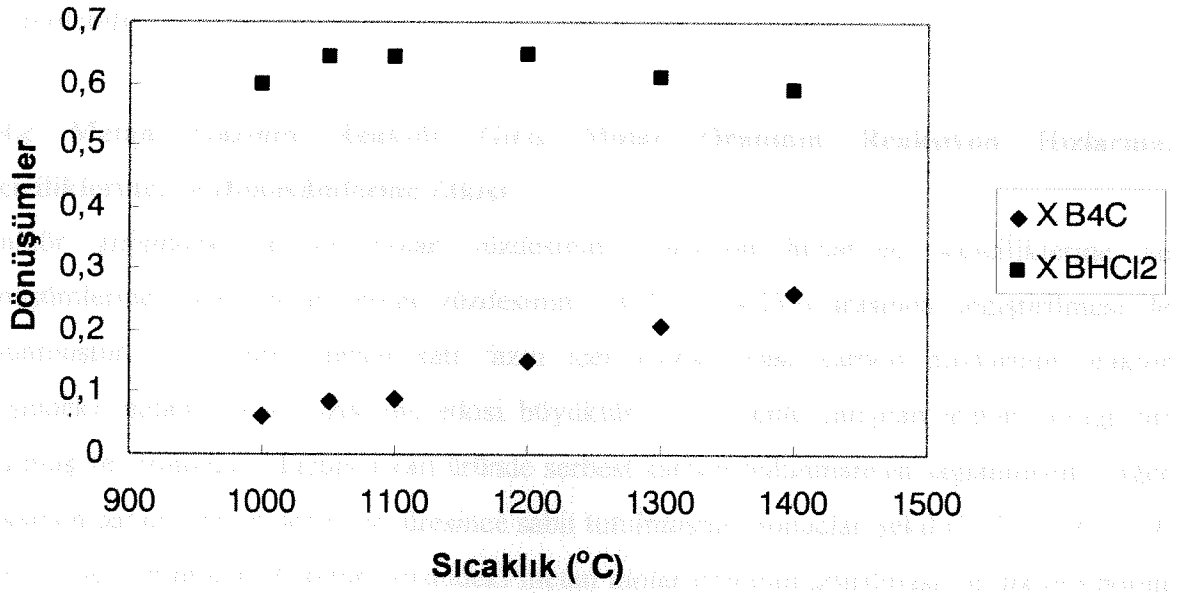
(yCH₄=0,02, hidrojen içinde, y_{BCl₃O}/y_{CH₄}=1.5-5.5)



Şekil C.13 Folyo Sıcaklığının B₄C oluşum Hızına Etkisi
 (yBCl₃₀=0,081, yCH₄₀=0,02, yBCl₃₀/yCH₄₀=2.0, yH₂=0,89)

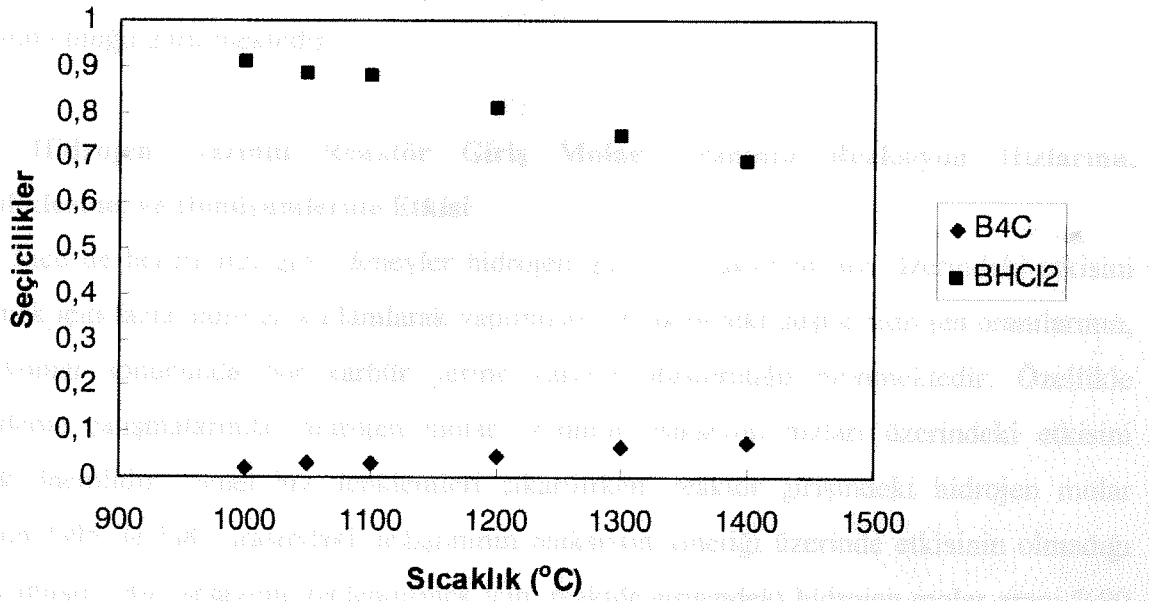


Şekil C.14 Folyo Sıcaklığının BHCl₂ Oluşum Hızına Etkisi
 (yBCl₃₀=0,081, yCH₄₀=0,02, yBCl₃₀/yCH₄₀=2.0, yH₂=0,89)



Şekil C.15 Folyo Sıcaklığının Dönüşümlere Etkisi

($y_{\text{BCl}_3_0}=0,081$, $y_{\text{CH}_4_0}=0,02$, $y_{\text{BCl}_3_0}/y_{\text{CH}_4_0}=2,0$, $y_{\text{H}_2}=0,89$)



Şekil C.16 Folyo Sıcaklığının Seçiciliklere Etkisi

($y_{\text{BCl}_3_0}=0,081$, $y_{\text{CH}_4_0}=0,02$, $y_{\text{BCl}_3_0}/y_{\text{CH}_4_0}=4,0$, $y_{\text{H}_2}=0,89$)

olarak, çıkılabilecek yüksek sıcaklıklarda, bor karbür'e ilaveten istenmeyen başka maddeler de üretilbilir.

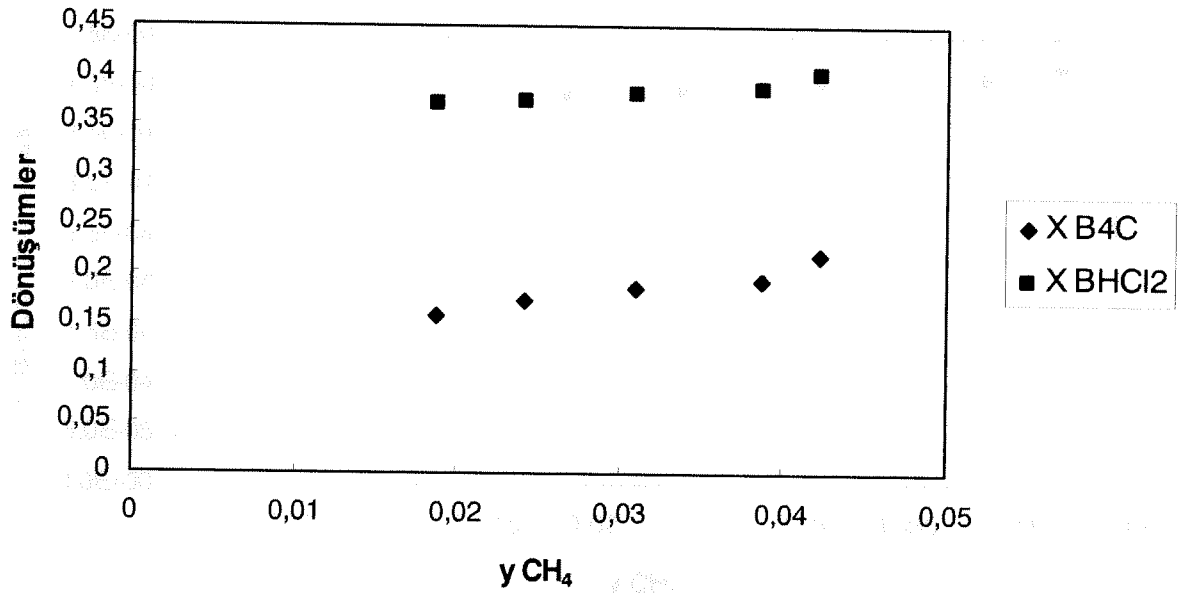
C.4.c Metan Gazının Reaktör Giriş Molar Oranının Reaksiyon Hızlarına, Seçiciliklerine, ve DnŐmelerine Etkisi

Reaktör girişindeki metan molar yüzdesinin reaksiyon hızlarına, seçiciliklerine ve dönüŐmelerine etkisi metan molar yüzdesinin 1.87% ve 4.23% arasında değiştirilmesi ile bulunmuştur. Üretilmek istenen katı fazın içerisindeki olası karbon miktarının reaktör girişindeki metan molar yüzdesine etkisi büyüktür. Be nedenle çalıŐılan metan aralığı dar tutulmuŐ ve mümkün olduğunca katı üründe serbest karbon bulunmaması sağlanmıştır. Diğer reaksiyon parametreleri deneyler süresince sabit tutulmuştur. Sonuçlar Şekil C.17, C.18, C.19, ve C.20'de verilmiştir. Reaktör girişindeki metan molar oranının artırılması ile dikloro borun seçiciliği az da olsa düŐmektedir. Her iki reaksiyonun dönüŐmeleri de artan metan molar yüzdesi ile artmaktadır. Reaktör girişindeki metan molar yüzdesinin diklorobor oluşum hızına etkisi az olup, bor karbür oluşum hızını reaktör girişindeki artan metan mol yüzdesi ile doğrusal olarak artmıŐtır. Bor triklorür gazının seicilikler üzerindeki etkisi ile karŐılaŐtırıldıėında, metanın reaktör girişindeki molar oranının seicilikler üzerine çok az etkisinin olduğu görülmektedir.

C.4.d Hidrojen Gazının Reaktör Giriş Molar Oranının Reaksiyon Hızlarına, Seçiciliklerine, ve DnŐmelerine Etkisi

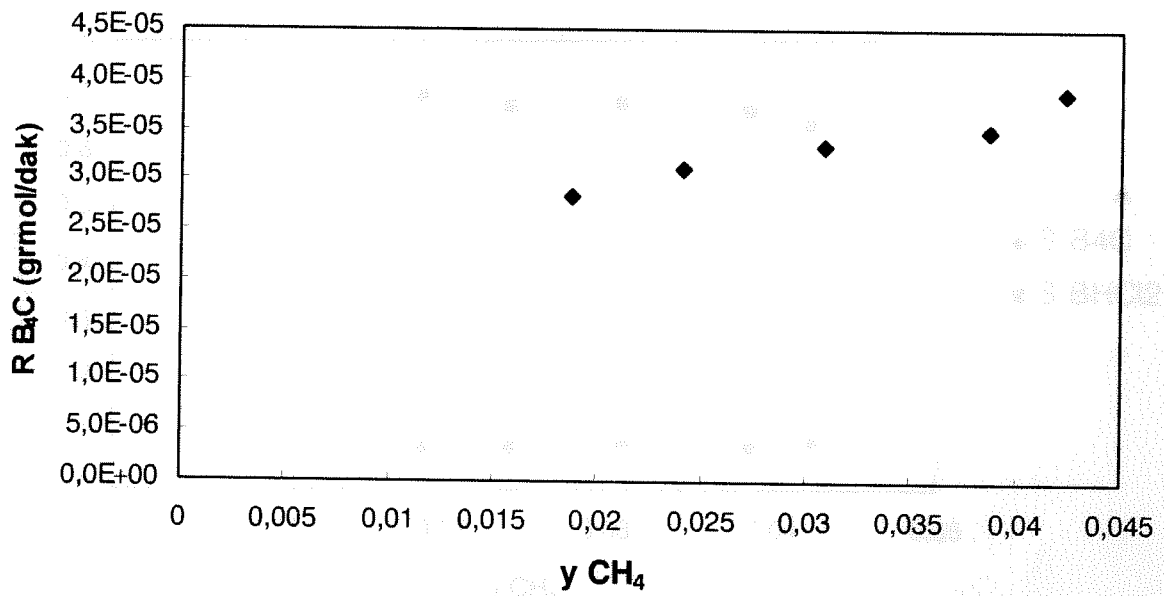
Daha önce de belirtildiği gibi, deneyler hidrojen gazının reaksiyon hızı üzerindeki etkisini gidermek için fazla hidrojen kullanılarak yapılmıştır. Reaktördeki düşük hidrojen oranlarının, reaksiyonlar sonucunda bor karbür yerine karbon oluŐturduėu bilinmektedir. Özellikle modelleme çalışmalarında, hidrojen molar oranının reaksiyon hızları üzerindeki etkisini bilmek önemlidir. Genel hız denklemleri çıkarılırken, reaktör girişindeki hidrojen molar oranının %95 ile %85 arasındaki değişiminin reaksiyon kinetiği üzerinde etkisinin olmadığı varsayılmıştır. Bu varsayımı gclendirmek için, reaktör girişindeki hidrojen molar oranı %90 ile %20 arasında deėiŐtirilerek deneyler yapılmıştır. Toplam molar akış hızını sabit tutmak için, akış hızı azaltılan hidrojenin yerine helyum gazı tamamlayıcı gaz olarak kullanılmıştır. Şekil C.21 ve C.22, reaktör girişindeki hidrojen mol oranının sırası ile bor karbür ve diklorobor oluşum hızları üzerindeki etkilerini göstermektedir. Şekil C.21'de görüldüğü üzere, %20 lik hidrojen oranına kadar bor karbür oluşum hızı etkilenmemiŐ, fakat daha sonra

önemli bir düşüş gözlenmiştir. Diklorobor oluşum hızındaki düşüş daha yüksek değerlerde



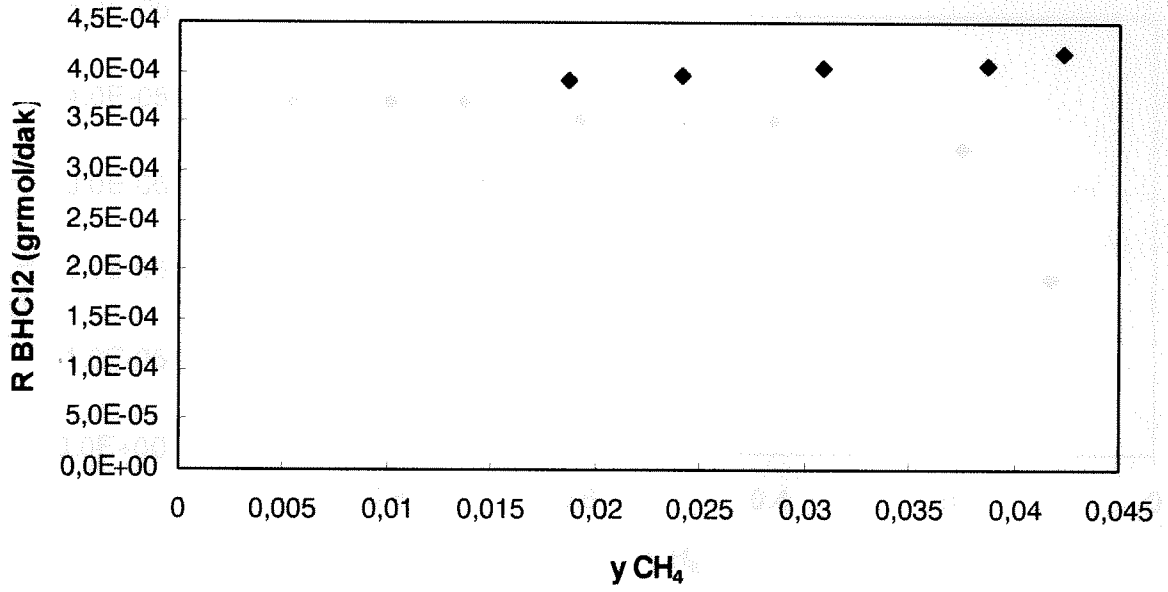
Şekil C.17 Reaktör Girişindeki CH_4 Mol Oranının Dönüşümlere Etkisi

($T=1150^\circ C$, $y_{BCl_3_0}=0,084$ hidrojen içinde, $y_{BCl_3_0}/y_{CH_4_0}=2-4.5$)

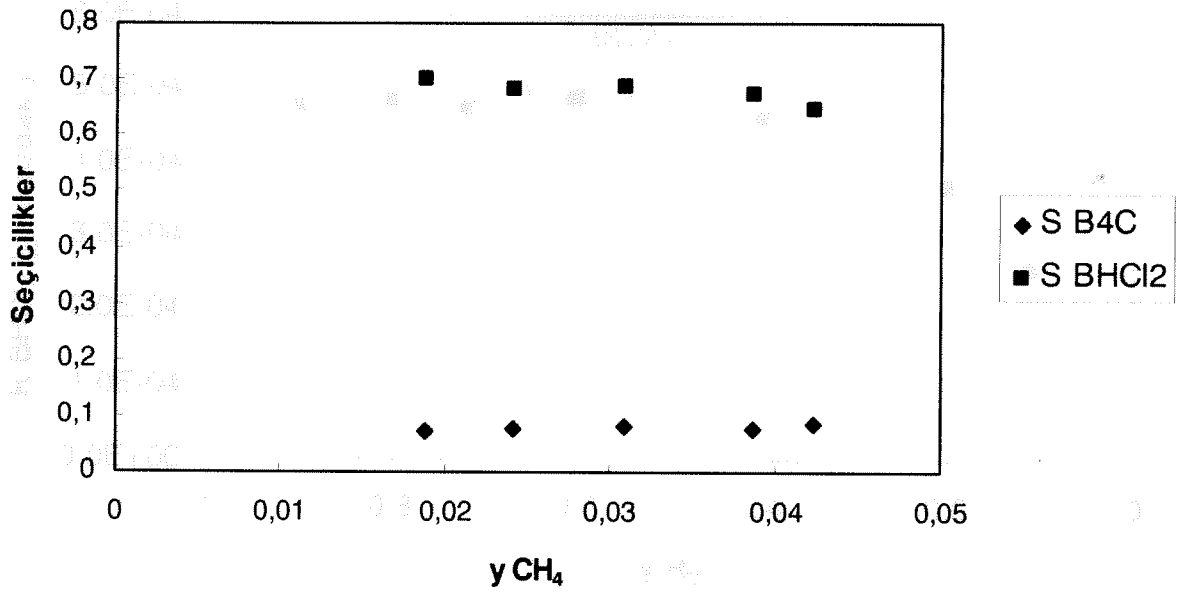


Şekil C.18 Reaktör Girişindeki CH_4 Mol Oranının B_4C Oluşum Hızına Etkisi

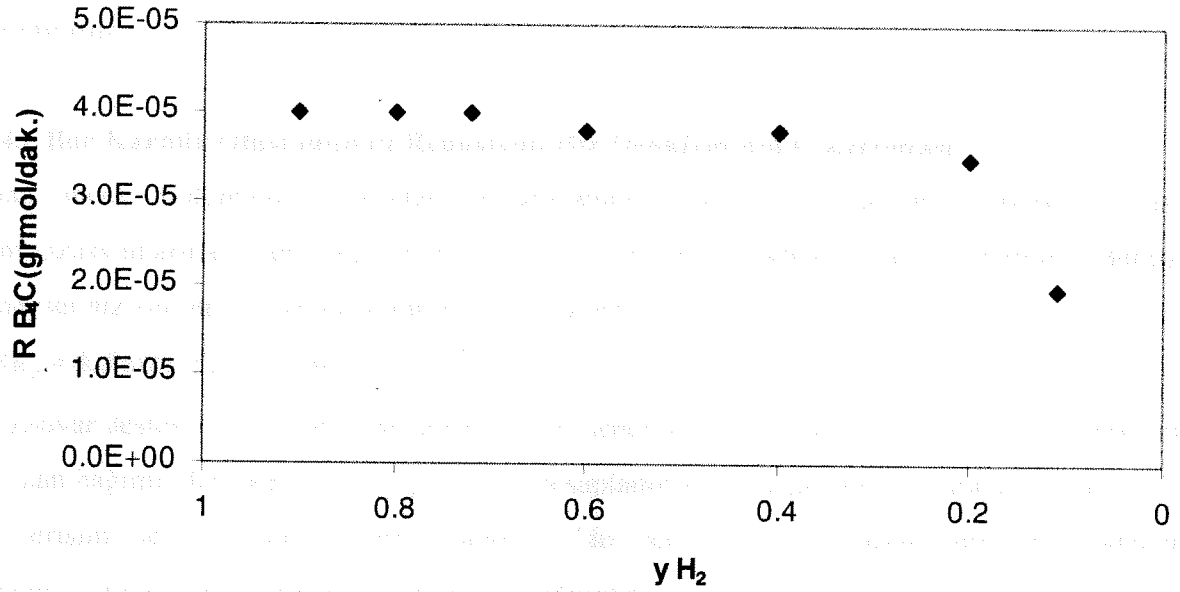
($T=1150^\circ C$, $y_{BCl_3_0}=0,084$ hidrojen içinde, $y_{BCl_3_0}/y_{CH_4_0}=2-4.5$)



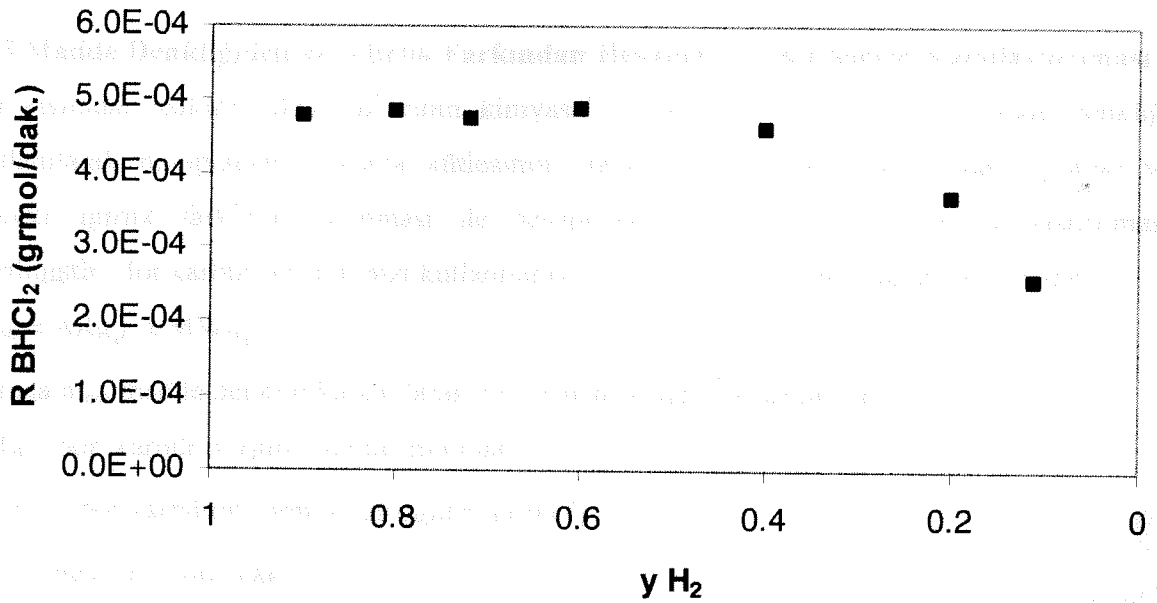
Şekil C.19 Reaktör Girişindeki CH₄ Mol Oranının BHC1₂ Oluşum Hızına Etkisi
(T=1150°C, y_{BCl₃}₀=0,084 hidrojen içinde, y_{BCl₃}₀/y_{CH₄}₀=2-4.5)



Şekil C.20 Reaktör Girişindeki CH₄ Mol Oranının Seçiciliklere Etkisi
(T=1150°C, y_{BCl₃}₀=0,084 hidrojen içinde, y_{BCl₃}₀/y_{CH₄}₀=2-4.5)



Şekil C.21 Reaktör Girişindeki H_2 Mol Oranının B_4C Oluşum Hızına Etkisi
($y_{BCl_3o}=0,089$, $y_{CH_4o}=0,021$, $T=1150^\circ C$)



Şekil C.22 Reaktör Girişindeki H_2 Mol Oranının $BHCl_2$ Oluşum Hızına Etkisi
($y_{BCl_3o}=0,089$, $y_{CH_4o}=0,021$, $T=1150^\circ C$)

(yaklaşık % 40) başlamakla birlikte (Şekil C.22), hız belirleme çalışmasında kullanılacak deneylerde yapılan hidrojen değişiminin, reaksiyon hızlarına önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

C.4.e Bor Karbür Oluşumunun Reaksiyon Hız Denklemine Çıkarılması

Daha önceki bölümlerde grafikler ile açıklanan, reaksiyon hızlarının, sıcaklık ve gaz kompozisyonlarına olan bağımlılığı, bir hız denklemi şeklinde ifade edilebilir. Bütün deneysel hız verileri, Arrhenius tipi bir hız denklemine yerleştirilmiştir:

$$R_{B_4C} = [k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)] [BCl_3]^a [CH_4]^b$$

Bilgisayar destekli bir modelleme çalışması ile; deneysel veriler eşliğinde, yukarıdaki denklemde yer alan bağımlı değişkenler (k_0 , E_a , a ve b), hesaplanmıştır. Bu çalışmada, yapılan bütün sıcaklık ve derişim deneylerinin verileri (Tablo C.1'de verilmiştir), doğrusal olmayan modelleme yöntemi kullanılarak model eşitliğine uyarlanmış, ve deneysel veriler, model verileri ile karşılaştırılmıştır. Modelleme işleminde Hooke and Jeeves iterasyon yöntemi kullanılmıştır. Analiz sonucunda, bor karbür oluşum reaksiyonunun frekans faktörü (k_0) ve aktivasyon enerjisi (E_a) sırası ile 0,075 ve 55.5 kJoule/mol olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon hızının bor triklorür derişimine göre derecesi 0,35 olup, metan derişimine göre derecesi 0.64'tür.

C.5 Madde Denkliğiden ve Ağırlık Farkından Hesaplanan Kütlelerin Karşılaştırılması

Bu kısımda, reaktör çıkış gazlarının kimyasal analizi sonucunda yapıla madde denkliği kullanılarak hesaplanan kaplama kütesinin, tungsten folyonun reaksiyondan sonraki ve önceki ağırlık farkının bulunması ile hesaplanan kaplama kütesi ile karşılaştırılması verilmiştir. Bor karbür oluşum hızı kullanılarak yapılan kütle hesabı aşağıda verilmiştir.

$$m_{mb} = AR_{B_4C} \times MW_{B_4C} \times t \quad 3.24$$

burada m_{mb} madde denkiği kullanılarak hesaplanan kütle miktarıdır.[gr]

AR_{B_4C} bor karbür oluşum hızıdır.[mol/dak]

MW_{B_4C} bor karbürün formül ağırlığıdır.[gr/mol]

t ise deney süresidir.[dak]

Daha sonra, bu yöntemle elde edilen sonuçlar, tungsten folyonun deneyden önceki ve sonraki ağırlık farkının alınması ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

$$m_{act} = m_{final} - m_{initial} \quad 3.25$$

burada m_{act} ağırlık farkından hesaplanan bor karbür kütlelerini, m_{final} deney sonundaki, $m_{initial}$ da deney başlangıcındaki kütleleri ifade etmektedir.

Bu analiz yapılan bütün deneyler için tekrarlanarak, sonuçlar Tablo C.3 te verilmiştir. Görülebileceği üzere, iki yöntemle elde edilen sonuçlar birbirine çok yakın olup, bu durum yapılan analizin güvenilirliğini desteklemektedir.

Tablo C.3 Kaplanan Madde Ağırlıklarının Karşılaştırılması

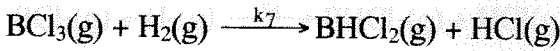
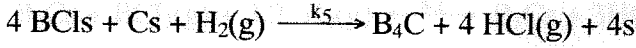
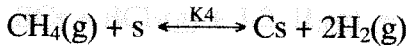
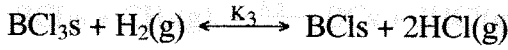
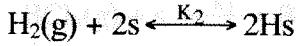
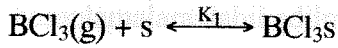
Deney	m_{act} (gr)	m_{mb} (gr)	%Fark
			$\frac{m_{mb} - m_{act}}{m_{act}} \times 100$
MEA	0,0898	0,0968	7,8
MEB	0,1254	0,1355	8,1
MED	0,1000	0,1198	19,8
MEE	0,1104	0,1129	2,3
MEF	0,1195	0,1089	8,9
BCI3B	0,1159	0,1015	12,4
BCI3C	0,0630	0,0621	1,4
BCI3D	0,0882	0,0859	2,6
BCI3E	0,0387	0,0340	12,1
BCI3F	0,0684	0,0702	2,6
BCI3G	0,0452	0,0454	0,4
TEA	0,0383	0,0355	7,3
TEB	0,0494	0,0441	10,7
TEC	0,0762	0,0669	12,2
TED	0,1167	0,1077	7,7
TEE	0,0569	0,0549	3,5
TEF	0,0629	0,0680	8,1

C.6 Modelleme Çalışması Sonuçları

Daha önce de belirtildiği gibi, bor karbürün CVD yöntemi ile üretiminde temel iki reaksiyon vardır; bor karbür oluşum reaksiyonu ve diklorobor oluşum reaksiyonu. Çalışmanın bu kısmında amaçlanan, bu ana reaksiyonları oluşturan temel reaksiyon adımlarını açığa çıkarmaktır. Deney parametrelerinin bor karbür ve diklorobor oluşum hızlarına etkisi Bölüm C.4’de ayrıntılı bir biçimde irdelenmiş ve kompleks bir reaksiyon mekanizmasının varlığı tespit edilmiştir. Şekiller C.11, C.12, C.18 ve C.19’da bor triklorür ve metan gazlarının, bor karbür ve diklorobor oluşum hızlarına etkileri verilmiştir (Bkz. Bölüm C.4). 1150 °C folyo sıcaklığında, yüksek bor triklorür mol oranlarında, bor karbür oluşum hızının bor triklorüre göre derecesi sıfırdır. Bu durum, bor triklorürün folyo yüzeyinde tutunduğunun bir işareti olabilir. Bu ve bunun gibi bütün olasılıklar göz önüne alınarak, bir çok reaksiyon mekanizması modellenmiş ve bu modellerin deneyler sonucunda gözlenen hız verilerine uyumluluğu istatistiksel olarak test edilmiştir. Mekanizma modelleri genel olarak dört çeşit temel reaksiyondan oluşur; yüzeyde tutunma, saçılma, yüzey reaksiyonları, ve gaz fazı reaksiyonları. Tutunma reaksiyonları iki çeşittir; yüzeyde ayrışmalı ve ayrışmasız. Modelleme çalışmaları sırasında her iki tip tutunma reaksiyonu da göz önüne alınmıştır. Yüzey reaksiyonları olarak da Rideal Eley ve Langmuir Hinshelwood tipi reaksiyonlar modellerde kullanılmıştır. Önerilen modellerin hız denklikleri, modelleri oluşturan temel reaksiyon adımlarının hız sabitleri ve modellerde yer alan çeşitli gazların kısmi basınçları cinsinden hesaplanmıştır. Ek 3’de Model 4 için çıkarılan hız denkliklerinin örnek hesaplamaları verilmiştir. Her mekanizma modeli için hız belirleyici adım tahmin edilmiş ve hesaplamalar bu adıma göre şekillendirilmiştir. Sonuçta bulunan hız denklikleri, deneysel hız verileri ile karşılaştırılmış ve bu hız verilerine en uyumlu model bulunmaya çalışılmıştır. Bu aşamada önemli olan, önerilen modelin, bor karbür oluşum hızını doğru tahmin etmesi kadar, aynı zamanda diklorobor oluşum hızını da doğru bir biçimde tahmin etmesidir. Bunun için, modellerden elde edilen bor karbür ve diklorobor hız denklemlerinin, deneysel hız verilerine istatistiksel uygunluk analizi iki denklem için eş zamanlı olarak yapılmalıdır. Önerilen çok sayıda model arasında, aşağıdaki altı model bu bölümde ele alınacaktır. Denenmiş tüm modeller arasında, aşağıdaki modellerden Model 6, eş zamanlı analiz sonucunda her iki ana reaksiyon hızını da tahmin etmede tatminkar sonuçlar vermektedir.

Model 1

Bu modelde bor triklorür, hidrojen ve metan gazları tungsten folyo yüzeyinde kimyasal tutunmuştur. Bor triklorürün kimyasal tutunumu ayrışmasız olarak düşünülmüş, buna karşın hidrojen ve metan tutunurken ayrışmışlardır. Daha sonra, yüzeyde tutunmuş bor triklorür, gaz fazındaki hidrojen ile Rideal-Eley tipi bir reaksiyona girerek folyo yüzeyinde monoklorobor oluşturmuşlardır. Oluşan bu ara ürün, daha sonra metanın ayrışması sonucunda oluşmuş olan karbon ve gaz fazındaki hidrojen ile reaksiyona girerek bor karbür oluşumunu gerçekleştirmişlerdir. Bu modele göre, diklorobor oluşumu iki farklı tepkime ile gerçekleşmektedir. Birincisinde bor triklorür ve hidrojen, gaz fazında reaksiyona girerek, yine gaz fazında diklorobor oluşturur. Bu reaksiyonun, folyo yüzeyine yakın çok ince bir ısıl sınır tabakasında olduğu düşünülmektedir. Diğer reaksiyonda yüzeye tutunmuş bor triklorür yine tutunmuş hidrojen ile birleşerek, diklorobor ve hidroklorik asit oluşturmuşlardır. Bu modelde kullanılan temel reaksiyon adımları aşağıda sıralanmıştır.



Hız sınırlayıcı adım olarak bor karbürün olduğu yüzey reaksiyonu kullanılıp, denge hesaplamaları buna göre yapılmıştır. Hesaplamalar sonucunda, bor karbür ve diklorobor oluşum hızları, reaksiyona giren gazların kısmi basınçları cinsinden aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir;

$$R_{\text{B}_4\text{C}} = \frac{k_5 K_1^4 K_3^4 K_4 P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{BCl}_3}^4}{P_{\text{HCl}}^7 (1 + K_1 P_{\text{BCl}_3} + K_4 P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 + (K_2 P_{\text{H}_2})^{1/2})^5}$$

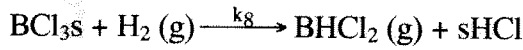
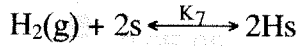
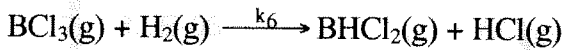
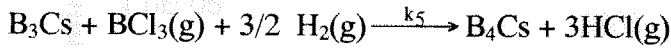
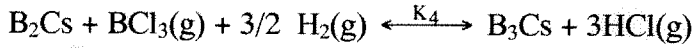
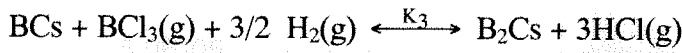
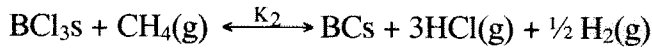
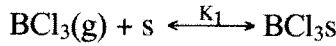
$$R_{\text{BHCl}_2} = \frac{k_6 K_1 K_2 P_{\text{H}_2} P_{\text{BCl}_3}}{(1 + K_1 P_{\text{BCl}_3} + K_4 P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 + (K_2 P_{\text{H}_2})^{1/2})^3} + k_7 P_{\text{BCl}_3} P_{\text{H}_2}$$

Bu denklemlerin hesaplamasında, yüzeyde tutunmuş kararlı maddeler olarak sadece bor triklorür, hidrojen ve metan seçilmiştir. Yüzeyde tutunan diğer ürünler, jet çarpması

sonucunda yüzeyden hızlı bir şekilde süpürüldükleri için, bu ürünlerin tutunma terimleri hesaplamalara dahil edilmemiştir. Modelden elde edilen denklemlerin, deneysel hız verilerine istatistiksel uygunluk analizi iki denklem için eş zamanlı olarak yapılmıştır. Sonuçlar Şekil C.23, 24, 25 ve 26'da verilmiştir. Görüldüğü gibi, deneysel veriler model denklemlerine zayıf bir uyumluluk göstermektedir. Özellikle bor karbür oluşum hızının tahmininde model denklemi çok yetersiz kalmaktadır. Tablo C.4'de, model parametreleri ve denklemlerin modellere uyumluluğunun göstergesi olan istatistiksel R^2 sayıları verilmiştir.

Model 2

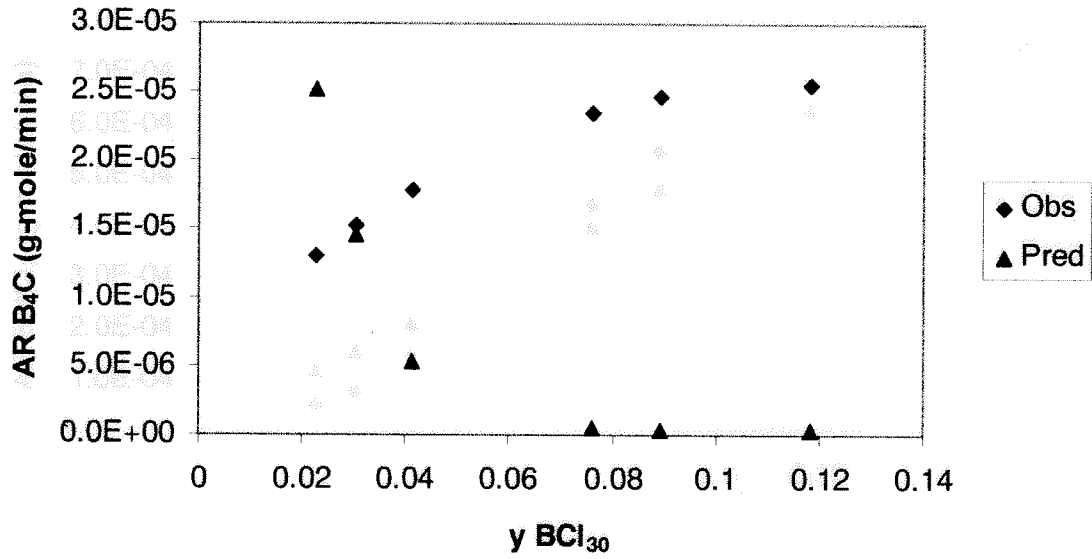
Bu modelde yüzeyde tutunmuş bor triklorür, gaz fazındaki metan ile reaksiyona girerek yüzeyde tutunmuş BC (BCs) oluşturur. Daha sonra, yüzeydeki BC, ardışık denge reaksiyonları ile bor triklorür ve hidrojen gazları ile birleşerek, bor karbürü oluştururlar. Bu ardışık reaksiyonların her birinde hidroklorik asit yan ürün olarak açığa çıkar. Bor karbür oluşum reaksiyonu en yavaş reaksiyon adımı olarak varsayılmış, ve hız belirleyici adım olarak hesaplamalara dahil edilmiştir. Temel reaksiyon adımları aşağıdaki şekilde sıralanmıştır;



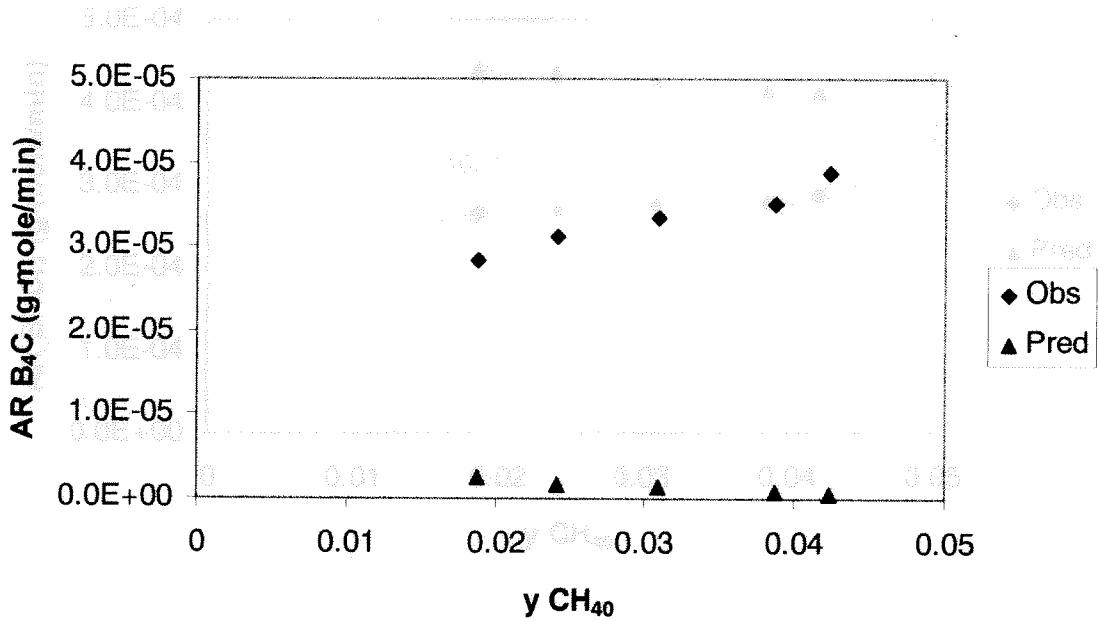
Bu mekanizmadan elde edilen hız denklileri şu şekildedir;

$$R_{\text{B}_4\text{C}} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{BCl}_3}^4}{P_{\text{HCl}}^9 (1 + K_1 P_{\text{BCl}_3} + (K_7 P_{\text{H}_2})^{1/2})}$$

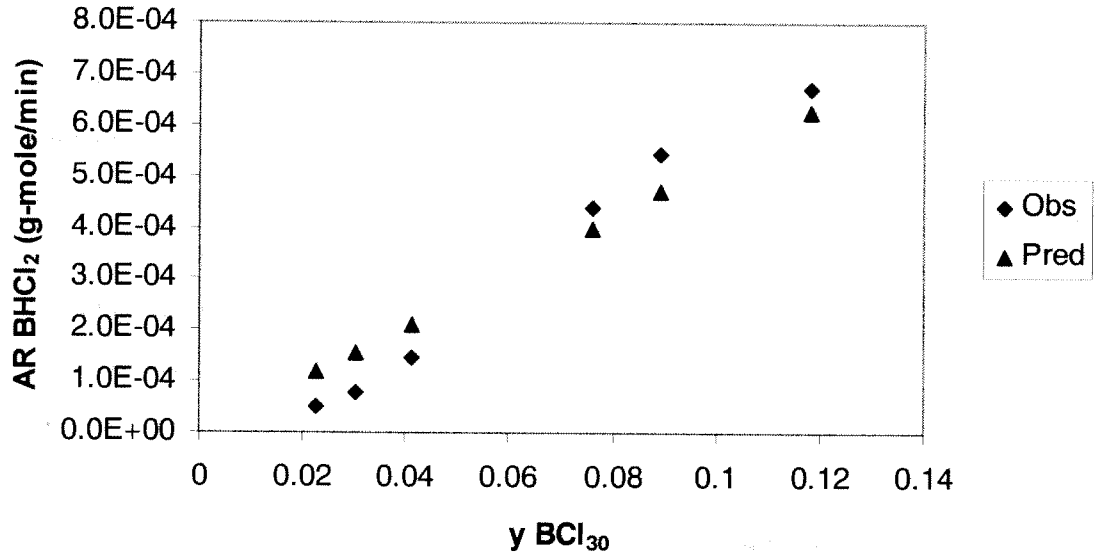
$$R_{\text{BHCl}_2} = \frac{k_8 K_1 P_{\text{H}_2} P_{\text{BCl}_3}}{1 + K_1 P_{\text{BCl}_3} + (K_7 P_{\text{H}_2})^{1/2}} + k_6 P_{\text{BCl}_3} P_{\text{H}_2}$$



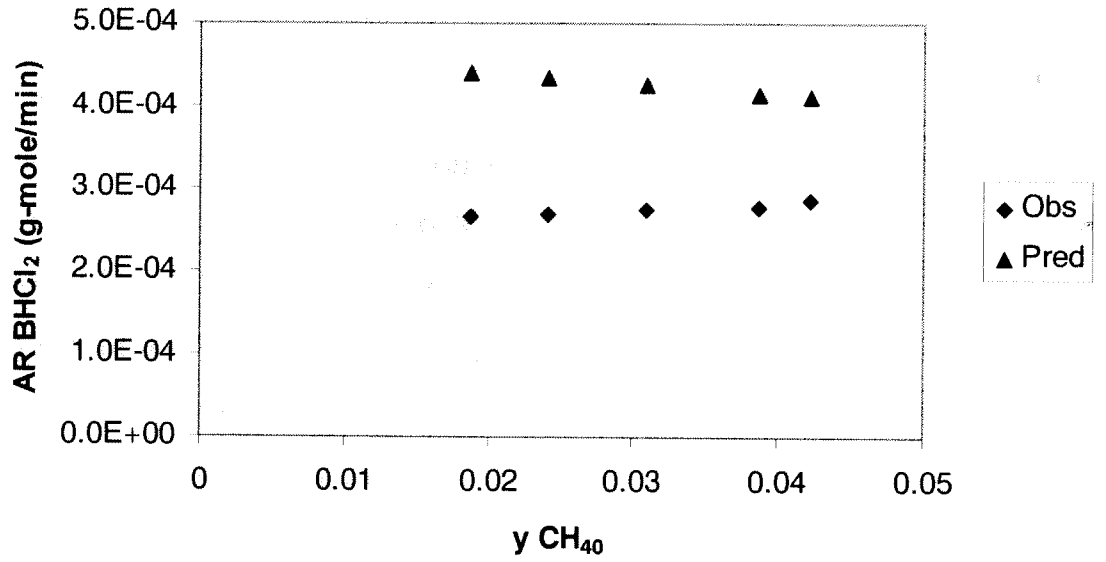
Şekil C.23 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 1 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması ($T=1150^{\circ}\text{C}$, $y_{\text{CH}_40}=0.02$, $y_{\text{BCl}_30}/y_{\text{CH}_40}=1.5-5.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.24 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 1 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması ($T=1150^{\circ}\text{C}$, $y_{\text{BCl}_30}=0.084$, $y_{\text{BCl}_30}/y_{\text{CH}_40}=2-4.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.25 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 1 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması ($T=1150^{\circ}\text{C}$, $y_{\text{CH}_40}=0.02$, $y_{\text{BCl}_30}/y_{\text{CH}_40}= 1.5- 5.5$, Eş zamanlı analiz)

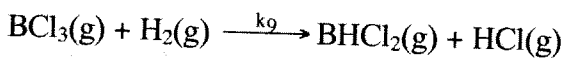
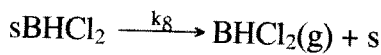
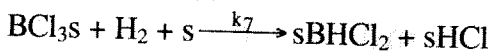
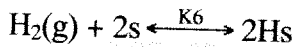
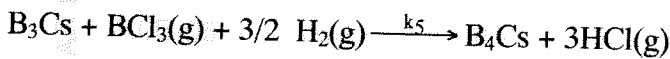
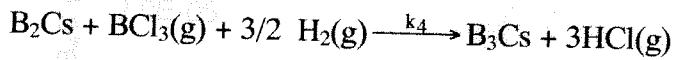
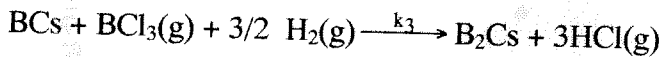
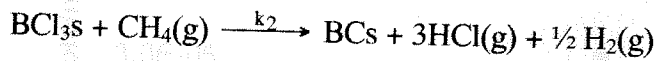
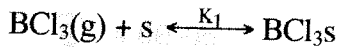


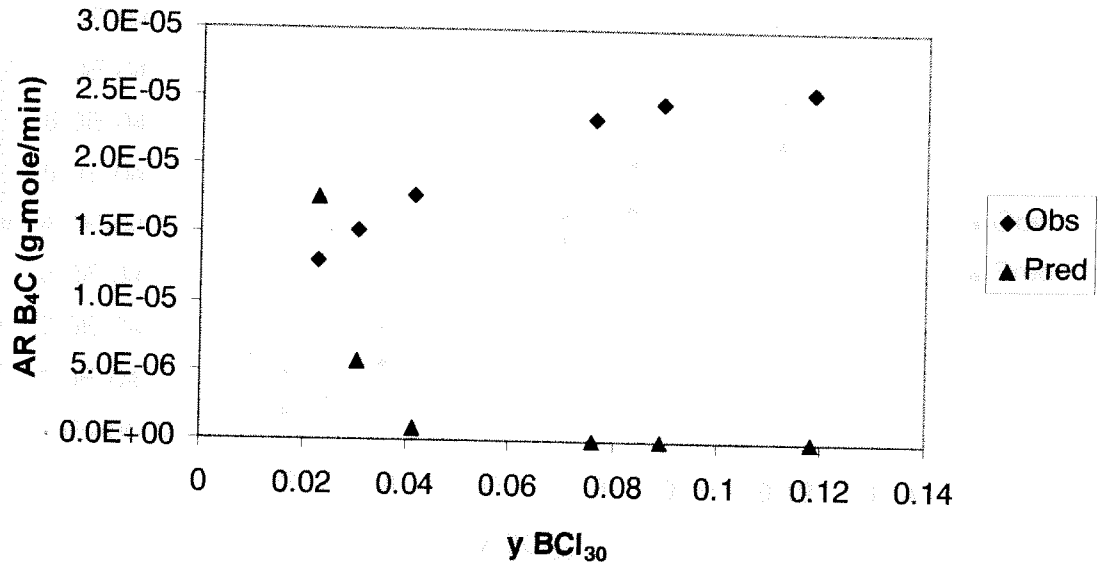
Şekil C.26 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 1 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması ($T= 1150^{\circ}\text{C}$, $y_{\text{BCl}_30}= 0,084$, $y_{\text{BCl}_30}/y_{\text{CH}_40}= 2-4.5$, Eş zamanlı analiz)

Modelden elde edilen denklemlerin, deneysel hız verilerine istatistiksel uygunluk analizi iki denklem için eş zamanlı olarak yapılmıştır. Sonuçlar Şekil C.27, 28, 29 ve 30'da verilmiştir. Bir önceki modelde olduğu gibi bu model de bor karbür oluşum hızını tahmin etmede yetersiz kalmaktadır. Bor karbür oluşum hızı için hesaplanan R^2 katsayıları her iki modelde de tanımsız çıkmıştır (Tablo C.4). Bu model de dikloroborun yüzeydeki oluşum reaksiyonu, yüzeyde tutunmuş bor triklorürün gaz fazındaki hidrojen ile reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Bu durumda model, bir önceki modele göre diklorobor oluşum hızını daha doğru bir biçimde tahmin etmektedir (Şekil C.29 ve C.30).

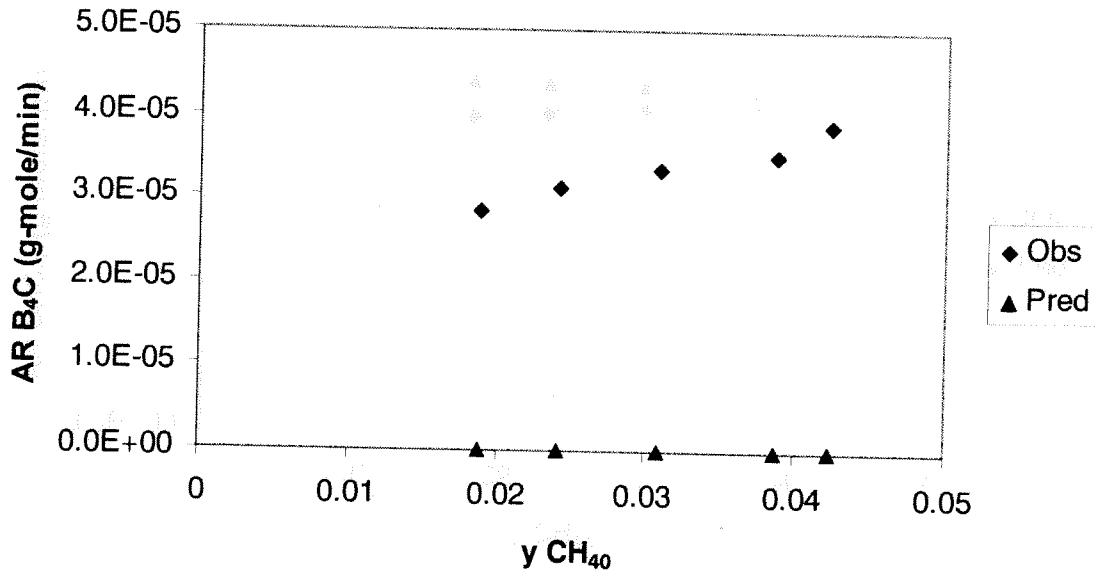
Model 3

Bu modelde yüzeyde tutunmuş bor triklorür, gaz fazındaki metan ile tepkimeye girerek yüzeyde tutunmuş halde BC (BCs) oluşturur. BCs, bor triklorür ve hidrojen ile tersinemez zincirleme reaksiyonlara girerek, yüzeyde bor karbür oluştururlar. Ayrıca, diklorobor gaz fazının yanı sıra yüzey reaksiyonları ile de oluşur. Yüzey reaksiyonları ile diklorobor oluşumu iki adımda gerçekleşir. Birinci adımda tutunmuş haldeki bor triklorür gaz halindeki hidrojen ile tepkimeye girerek yüzeyde diklorobor oluştururlar. Daha sonra yüzeydeki diklorobor yüzeyden ayrılarak gaz fazına salınır. Bu mekanizmada ön görülen reaksiyon adımları şu şekilde sıralanmıştır:

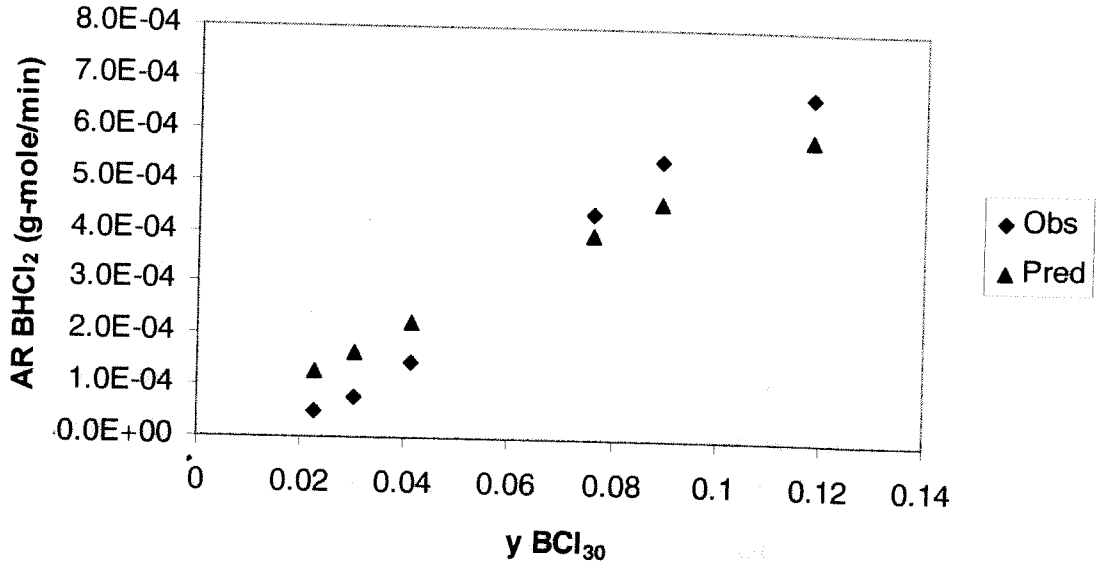




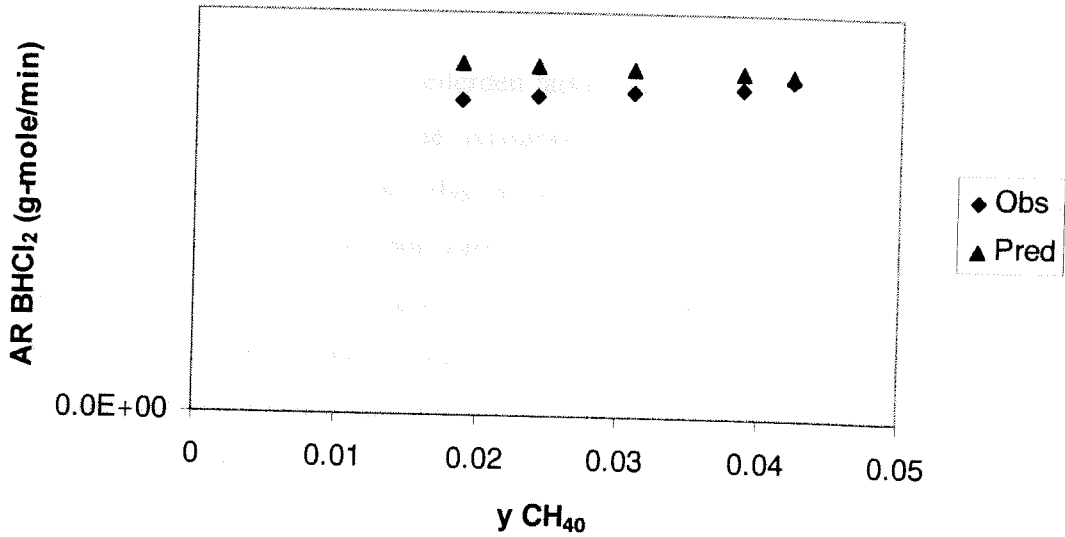
Şekil C.27 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 2 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T=1150°C, $y_{CH_40}=0.02$, $y_{BCl_30}/y_{CH_40}= 1.5- 5.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.28 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 2 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T= 1150°C, $y_{BCl_30}= 0,084$, $y_{BCl_30}/y_{CH_40}= 2-4.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.29 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 2 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması ($T=1150^{\circ}\text{C}$, $y_{\text{CH}_4}=0.02$, $y_{\text{BCl}_3}/y_{\text{CH}_4}=1.5-5.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.30 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 2 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması ($T=1150^{\circ}\text{C}$, $y_{\text{BCl}_3}=0.084$, $y_{\text{BCl}_3}/y_{\text{CH}_4}=2-4.5$, Eş zamanlı analiz)

Bu mekanizma için türetilen hız denklıkları:

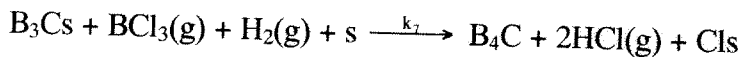
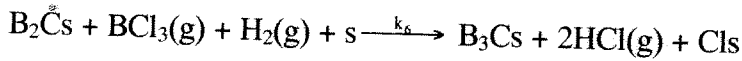
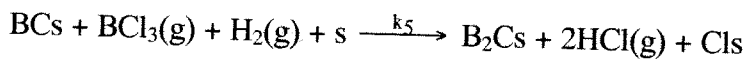
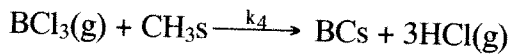
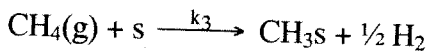
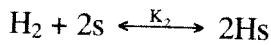
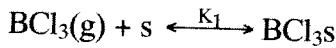
$$R_{B_4C} = \frac{k_2 K_1 P_{CH_4} P_{BCl_3}}{1 + K_1 P_{BCl_3} + (K_6 P_{H_2})^{1/2}}$$

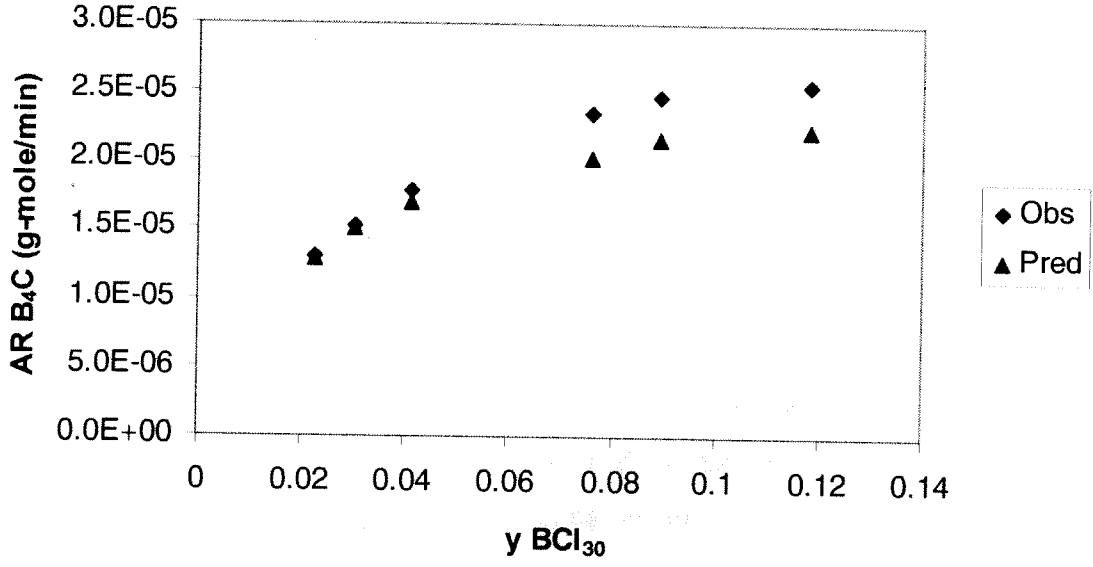
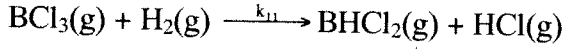
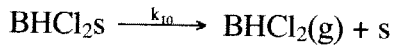
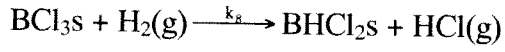
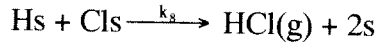
$$R_{BHCl_2} = \frac{k_7 K_1 P_{H_2} P_{BCl_3}}{(1 + K_1 P_{BCl_3} + (K_6 P_{H_2})^{1/2})^2} + k_9 P_{BCl_3} P_{H_2}$$

Yukarıdaki hız denklıklarında, hız parametreleri, deneysel verilerin bu denklemlere uydurulması ile hesaplanmıştır. Hız parametreleri ve iki denklem için hesaplanan istatistiksel R^2 değerleri Tablo C.4 de verilmiştir. Şekil C.31 ve C.32 de reaktör giriş gazlarının bor karbür oluşum hızına etkilerinin deneysel ve modelleme verileri ile karşılaştırılması verilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere, bu model bor karbür oluşum hızını öngörmeye önceki iki modelden daha etkili olsa da istenilen R^2 değerlerine ulaşamamıştır (Tablo C.4). Özellikle yüksek bor triklorür mol oranlarında deneysel hız verileri, model hız verilerinden sapmaktadır. Diklorobor oluşum hızı ise Model 3'den türetilen hız denklemini ile tatminkar düzeyde tahmin edilebilmiştir (Şekil C.33 ve C.34).

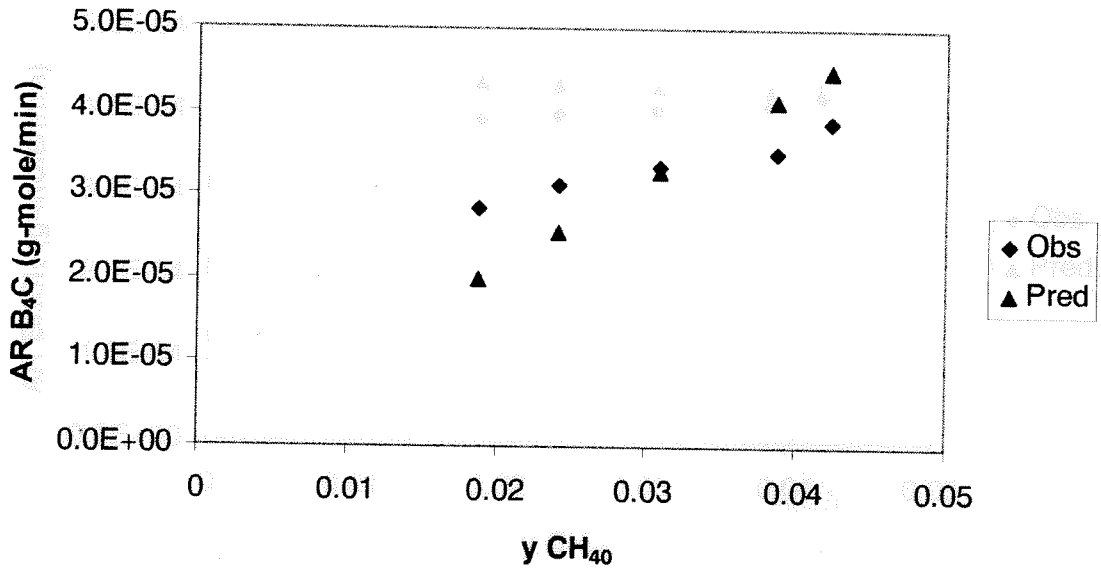
Model 4

Bu model daha önce önerilmiş modellerden farklı olarak, metan gazının yüzeyde tutunumunu öngörmektedir. Metan gazı yüzeyde ayrışarak CH_3s şeklinde yüzeye tutunur. Bu modelde BCs oluşumu, yüzeyde tutunmuş CH_3s 'in gaz fazındaki bor triklorür gazı ile reaksiyonundan oluşturulmuştur. Daha sonraki bor karbür oluşum aşaması, önceki modelde olduğu gibi, yüzeydeki BCs'a zincirleme reaksiyonlar sonucunda üç bor molekülü daha eklenmesi ile gerçekleşmektedir. Diklorobor oluşumu, Model 3 ile aynı adımlardan oluşmaktadır. Bu modele göre öngörülen reaksiyon adımları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

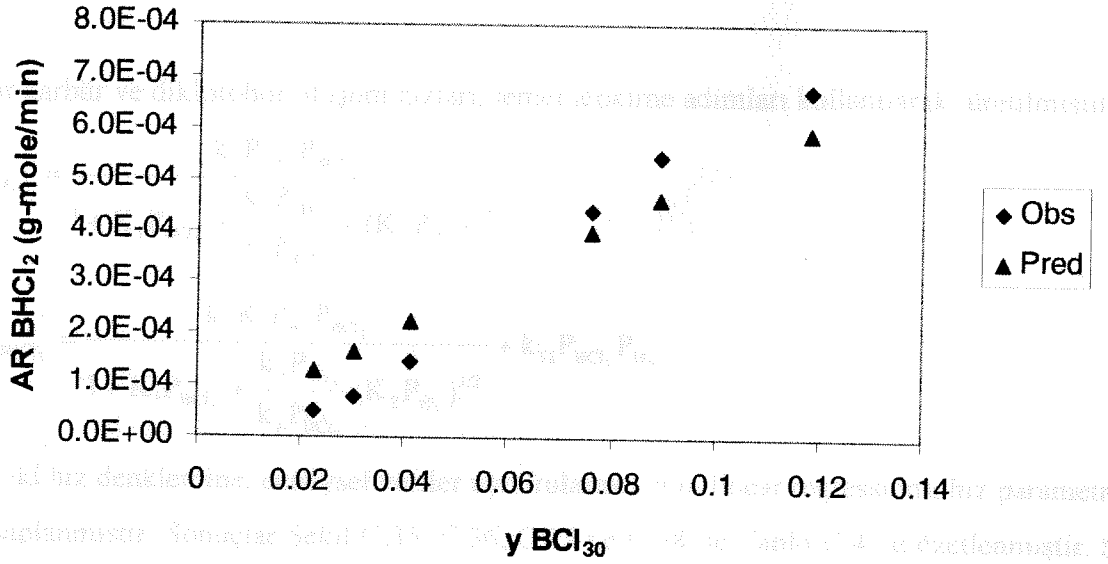




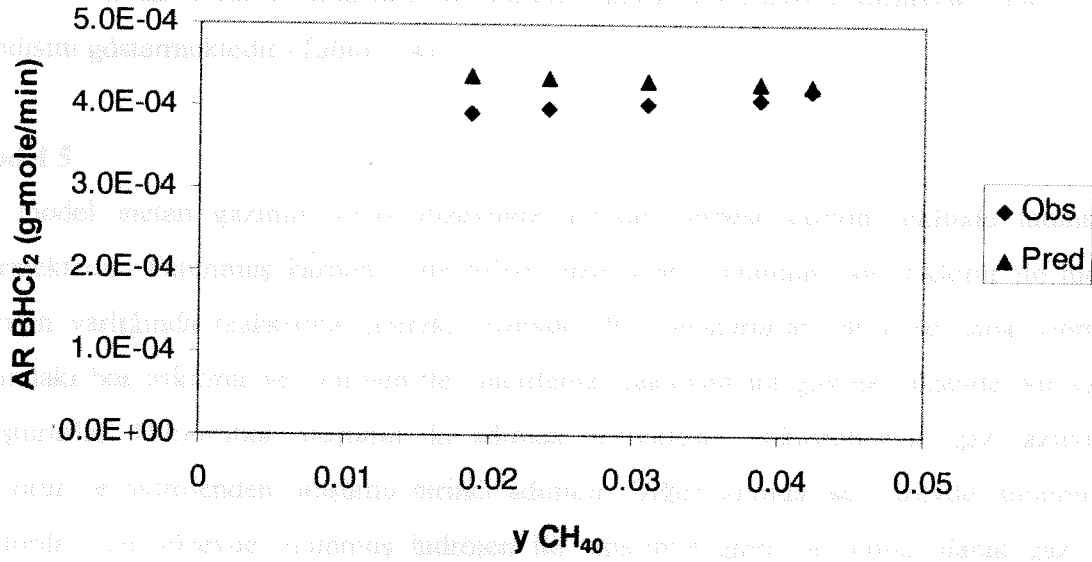
Şekil C.31 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 3 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T=1150°C, $y_{\text{CH}_40}=0.02$, $y_{\text{BCl}_30}/y_{\text{CH}_40}= 1.5- 5.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.32 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 3 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T= 1150°C, $y_{\text{BCl}_30} = 0,084$, $y_{\text{BCl}_30}/y_{\text{CH}_40} = 2-4.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.33 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 3 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T=1150°C, $y_{\text{CH}_40} = 0.02$, $y_{\text{BCl}_30}/y_{\text{CH}_40} = 1.5- 5.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.34 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 3 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T= 1150°C, y_{BCl₃0} = 0,084, y_{BCl₃0}/y_{CH₄0} = 2-4.5, Eş zamanlı analiz)

Bor karbür ve diklorobor oluşum hızları, temel tepkime adımları kullanılarak türetilmiştir:

$$R_{B_4C} = \frac{k_3 P_{CH_4} P_{BCl_3}}{1 + K_1 P_{BCl_3} + \frac{k_3 P_{CH_4}}{k_4 P_{BCl_3}} + (K_2 P_{H_2})^{1/2}}$$

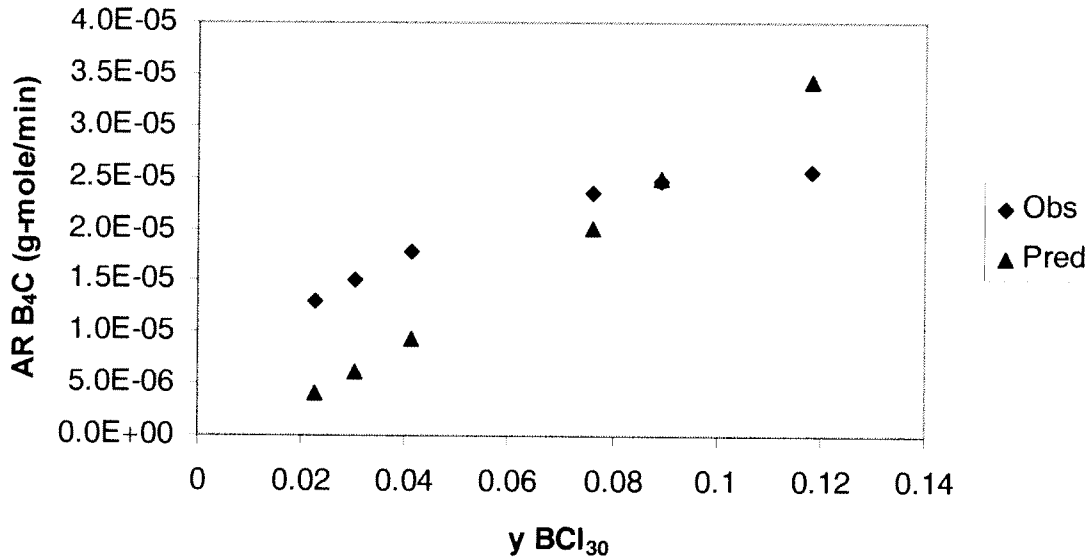
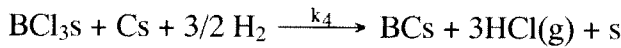
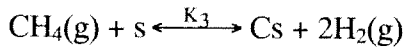
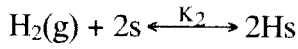
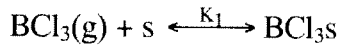
$$R_{BHCl_2} = \frac{k_9 K_1 P_{H_2} P_{BCl_3}}{1 + K_1 P_{BCl_3} + \frac{k_3 P_{CH_4}}{k_4 P_{BCl_3}} + (K_2 P_{H_2})^{1/2}} + k_{11} P_{BCl_3} P_{H_2}$$

Bu iki hız denkleminde, deneysel veriler uydurularak (non-linear regression), hız parametreleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil C.35, C.36, C.37 ve C.38 ile Tablo C.4'de özetlenmiştir. Şekil C.35'te reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşumuna etkisi irdelenmektedir. Model tahminine göre, artan BCl₃ mol oranı ile, bor karbür oluşum hızı doğrusal biçimde artmaktadır. Bu da, deneyler sonucunda elde edilen hız verileri ile uyuşmamaktadır. Aynı şekilde, reaktör girişindeki metan gazının bor karbür oluşumuna etkisinde de model tahminleri yetersiz kalmaktadır (Şekil C.36). Sonuçlar Tablo C.4'de özetlenmiştir. Bu model, diklorobor oluşum hızını öngörmede, daha önce ileri sürülen

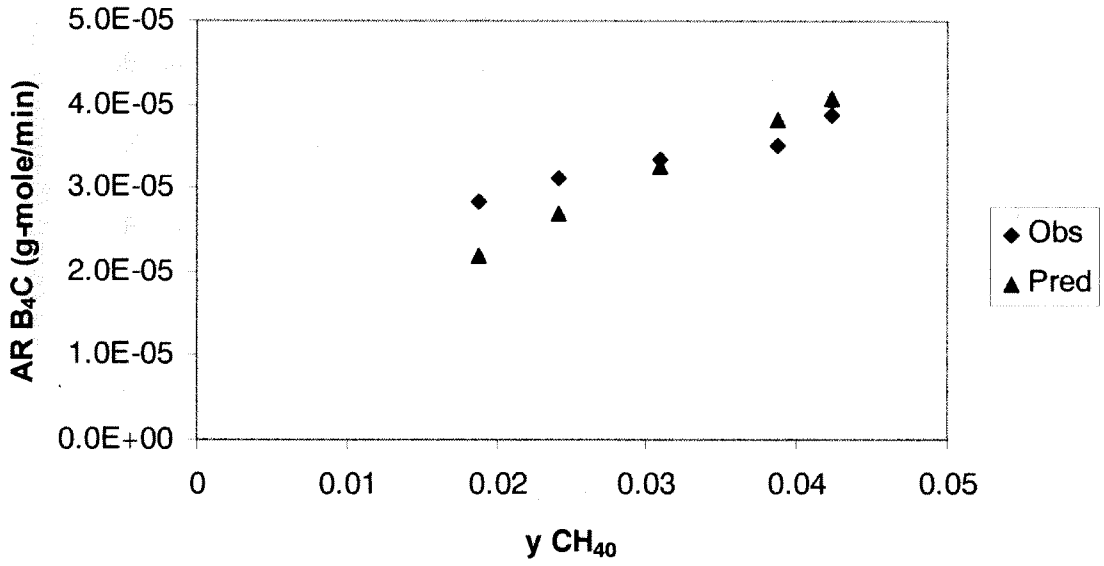
modellerden daha etkili olmuştur. Bu durum yüksek korrelasyon katsayısı ($\sqrt{R^2}$) ile de kendisini göstermektedir (Tablo C.4).

Model 5

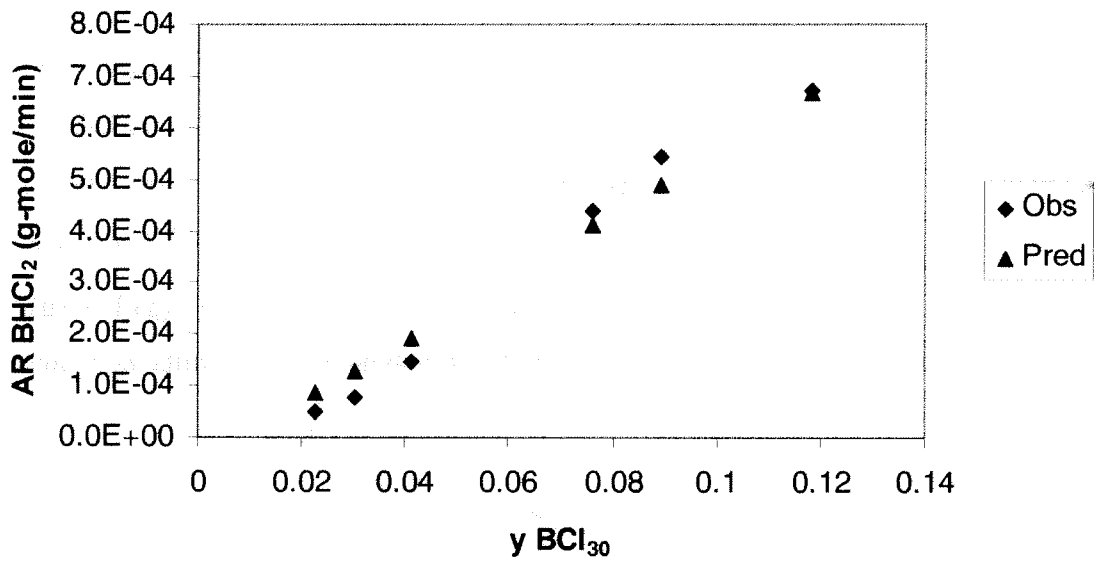
Bu model metan gazının folyo yüzeyinde ayrışıp, serbest karbon şeklinde tutunmasını içermektedir. Tutunmuş karbon, yine folyo yüzeyinde tutunmuş bor triklorür ile hidrojen gazının varlığında reaksiyona girerek, yüzeyde BCs oluştururlar. BCs ise daha sonra, gaz fazındaki bor triklorür ve hidrojen ile zincirleme reaksiyonlara girerek yüzeyde bor karbürü oluştururlar. Diklorobor oluşumu iki adımda gerçekleşir. Diklorobor'un gaz fazında bor triklorür ve hidrojenden oluşumu birinci adımdır. Diğer adımda ise yüzeyde tutunmuş bor triklorür yine yüzeyde tutunmuş hidrojen ile tepkimye girer ve sonuç olarak gaz fazına diklorobor salınır. Bu reaksiyonlarda hidrojen klorür gazı yan ürün olarak açığa çıkar. Bu mekanizmada ön görülen reaksiyon adımları şu şekilde sıralanmıştır:



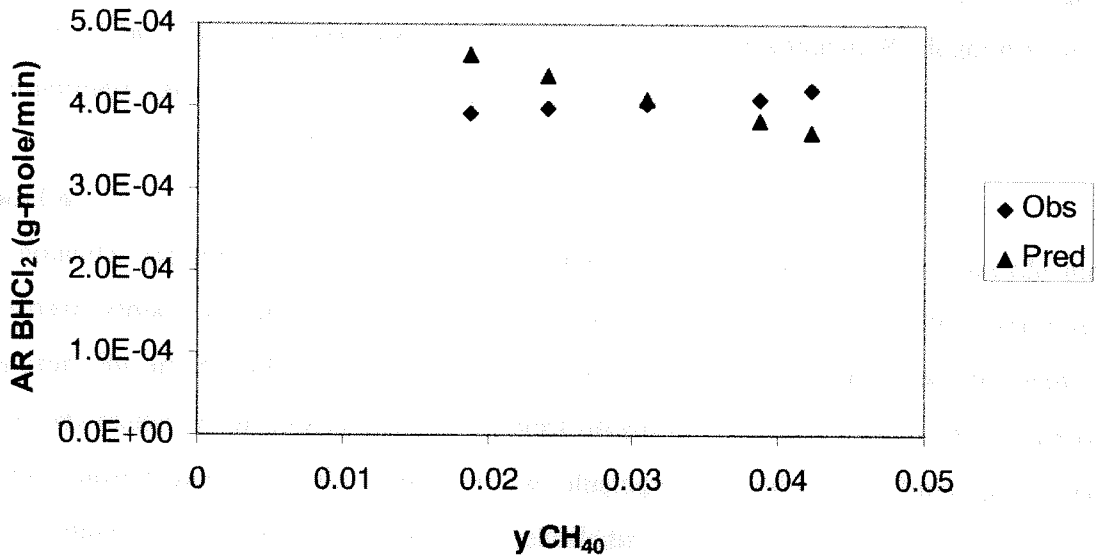
Şekil C.35 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 4 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T=1150°C, $y_{\text{CH}_4,0}=0.02$, $y_{\text{BCl}_3,0}/y_{\text{CH}_4,0}= 1.5- 5.5$, Eş zamanlı analiz)



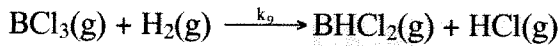
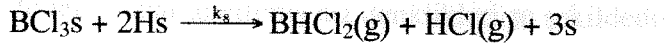
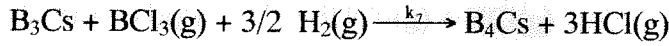
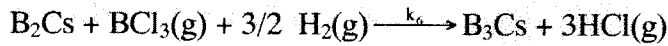
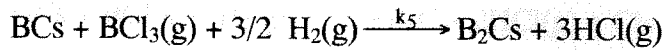
Şekil C.36 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 4 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması ($T=1150^{\circ}\text{C}$, $y_{\text{BCl}_3,0}=0,084$, $y_{\text{BCl}_3,0}/y_{\text{CH}_4,0}=2-4.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.37 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 4 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması ($T=1150^{\circ}\text{C}$, $y_{\text{CH}_4,0}=0.02$, $y_{\text{BCl}_3,0}/y_{\text{CH}_4,0}=1.5-5.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.38 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 4 den tahmin (Pred) edilen hız verileri arasındaki karşılaştırması (T= 1150°C, $y_{\text{BCl}_3,0} = 0,084$, $y_{\text{BCl}_3,0}/y_{\text{CH}_4,0} = 2-4.5$, Eş zamanlı analiz)



Bu reaksiyon adımları kullanılarak elde edilmiş reaksiyon hız denklikleri şu şekildedir:

$$R_{\text{B}_4\text{C}} = \frac{k_4 K_3 K_1 P_{\text{CH}_4} P_{\text{BCl}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} \left(1 + K_1 P_{\text{BCl}_3} + \frac{K_3 P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} + (K_2 P_{\text{H}_2})^{1/2} \right)^2}$$

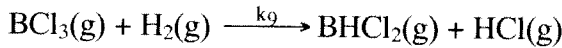
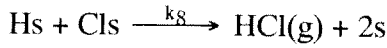
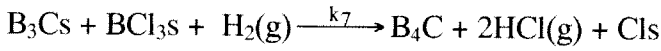
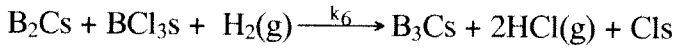
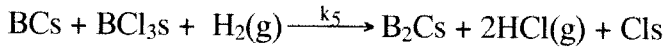
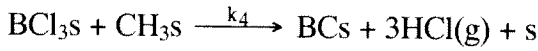
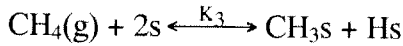
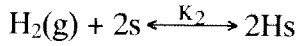
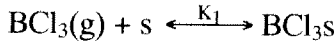
$$R_{\text{BHCl}_2} = \frac{k_8 K_1 K_2 P_{\text{H}_2} P_{\text{BCl}_3}}{\left(1 + K_1 P_{\text{BCl}_3} + \frac{K_3 P_{\text{CH}_4}}{K_2^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}} + (K_2 P_{\text{H}_2})^{1/2} \right)^3} + k_9 P_{\text{BCl}_3} P_{\text{H}_2}$$

Deneysel verilerin, model denkliklerine eş zamanlı olarak uydurulması ile elde edilen sonuçlar, özellikle bor karbür hızını belirlemede zayıf bir uyumluluk göstermiştir (Şekil C.39)

ve C.40). Diklorobor oluşum reaksiyonu için model tahminleri, 0.924 R^2 değeri ile deneysel verilere iyi bir uyum göstermiştir (Şekil C.41 ve C.42). Hesaplanan R^2 değerleri ve model parametreleri Tablo C.4 de özetlenmiştir.

Model 6

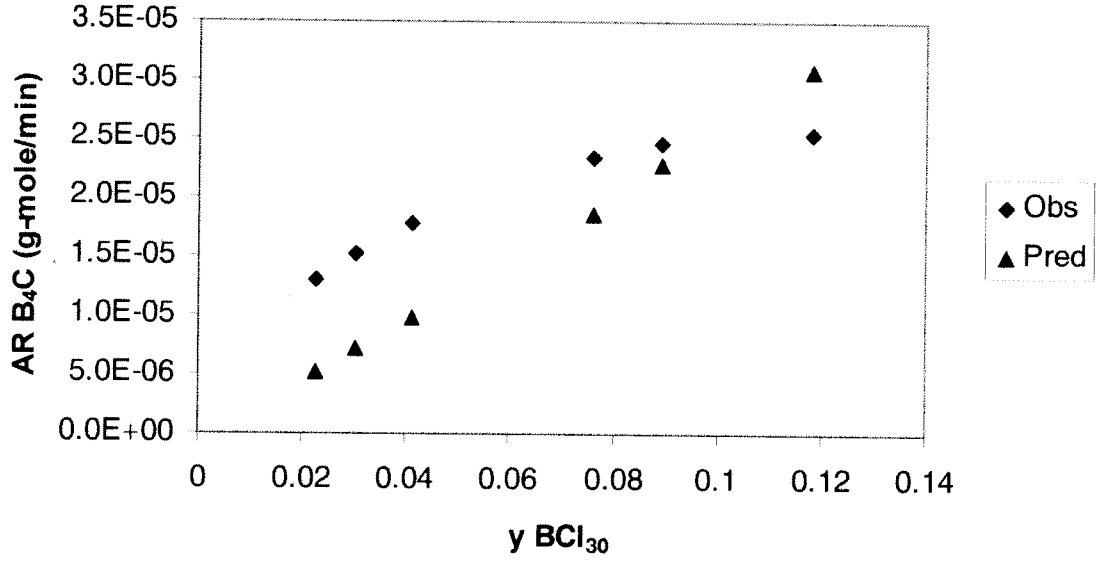
Bu modelde, ayrışmasız olarak yüzeyde tutunmuş olan bor triklorür, yine yüzeyde metanın ayrışması sonucu oluşmuş olan CH_3s ile reaksiyona girerek, yüzeyde BCs ara bileşimini oluşturur. Bu ara bileşik, yüzeyde tutunmuş bor triklorür ve gaz fazındaki hidrojen ile bir kısım seri reaksiyonlar sonucunda bor karbürü oluşturur. Önerilen mekanizmada diklorobor gazının sadece gaz fazındaki reaksiyon ile oluştuğu varsayılmıştır. Buna göre, önerilen mekanizmanın temel reaksiyon adımları şu şekildedir:



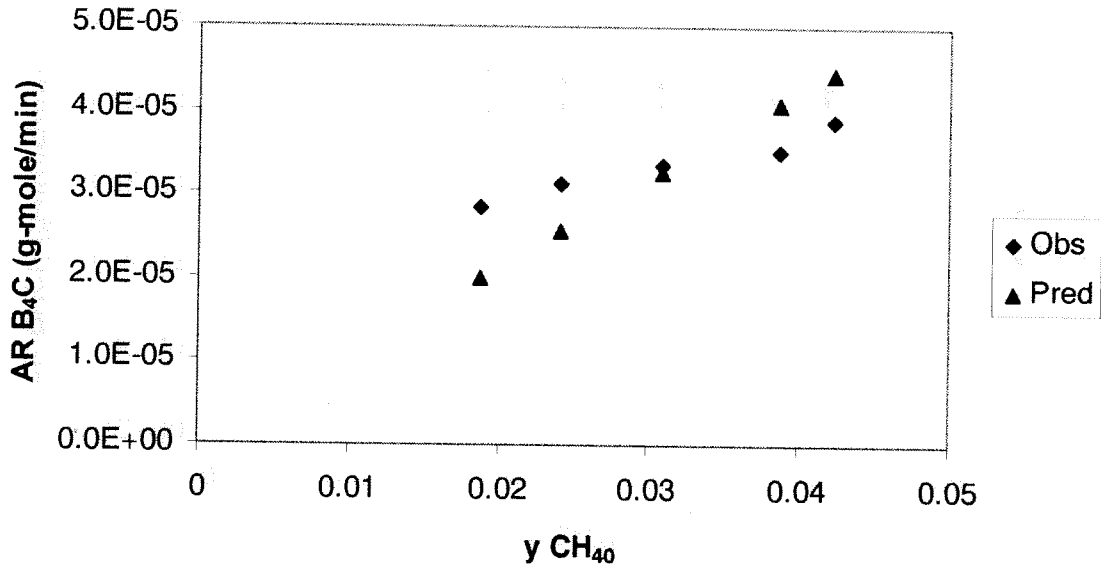
Model 10'dan türetilmiş hız denklileri şu şekildedir;

$$R_{\text{B}_4\text{C}} = \frac{\frac{k_4 K_3 K_1}{K_2^{1/2}} P_{\text{CH}_4} P_{\text{BCl}_3}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} \left(1 + K_1 P_{\text{BCl}_3} + \frac{K_3 P_{\text{CH}_4}}{K_2^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}} + (K_2 P_{\text{H}_2})^{1/2} \right)^2}$$

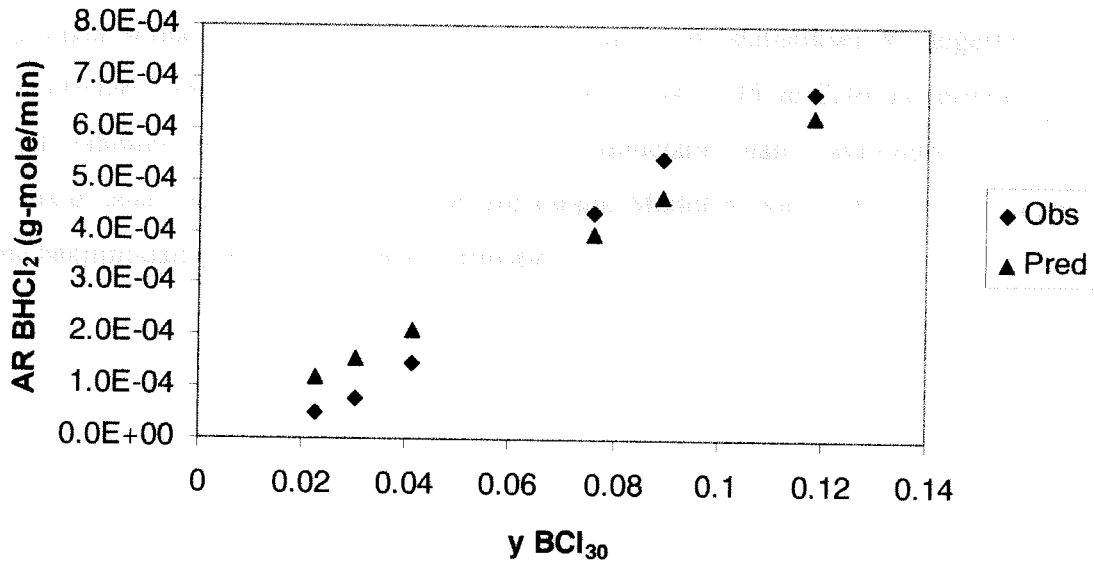
$$R_{\text{BHCl}_2} = k_9 P_{\text{BCl}_3} P_{\text{H}_2}$$



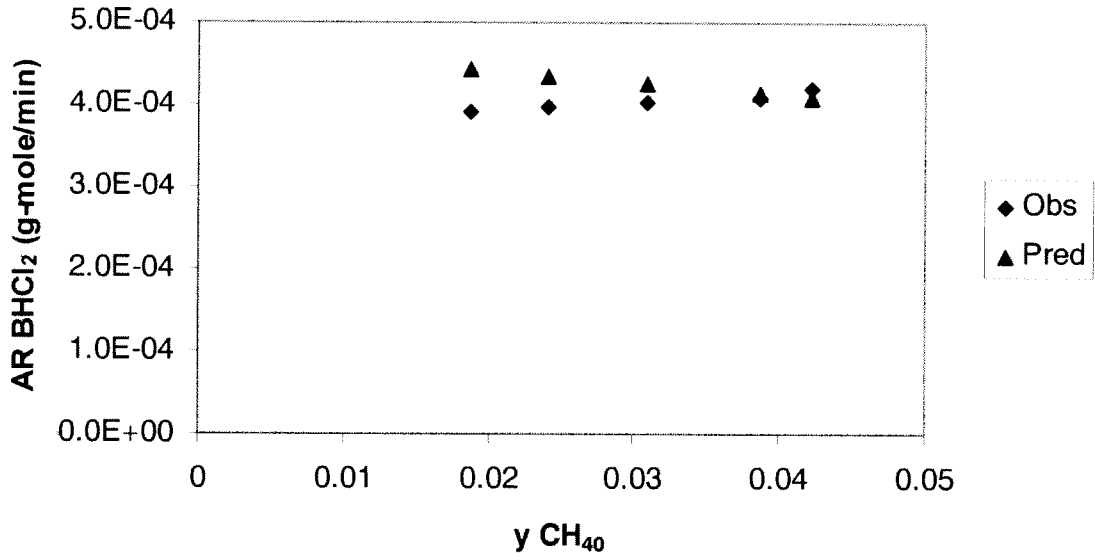
Şekil C.39 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 5 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması ($T=1150^{\circ}\text{C}$, $y_{\text{CH}_4,0}=0.02$, $y_{\text{BCl}_3,0}/y_{\text{CH}_4,0}= 1.5- 5.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.40 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 5 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T= 1150°C, $y_{\text{BCl}_3}=0,084$, $y_{\text{BCl}_3}/y_{\text{CH}_4}=2-4.5$, Eş zamanlı analiz)

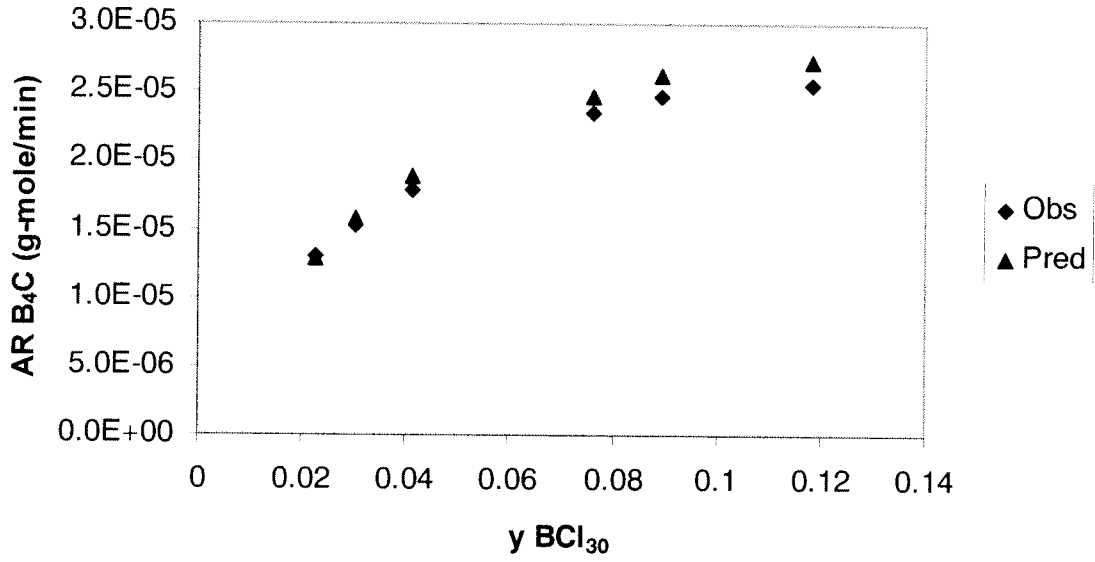


Şekil C.41 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 5 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T=1150°C, $y_{\text{CH}_4}=0.02$, $y_{\text{BCl}_3}/y_{\text{CH}_4}=1.5-5.5$, Eş zamanlı analiz)

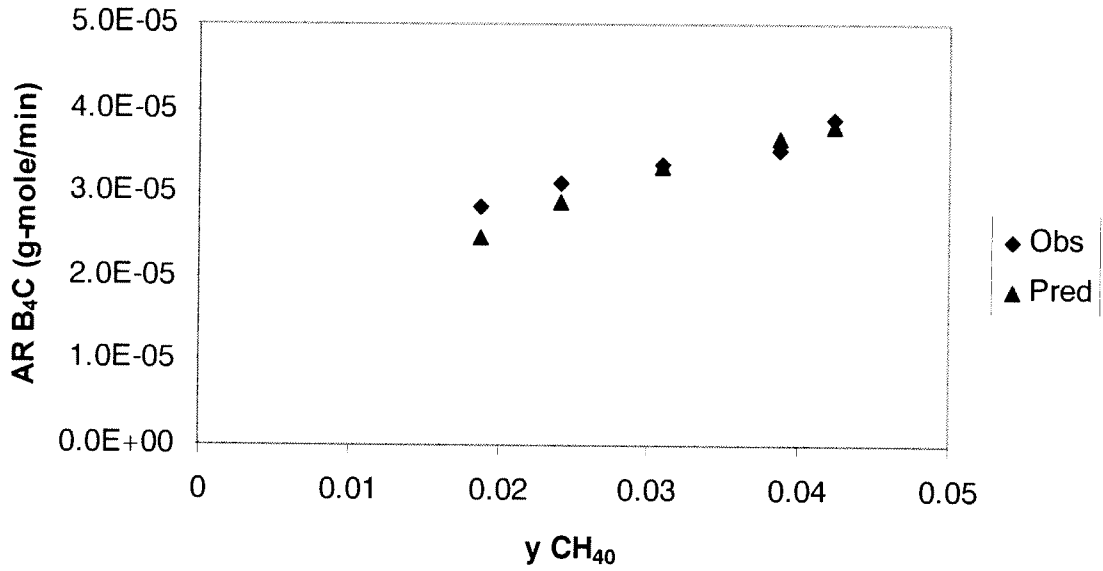


Şekil C.42 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 5 den tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T= 1150°C, $y_{\text{BCl}_3,0} = 0,084$, $y_{\text{BCl}_3,0}/y_{\text{CH}_4,0} = 2-4.5$, Eş zamanlı analiz)

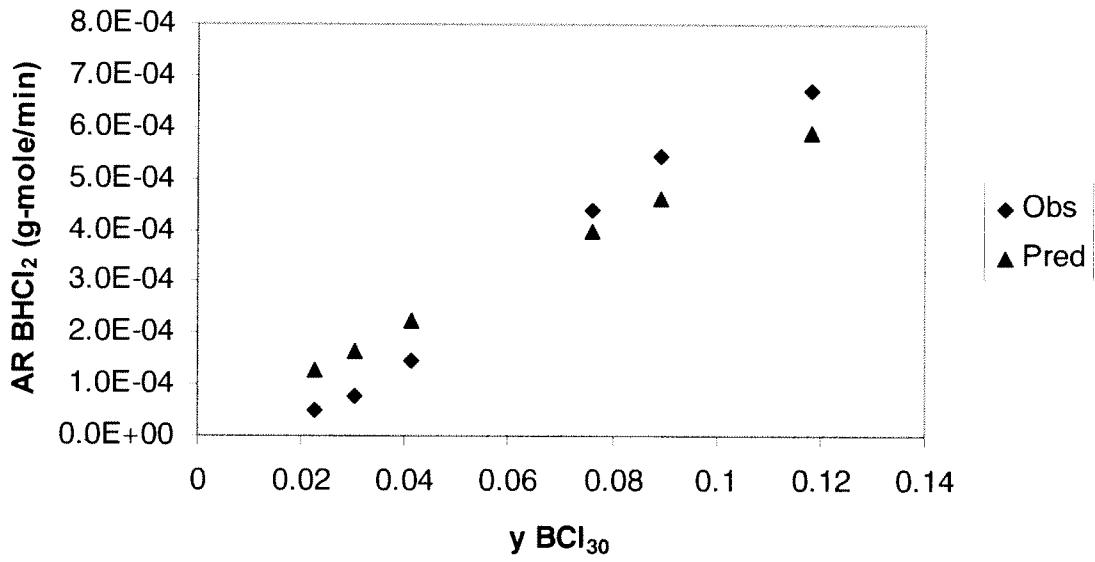
Deneysel hız verilerinin model denkliklerine eş zamanlı uydurulması sonucunda elde edilen veriler, bu modelin bor karbür ve diklorobor oluşum hızlarını öngörmeye iyi ve istenilen doğrulukta sonuç verdiğini göstermektedir. Hesaplanan istatistiksel R^2 değerleri ve model parametreleri Tablo C.4 de verilmiştir. Şekil C.43, C.44, C.45 ve C.46'da verilen grafikler de, model tahminlerinin gözlemlenen deneysel sonuçlara olan yakınlığını göstermektedir. Özellikle daha önce öne sürülen modellere karşın, Model 6, bor karbür oluşum hızını tahmin etme bakımından çok olumlu sonuç vermiştir.



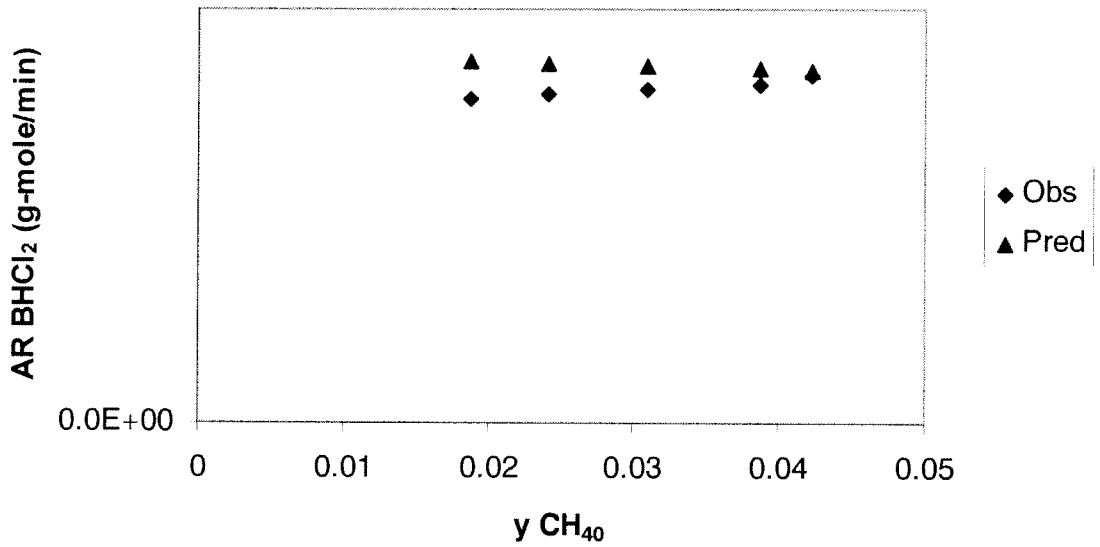
Şekil C.43 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 6 dan tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması ($T=1150^{\circ}\text{C}$, $y_{\text{CH}_4,0}=0.02$, $y_{\text{BCl}_3,0}/y_{\text{CH}_4,0}=1.5-5.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.44 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının bor karbür oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 6 dan tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması ($T=1150^{\circ}\text{C}$, $y_{\text{BCl}_3,0}=0.084$, $y_{\text{BCl}_3,0}/y_{\text{CH}_4,0}=2-4.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.45 Reaktör girişindeki bor triklorür gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 6 dan tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T=1150°C, $y_{CH_40}=0.02$, $y_{BCl_30}/y_{CH_40}= 1.5- 5.5$, Eş zamanlı analiz)



Şekil C.46 Reaktör girişindeki metan gazının mol oranının diklorobor oluşum hızına etkisinin, gözlemlenen (Obs) ve Model 6 dan tahmin edilen (Pred) hız verileri arasındaki karşılaştırması (T= 1150°C, $y_{BCl_30}= 0,084$, $y_{BCl_30}/y_{CH_40}= 2-4.5$, Eş zamanlı analiz)

Tablo C.4 Model Parametreleri ve İstatistiksel R^2 değerleri

1	$k_5 K_1^4 K_3^4$	$k_6 K_1 K_2$ k_7	K_1 K_4 K_2	346.9	$R^2_{B_4C=}$
				69462.9	-----
				2.36e-10	$R^2_{BHCl_2=}$
				7.29e-6	
				202.1	
				55109.4	
2	$k_5 K_1 K_2 K_3 K_4$	$k_8 K_1$ k_6	K_1 K_7	1.3268e-8	$R^2_{B_4C=}$
				0.0058	-----
				9.67e-8	$R^2_{BHCl_2=}$
				20742	
				704951	
3	$k_2 K_1$	$k_7 K_1$ k_9	K_1 K_6	0.0530	$R^2_{B_4C=}$
				1.935e-10	0.6926
				0.0058	$R^2_{BHCl_2=}$
				37.869	
				1.80e-11	
4	k_3	$k_9 K_1$ k_{11}	K_1 k_3/k_4 K_2	2.656	$R^2_{B_4C=}$
				1.167	0.4144
				2.035e-10	$R^2_{BHCl_2=}$
				5.843e-6	
				154.9	
				26670	
5	$k_4 K_1 K_3$	$k_8 K_1 K_2$ k_9	K_1 K_3 K_2	616.3	$R^2_{B_4C=}$
				67919.5	0.3973
				4.29e-10	$R^2_{BHCl_2=}$
				1.087e-5	
				205.5	
				54208	

6	$k_4K_3K_1/K_2^{1/2}$	k_9	K_1	0.0753	$R^2_{B_4C=}$	
				0.0058	0.956	
				$K_3/K_2^{1/2}$	10.178	$R^2_{BHCl_2=}$
				K_2	20.6425	
			1.58e-14			

D. DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada rombohedral yapıda bor karbür, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile tungsten folyo üzerinde üretilmiştir. Kullanılan çift taraflı çarpan-jet reaktör konfigürasyonu, biriktirme işlemi üzerindeki kütle transferi etkisini en aza indirerek, detaylı bir kinetik çalışmayı mümkün kılmıştır. Bu çalışma ile aşağıda yer alan sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Reaktör çıkış gazlarının FTIR ile kimyasal analizi sonucunda, hidroklorik asit ve dikloroborun gaz fazında olduğu gözlemlenmiştir.
2. X ışınları kırılım analizleri sonucunda, üretilen fazın yüksek saflıkta rombohedral yapıda bor karbür olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklığın, ürünlerin kristal yapılarına etkileri XRD ile irdelenmiş, ve 1100°C ve altındaki sıcaklıklarda, tetragonal fazın varlığı kanıtlanmıştır. Sıcaklık artışıyla, elde edilen XRD desenlerinin β -rombohedral bor karbür dışındaki oluşabilecek diğer fazlar ile daha az kirlendiği gözlemlenmiştir. XRD analizleri sonucunda, serbest karbonun ne grafit ne de elmas fazlarında varlığı görülmemiştir.
3. 1150°C'de üretilen bor karbür'ün XPS spektrumunun nicelendirilmesi sonucunda karbon atom oranının yüzde 17,2 olduğu görülmüştür. Bu oran kararlı rombohedral yapıdaki bor karbürün %8 ve 20% arasında olan karbon homojenlik sınırları içerisinde yer almaktadır. XRD ve XPS analizleri, üretilen katı fazın bileşenleri ve kristal yapısının reaktör girişindeki BCl_3/CH_4 molar oranına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu görülmüştür.
4. Reaktöre metan giriş derişiminin artmasıyla bor karbür dönüşümü artmaktadır. Ayrıca bor karbürün seçiciliğinin diklorobor seçiciliğinden düşük olduğu deneysel çalışmalar sonucunda saptanmıştır. Folyo sıcaklığının artışı bor karbür oluşum hızını artırmıştır. Diklorobor oluşum reaksiyonunun dönüşümü ve hızı sıcaklık ile önce artan daha sonra ise azalan bir eğilim göstermiştir. Bu durum reaksiyon mekanizmasının belli bir sıcaklık değerinden sonra değişmiş olabileceğinin göstergesidir.
5. Bütün deneysel hız verileri, Arrhenius tipi bir hız denklemine yerleştirilmiş ve denklemden yer alan bağımlı değişkenler (k_0 , E_a , a ve b), açığa çıkarılmıştır. Analiz

sonucunda, bor karbür oluşum reaksiyonunun frekans faktörü (k_0) ve aktivasyon enerjisi (E_a) sırası ile 0,077 ve 53.3 kJoule/mol olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon hızının bor triklorür derişimine göre derecesi 0,42 olup, metan derişimine göre derecesi 0.65'tir. Bu derecelerin tamsayı olmaması reaksiyon mekanizmasının karmaşık bir yapıda olduğunun göstergesidir.

6. Bu nedenle, bu karmaşık mekanizmayı açığa çıkarmak için, bir çok reaksiyon mekanizması modellenmiş ve bu modellerin deneyler sonucunda gözlenen hız verilerine uyumluluğu istatistiksel olarak test edilmiştir. Sonuçta önerilen modeller arasında deneysel verilere tatminkar düzeyde uyumlu bir mekanizma açığa çıkarılmıştır. Bu modelde, ayrışmasız olarak yüzeyde tutunmuş olan bor triklorür, yine yüzeyde metanın ayrışması sonucu oluşmuş olan CH_3 ile reaksiyona girerek, yüzeyde BCs ara bileşimini oluşturur. Bu ara bileşik, yüzeyde tutunmuş bor triklorür ve gaz fazındaki hidrojen ile bir takım seri reaksiyonlar sonucunda bor karbürü oluşturur. Önerilen mekanizmada diklorobor gazının sadece gaz fazındaki reaksiyon ile oluştuğu var sayılmıştır.
7. Deneysel veriler, modelleme işlemi sonucunda açığa çıkarılan hız denklemi ile Arrhenius tipi hız denklemine eş zamanlı olarak girilerek, bu iki denklemin birbirlerine ve gerçek reaksiyon hızlarına olan tutarlılıkları karşılaştırılmıştır. Bu işlem yapılırken, model hız denkleminde, hidrojen gazının yüzey tutunumu ihmal edilmiş, ayrıca hidrojenin derişimi, deneysel çalışmaların fazla hidrojen ile yapıldığı göz önüne alınarak, 1 olarak kabul edilmiştir (hesaplamalar EK 4' te verilmiştir). Yapılan hesaplamalar sonucunda, her iki denklem ile elde edilen sonuçların birbirlerine önemli ölçüde yakın oldukları görülse de (Şekil E.4), modellemeden elde edilen hız denklemi, deneysel verilere istatistiksel olarak daha yakındır.

E. ÖNERİLER

1. Çalışma süresince bor triklorür gazının akış hızını ayarlamak için kullanılan kütle akış kontrol cihazı, kullanılan gazın paslandırıcı olması ve oda sıcaklığında yoğunlaşması nedeni ile birçok kez bozulmuş ve tamir süreci zaman almıştır. Bu aşamada bu cihazların ısıtıcı bant ile sarılması kısmen işe yarasa da, cihazdaki elektronik devreler bundan etkilenmektedir. Bu sebeple, içten ısıtmalı ve tüm parçaları paslanmaz çelik olan kütle akış kontrol cihazlarını kullanmak daha doğru olur. Fakat, bu tür cihazların, emsallerine göre 3-4 kat daha pahalı olduğu da unutulmamalıdır.

2. Bor triklorür oda sıcaklığında yoğunlaştığı için, tüp içerisindeki çıkış basıncı oda sıcaklığı ile sürekli değişmektedir. Bu çalışmada kullanılan 50 kg lık tüpün basıncını sabit tutmada zorluk çekilmiştir. Bunun için çok daha küçük ebatlarda ki tüpler tercih edilmelidir. Bu tüpler bir ısı ceketini yardımı ile ısıtılıp, sıcaklığı sabit tutulabilir.

KAYNAKLAR

1. Thevenot, F., 'Boron Carbide-A Comprehensive Review', *Journal of the European Ceramic Society*, 6, 205-225, 1990
2. A.O. Sezer, J.I. Brand, 'Chemical vapor deposition of boron carbide', *Materials Science and Engineering*, B79, pp. 191-202, 2001
3. Zenghu Han, Geyang Li, Jiawan Tian, Mingyuan Gu, 'Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films', *Materials Letters*, 57, 899-903, 2002
4. D.R.Tallant, T.L.Aselage, A.N. Campbell, D.Emin, 'Boron carbides: Evidence for molecular level disorder', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 106, pp. 370-373, 1988
5. U.Cansson, J.O.Carlsson, B.Stridh, S.Söderberg, M.Olsson, 'Chemical vapor deposition of boron carbides I: Phase and chemical composition', *Thin Solid Films*, 172, pp. 81-93, 1989
6. Sezgi N.A., 'Kinetics of Boron Fiber Formation', *PhD Thesis, Chemical Engineering Department, Middle East Technical University*, 1996
7. Emin D., 'Structure and Single Phase Regime of Boron Carbides', *Physical Review*, 38, 9, pp. 6041-6055, 1988
8. Pan W.J.; Sun J.; Ling H.; Xu N.; Ying Z.F.; Wu J.D.; Preparation of Thin Films of Carbon-based Compounds, *Applied Surface Science*, 218, 297, 2003

9. Jacobsohn L.G.; Schulze R.K.; Maia da Costa M.E.H.; Nastasi M.; X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of Boron Carbide Films Deposited by Sputtering, *Surface Science*, 572, 418, 2004
10. Lee K.E.; Lee J.Y.; Park M.J.; Kim J.H.; Lee C.B.; Kim C.O.; Preparation of Boron Carbide Thin Films for HDD Protecting Layer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272, 2197, 2004
11. Selected Powder Diffraction Data for Education and Training Search Manual, 1998, *International Centre for Diffraction Data, USA*, Volume 1/
Volume2

EK 1

FTIR Kalibrasyon Metodları

1.a Metan Kalibrasyonu

FTIR kalibrasyon deneylerine başlamadan önce, deney sistemi helyum gazı ile temizlenmiştir. Daha sonra helyum kapatılmış ve hidrojen ile metan gazları 1 bar'da açılmıştır. Hidrojen-metan karışımındaki istenilen metan gazı mol oranı, kütle akış kontrol cihazları kullanılarak, toplam akış hızı 200 ml/dak. olacak şekilde ayarlanmıştır.

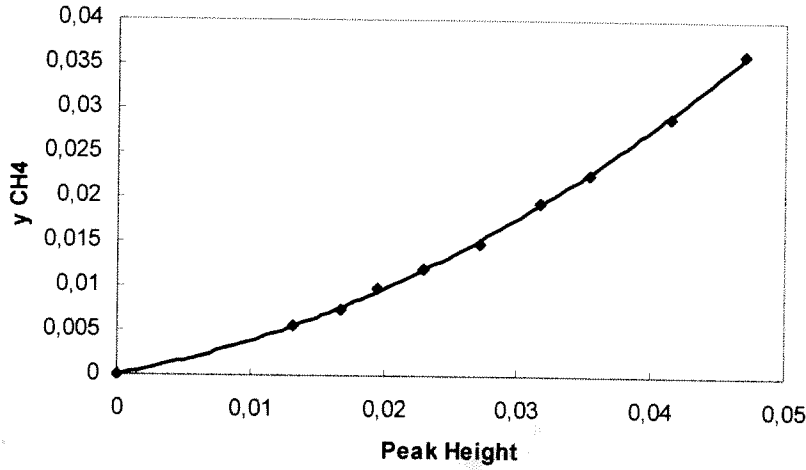
Deney sisteminden geçen gaz karışımının FTIR spektrumları, tepe yükseklik ve alanları eşit oluncaya kadar alınmıştır. Tepe yükseklik ve alanları sabitlendiğinde, yükseklik ve alan değerleri ve bunlara karşılık gelen molar oranı değerleri kaydedilmiştir. Aynı işlem değişik metan molar oranlarında tekrarlanmış olup, FTIR spektrum tepe yüksekliğine karşı metan molar oranı şeklinde çizilen kalibrasyon eğrisi Şekil E.1'de verilmiştir. Tepe yüksekliği ile metan molar oranı arasındaki bağlantı da aşağıdaki gibi formüle edilmiştir.

$$y_{\text{CH}_4} = 10,305H^2 + 0,2794H + 6 \times 10^{-05} \quad (\text{E-1})$$

1.b Bor Triklorür Kalibrasyonu

BCl_3 gazının kalibrasyonu için, deney düzeneğinin FTIR çıkışına bir U-tüp yerleştirilmiştir. BCl_3 gazının erime noktası 1 bar basınç altında yaklaşık 12 °C'dir. BCl_3 gazının bu özelliği, bu gazın kalibrasyon deneylerinde kullanılmıştır. Buradaki amaç, bor triklorür gazını bir U-tüp içerisinde birim zamanda yoğunlaştırarak, sistemden geçen gazın akış hızını ortaya çıkarmaktır. Bunun için içerisine ısı transfer yüzeyini artırmak için cam kırıkları doldurulmuş olan U-tüp, sıvı nitrojen içine daldırılmıştır.

İlk olarak, içinde hidrojen ve bor triklorür olan gaz karışımı orjinal deney düzeneğinden geçirilmiştir. Kalibrasyon deneylerine başlamadan önce iyice kurutulan U-tüp, hassas bir terazide tartıldıktan sonra deney düzeneğine eklenmiştir. Bor triklorürün akış hızı bir iğne vana kullanılarak ayarlanmış olup, bu sırada sistemden geçen gaz karışımının FTIR spektrumları, tepe yükseklikleri ve alanları sabitleninceye kadar sürekli olarak çekilmiştir. İstenilen BCl_3 molar oranı değeri elde edildiği anda, gaz karışımı bir üç yönlü vana kullanılarak U-tüp'e yönlendirilmiş ve zaman tutulmuştur. Belli bir zaman sonra,



Şekil E.1 Metan Gazı İçin FTIR Kalibrasyon Eğrisi (Dalga numarası: 3025-2994 cm⁻¹)

U-tüp'e gönderilen gaz akışı kesilmiş, sistemden çıkarılan U-tüp, yeniden hassas terazide tartılmıştır. U-tüp'te, belirli bir zaman aralığında yoğunlaşan gaz karışımı nedeni ile meydana gelen ağırlık farkı denklem E.2 kullanılarak hesaplanmış olup, bu ağırlık farkından hesaplanan akış hızı, denklem E.3'de verilmiştir.

$$W_{BCl_3} = W_{Utubet=t} - W_{Utubet=0} \quad (E-2)$$

$$y_{BCl_3} = (W_{BCl_3} * 22400) / (M_{BCl_3} * V_T * t) \quad (E-3)$$

t: dak. W_{BCl_3} : gram V_T : cm³/dak.

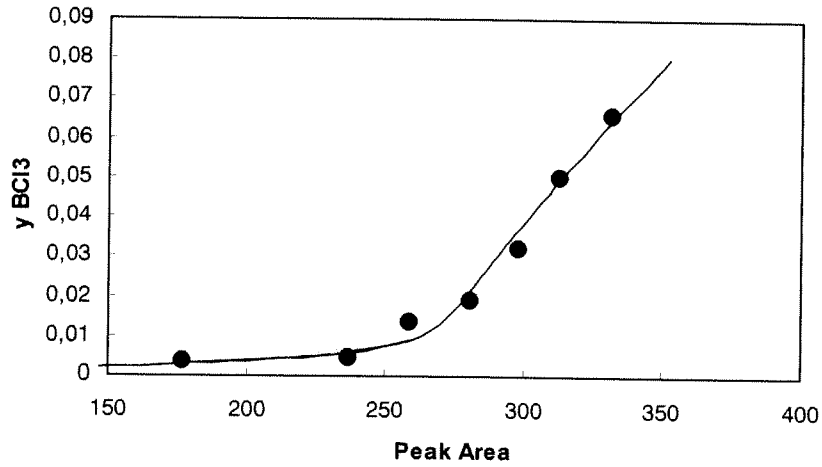
Aynı işlem değişik bor triklorür molar derişimleri için tekrarlanmış olup, deneyler sonucunda çizilen kalibrasyon eğrisi Şekil E.2'de verilmiştir. Bor triklorür gazının molar oranı ile FTIR tepe alanları arasındaki bağıntı aşağıda ki şekilde hesaplanmıştır (Denklem E.4).

$$y_{BCl_3} = \frac{(0,5097 \times 10^{-3} + 0,454 \times 10^{-6} \times A_{BCl_3})}{(1 - 0,5977 \times 10^{-2} \times A_{BCl_3} + 0,9023 \times 10^{-5} \times A_{BCl_3}^2)} \quad (E-4)$$

1.c Hidroklorik Asit Kalibrasyonu

Hidroklorik asit gazının kalibrasyonunda taşıyıcı gaz olarak hidrojen yerine helyum gazı kullanılmıştır. Normal deney düzeneğindeki metan gaz tüpünün yerine, deney düzeneğine yüksek saflıktaki hidroklorik asit gaz tüpü monte edilmiştir. Hidroklorik asit gazının akış hızı bir rotametre aracılığı ile ayarlanmıştır. Kalibrasyon deneylerine başlamadan önce, deney sistemi olası safsızlıkları gidermek için helyum gazı ile temizlenmiştir. Daha sonra

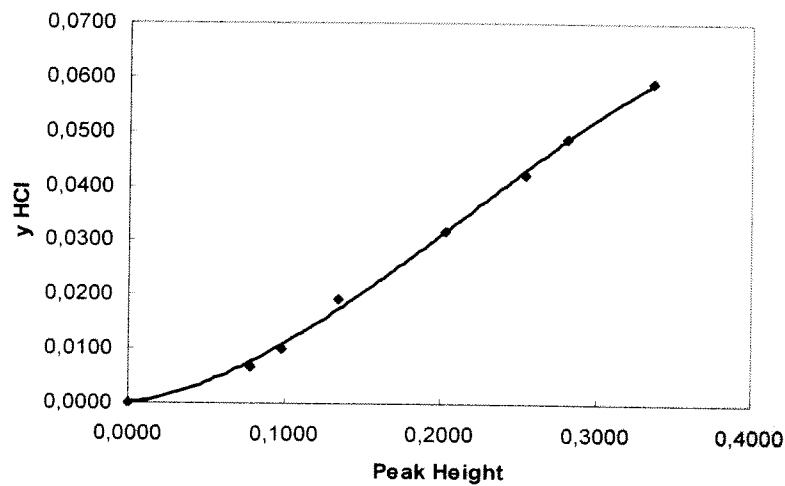
hidroklorik asit ve helyum gazlarının akış hızları, toplam akış hızı 200 ml/dak olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil E-2 BCl₃ gazı için FTIR Kalibrasyon Eğrisi (Dalga numarası:1040-920cm⁻¹)

Sonra, düzenli aralıklarla reaktör çıkış gazlarının FTIR spektrumları alınmış ve karakteristik metan tepelerinin yükseklikleri hesaplanmıştır. En sonunda, değişik hidroklorik asit molar oranlarına karşılık gelen tepe yüksekliklerinin x-y grafiği (Şekil E.3) çizilerek, aralarındaki bağıntı Denklem E.5'deki gibi hesaplanmıştır.

$$y_{\text{HCl}} = -1,2754x_{\text{HCl}}^3 + 0,8281x_{\text{HCl}}^2 + 0,0409x_{\text{HCl}} \quad (\text{E-5})$$



Şekil E-3 HCl gazı için FTIR Kalibrasyon Eğrisi (Dalga numarası:2786-2873 cm⁻¹)

EK 2

X-Işınları Kırılım Verileri

2.1 XRD Analizinde Kullanılan 2- Θ Hesaplamaları

Bu bölümde verilen tablolarda (Tablo E.1-E.9) kullanılan 2-teta (Θ) değerleri, Bragg denkleminde yararlanılarak hesaplanmıştır.

Bragg Denklemi:

$$2.d.\sin\Theta = n.\lambda$$

burada λ : X-Işınının dalgaboyu (1.5405 CuK α radyasyonu için 1.5405)

Θ : Bragg açısı (Kırılım açısının yarısı)

d: Kristal düzlemleri arasındaki mesafe

n: Bir tamsayı (1,2,3,.....n)

sonuç olarak; $2.\Theta = 2.(\sin^{-1}(n.\lambda/2.d))$

X-Işınları kırılım desenlerinden elde edilen en yüksek tepenin yoğunluk değeri referans olarak 100 alınmış olup, diğer tepelerin yoğunlukları, bu tepelerin yüksekliklerinin en yüksek tepenin yüksekliğine oranlanması ile bulunmuştur.

Tablo E.1 Bor Karbür'ün XRD Bilgisi [11]

B ₄ C Bor Karbür Rad. CuK α_1 $\lambda=$ 1,540598		
Int	d Å	2 θ
100	2,377	37,82
64	2,565	34,95
49	3,783	23,50
21	4,033	22,02
14	4,499	19,72
13	1,4605	63,66
12	1,3995	66,79
11	2,803	31,90
11	1,712	53,48
10	1,4423	64,56
9	1,5004	61,78
8	1,3369	70,37
8	1,3128	71,85
7	1,3228	71,23
6	1,2571	75,58
4	2,3	39,13
4	1,8127	50,29
4	1,1887	80,78
3	1,2605	75,34
2	1,6261	56,55
2	1,2820	73,86
1	1,8906	48,09
1	1,5674	58,87
1	1,2112	78,99
1	1,2065	79,35

Tablo E.2 Bor'un XRD Bilgisi [11]

B Bor Rad. CuK α $\lambda=$ 1,541800		
Int	d Å	2 θ
45	4,2500	20,88
100	4,0700	21,82
20	3,5440	25,11
70	2,5450	35,24
10	2,4790	36,21
4	2,1800	41,38
4	2,1320	42,36
55	2,1130	42,76
Lt2	2,0290	44,62
4	1,6660	55,08
8	1,6340	56,25
8	1,6030	57,44
8	1,4820	62,63
15	1,4380	64,78
8	1,4240	65,50
4	1,4030	66,60
8	1,3760	68,09
10	1,3590	69,06
15	1,3460	69,82
12	1,2680	74,82
2	1,2300	77,55
Lt2	1,1990	79,95
4	1,1780	81,67
Lt2	1,1610	83,13
Lt2	1,1250	86,43

Tablo E.3 α -Tungsten Karbür'ün XRD Bilgisi [11]

α -W ₂ C Tungsten Karbür Rad. CuK α ₁ $\lambda=$ 1,540598		
Int	d Å	2 Θ
100	2,2757	39,57
25	2,596	34,52
22	2,3643	38,03
17	1,7478	52,30
14	1,4986	61,86
14	1,3469	69,77
12	1,2657	74,98
10	1,2514	75,98
3	1,1377	85,23
2	1,2975	72,84
2	1,1821	81,33

Tablo E.4 Tungsten Karbür'ün XRD Bilgisi [11]

WC Tungsten Karbür Rad. Cu $\lambda=$ 1,540560		
Int	d Å	2 Θ
100	2,518	35,63
100	1,884	48,27
45	2,84	31,47
30	1,236	77,10
25	1,294	73,06
20	1,454	63,98
20	1,151	84,01
14	1,259	75,44
6	1,42	65,70

Tablo E.5 Tungsten'in XRD Bilgisi [11]

W Tungsten Rad. CuK α ₁ $\lambda=$ 1,540500		
Int	d Å	2 Θ
100	2,238	40,26
23	1,292	73,19
18	0,8459	131,17
15	1,582	58,27
11	1,0008	100,64
8	1,1188	87,02
4	0,9137	114,92
2	0,7912	153,57

Tablo E.6 Karbon'un (Elmas) XRD Bilgisi [11]

C Karbon (Elmas-3C) Rad. CuK α ₁ $\lambda=$ 1,540500		
Int	d Å	2 Θ
100	2,0600	43,92
25	1,2610	75,30
16	1,0754	91,50
8	0,8916	119,53
16	0,8182	140,59

Tablo E.7 Karbon'un (Grafitik)XRD Bilgisi [11]

C Karbon (Grafit-2H) Rad. CuK α $\lambda=$ 1,541800		
Int	d Å	2 Θ
100	3,3600	26,53
10	2,1300	42,44
50	2,0300	44,64
5	1,8000	50,72
80	1,6780	54,70
10	1,5440	59,91
30	1,2320	77,47
50	1,1580	83,47
5	1,1380	85,28

Tablo E.8 Silikon Karbür'ün XRD Bilgisi [11]

SiC Silikon Karbür Rad. CuK α $\lambda=$ 1,541780		
Int	d Å	2 θ
100	2,52	35,63
35	1,5411	60,03
25	1,314	71,84
20	2,18	41,42
5	1,2583	75,56
5	1,0893	90,10

Tablo E.9 Silikon Oksit'in XRD Bilgisi [11]

SiO ₂ Silikon Oksit Rad. CuK α ₁ $\lambda=$ 1,540598		
Int	d Å	2 θ
100	3,342	26,65
22	4,257	20,85
14	1,8179	50,14
9	1,5418	59,95
8	2,457	36,54
8	2,282	39,46
8	1,3718	68,32
7	1,3752	68,13
6	2,127	42,46
6	1,382	67,75
4	2,237	40,28
4	1,9792	45,81
4	1,6719	54,87
3	1,1843	81,15
3	1,1804	81,47
2	1,6591	55,33
2	1,288	73,46
2	1,2558	75,67
2	1,1999	79,88
1	1,8021	50,61
1	1,6082	57,24
1	1,4536	64,00
1	1,4189	65,76
1	1,2285	77,66
1	1,1978	80,05

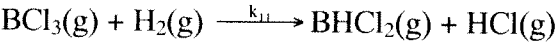
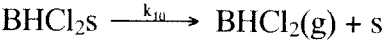
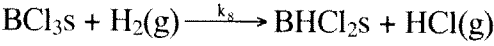
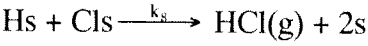
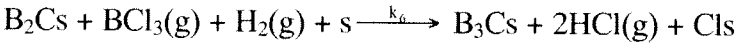
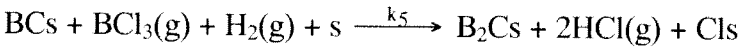
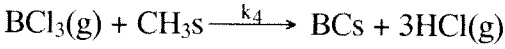
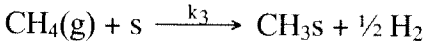
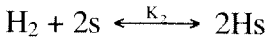
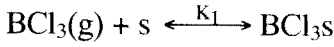
EK 3

MODELLERDEN HIZ DENKLEMLERİNİN ÇIKARILMASI

Bor karbür ve diklorobor oluşum reaksiyonları için bir çok model önerilmiş, ve bu reaksiyonların hızları, önerilen mekanizmalardan çıkarılmıştır. Bu kısımda örnek olarak, Model 4 için yapılan hesaplamalar detaylı bir biçimde verilmiştir.

Model 4

Model 4 için önerilmiş temel reaksiyon adımları:



Hız belirleyici adım olarak bor karbürün oluştuğu reaksiyon seçilmiştir.

Buna göre bor karbür ve dikloroborun oluşum hızları şu şekilde ifade edilebilir;

$$R_{\text{B}_4\text{C}} = k_7 f_{\text{B}_3\text{C}} P_{\text{BCl}_3} P_{\text{H}_2} f_v \quad 1$$

$$R_{\text{BHCl}_2} = k_{10} f_{\text{BHCl}_2\text{s}} + k_{11} P_{\text{BCl}_3} P_{\text{H}_2} \quad 2$$

Bor triklorür, metan ve hidrojenin tutunma yüzdeleri ise;

$$f_{\text{BCl}_3} = K_1 P_{\text{BCl}_3} f_v \quad 3$$

$$f_{\text{CH}_3} = \frac{k_3 P_{\text{CH}_4}}{k_4 P_{\text{BCl}_3}} f_v \quad 4$$

$$f_{\text{H}} = \sqrt{K_2 P_{\text{H}_2}} f_v \quad 5$$

Diklorobor ve hidroklorik asit gibi ürünlerin tutunma terimleri hesaplamalara dahil edilmemiştir. Bu ürünler jet çarpması sırasında folyo yüzeyinden büyük oranda sürüklenerek

yüzeyde tutunmadan reaktör dışarısına taşınmışlardır. Bu denkliklerdeki f_v (yüzeydeki boş alanların dolu alanlara oranı) teriminin hesaplamasında şu yol izlenmiştir. Toplam yüzey alanı olarak 1 baz alınmış ve buna göre;

$$1 = f_v + f_H + f_{\text{BCl}_3} + f_{\text{CH}_3}$$

$$1 = K_1 P_{\text{BCl}_3} f_v + \frac{k_3 P_{\text{CH}_4}}{k_4 P_{\text{BCl}_3}} f_v + \sqrt{K_2 P_{\text{H}_2}} f_v$$

$$\Rightarrow f_v = \frac{1}{1 + K_1 P_{\text{BCl}_3} + \frac{k_3 P_{\text{CH}_4}}{k_4 P_{\text{BCl}_3}} + \sqrt{K_2 P_{\text{H}_2}}}$$

6

Denklem 1 ve 2'de bulunan $f_{\text{B}_3\text{C}}$ ve f_{BHCl_2} terimleri ise ara ürünlere ait olup, hesaplamalarda bu ürünlerin hızları sıfır olarak kabul edilmiştir (karalı hal -steady state- varsayımı). Buna göre;

$$f_{\text{BHCl}_2} = \frac{k_9}{k_{10}} K_1 P_{\text{BCl}_3} f_v P_{\text{H}_2} \quad \text{ve} \quad f_{\text{B}_3\text{C}} = \frac{k_3 P_{\text{CH}_4}}{k_7 P_{\text{H}_2}}$$

Tüm bu tutunma terimleri Denklemler 1 ve 2'de yerine konularak, bor karbür ve dikloroborun oluşum hızları, reaktör giriş gazlarının kısmi basınçları cinsinden hesaplanmıştır;

$$R_{\text{B}_3\text{C}} = \frac{k_3 P_{\text{CH}_4} P_{\text{BCl}_3}}{1 + K_1 P_{\text{BCl}_3} + \frac{k_3 P_{\text{CH}_4}}{k_4 P_{\text{BCl}_3}} + (K_2 P_{\text{H}_2})^{1/2}}$$

$$R_{\text{BHCl}_2} = \frac{k_9 K_1 P_{\text{H}_2} P_{\text{BCl}_3}}{1 + K_1 P_{\text{BCl}_3} + \frac{k_3 P_{\text{CH}_4}}{k_4 P_{\text{BCl}_3}} (K_2 P_{\text{H}_2})^{1/2}} + k_{11} P_{\text{BCl}_3} P_{\text{H}_2}$$

EK 4

Deneyisel Verilerin Modelleme Sonucunda Elde Edilen Hız Denklemi ve Arrhenius Tipi Hız Denklemi ile Karşılaştırılması

Arrhenius tipi hız denklemi;

$$R_{B_4C} = [k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)] [BCl_3]^a [CH_4]^b$$

Analiz sonucunda, bor karbür oluşum reaksiyonunun frekans faktörü (k_0) ve aktivasyon enerjisi (E_a) sırası ile 0,075 ve 55.5 kJoule/mol olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon hızının bor triklorür derişimine göre derecesi 0,35 olup, metanın derişimine göre derecesi 0.64'tür.

Buna göre 1150 °C'de, bor karbür oluşum hızı aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$R_{B_4C} = 8.5 \cdot 10^{-4} [BCl_3]^{0.35} [CH_4]^{0.64} \quad E-4-1$$

Modelleme çalışması sonucunda aşağıdaki denklige ulaşılmıştır.

$$R_{B_4C} = \frac{\frac{k_4 K_3 K_1}{K_2^{1/2}} P_{CH_4} P_{BCl_3}}{P_{H_2}^{1/2} \left(1 + K_1 P_{BCl_3} + \frac{K_3 P_{CH_4}}{K_2^{1/2} P_{H_2}^{1/2}} + (K_2 P_{H_2})^{1/2} \right)^2}$$

Bu denklemde yer alan parametreler Tablo C.4'te verilmiştir. Bu parametreler yukarıdaki denklemde yerine konulduğunda :

$$R_{B_4C} = \frac{0.0753 P_{CH_4} P_{BCl_3}}{P_{H_2}^{1/2} \left(1 + 10.2 P_{BCl_3} + \frac{20.6 P_{CH_4}}{P_{H_2}^{1/2}} + 2.5 \cdot 10^{-28} P_{H_2}^{1/2} \right)^2}$$

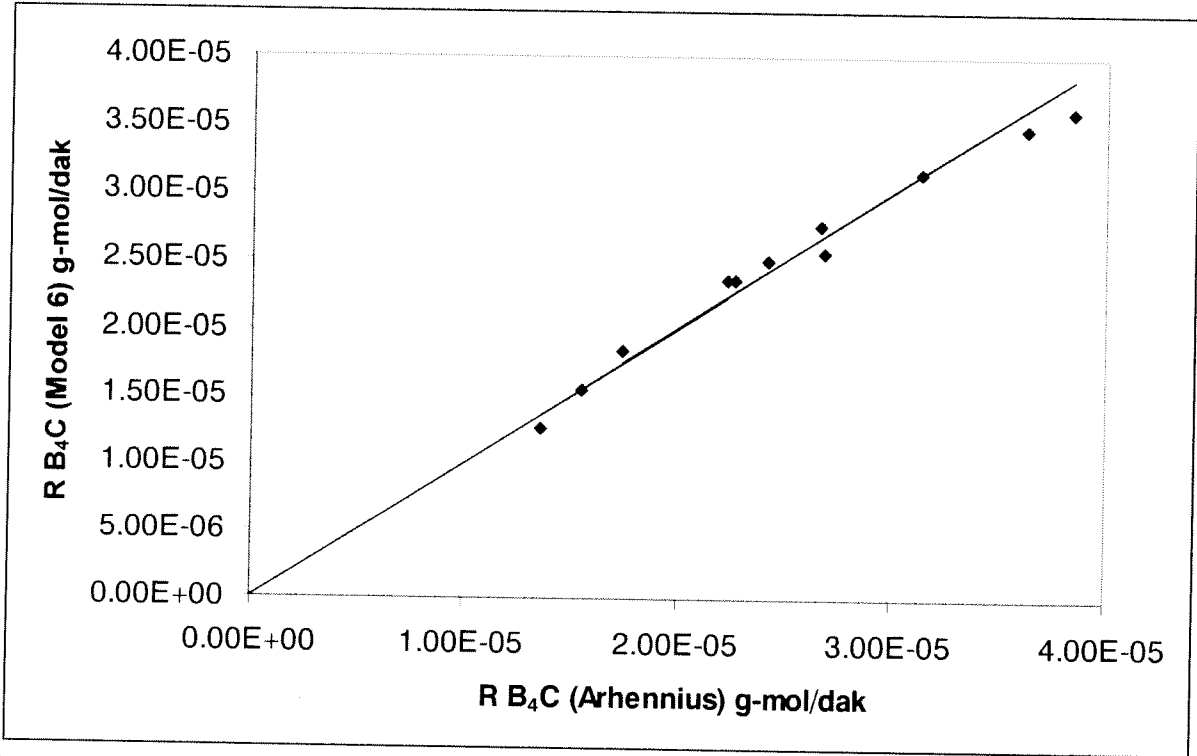
Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi, hidrojenin yüzey tutunum teriminin katsayısı ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Ayrıca hidrojenin reaktöre fazla (excess) beslendiği göz önüne alınırsa, molar oranı 1 olarak kabul edilebilir. Buna göre, modelleme sonucunda elde edilen hız denkleminin sadeleşmiş son hali aşağıdaki şekildedir;

$$R_{B_4C} = \frac{0.0753 P_{CH_4} P_{BCl_3}}{(1 + 10.2 P_{BCl_3} + 20.6 P_{CH_4})^2} \quad E-4-2$$

Deneyisel hız verileri bu iki ayrı yöntem ile hesaplanan hız denklemlerine yerleştirilmiş ve bunlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Tablo E.10'da ve Şekil E.4'te özetlenmiştir.

Tablo E.10 Gerçek reaksiyon hızları ile iki farklı yöntemden elde edilen hız verilerinin karşılaştırılması

Y_{CH_4o}	Y_{BCl_3o}	AR B ₄ C (Gerçek hız)	AR B ₄ C (R ₁) (Arrhenius)	AR B ₄ C (R ₂) (Model 6)	Hız Oranları (R ₁ /R ₂)
0.0195	0.1181	2.55E-05	2.68E-05	2.55E-05	1.05
0.0199	0.0411	1.79E-05	1.74E-05	1.84E-05	0.95
0.0200	0.0894	2.47E-05	2.42E-05	2.49E-05	0.97
0.0198	0.0229	1.31E-05	1.36E-05	1.27E-05	1.07
0.0195	0.0761	2.35E-05	2.23E-05	2.36E-05	0.95
0.0203	0.0302	1.52E-05	1.55E-05	1.55E-05	1.00
0.0188	0.0840	2.83E-05	2.26E-05	2.36E-05	0.96
0.0241	0.0840	3.12E-05	2.67E-05	2.75E-05	0.97
0.0309	0.0840	3.33E-05	3.13E-05	3.14E-05	1.00
0.0387	0.0840	3.50E-05	3.63E-05	3.48E-05	1.04
0.0423	0.0840	3.87E-05	3.84E-05	3.59E-05	1.07



Şekil E.4 Arrhenius denkleminde ve Model 6'dan bulunan hız verilerinin karşılaştırılması

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: MİSAG-217
Proje Başlığı: KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE BOR KARBÜR ÜRETİMİ
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof. Dr. H. Önder Özbelge ve Mustafa Karaman
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü 06531 ANKARA
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Tübitak (esas destek) ve ODTÜ-BAP (yardımcı destek)
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/09/2002 – 01/09/2005
ÖZET Mekanik, ısı, kimyasal ve elektriksel özellikleri ile bor karbür (B_4C) diğer birçok refrakter malzemeden üstün özelliklerde olduğundan endüstride geniş bir uygulama alanı bulmaktadır, gelecekte de yeni kullanım alanları bulacaktır. Bu uygulamaların başlıcaları, nükleer endüstrisinde nötron absorplayicisi olarak, yüksek çarpma direnci (impact resistance) nedeniyle zırh yapmada ve sürtünme direnci nedeniyle metal kaplamalardadır. Bu çalışmada, bor karbür $CH_4-H_2-BCl_3$ gaz karışımı kullanılarak tungsten folyo yüzeyinde KBB yöntemi ile üretilmiştir. Bu süreçteki kütle transfer adımının önemi kullanılan çift taraflı çarpan-jet reaktör konfigürasyonu ile en aza indirilerek, elde edilen deneysel veriler ışığında reaksiyon kinetiği ve biriktirme mekanizması hakkında değerli bilgilere ulaşılmıştır. Birçok reaksiyon mekanizması modellenmiş ve bu modellerin deneyler sonucunda gözlenen hız verilerine uyumluluğu istatistiksel olarak test edilmiştir. Sonuçta önerilen modeller arasında deneysel verilere tatminkar düzeyde uyumlu bir mekanizma açığa çıkarılmıştır. Bu modelde, ayrışmasız olarak yüzeyde tutunmuş olan bor triklorür, yine yüzeyde metanın ayrışması sonucu oluşmuş olan CH_3 ile tepkimeye girerek, yüzeyde BCs ara bileşiğini oluşturur. Bu ara bileşik, yüzeyde tutunmuş bor triklorür ve gaz fazındaki hidrojen ile bir kısım seri reaksiyonlar sonucunda bor karbürü oluşturur. Önerilen mekanizmada diklorobor gazının sadece gaz fazındaki reaksiyon ile oluştuğu var sayılmıştır. Ayrıca, deneysel hız verileri Arrhenius tipi bir hız denklemine uyarlanarak, bor karbür oluşum reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 55.5 kJoule/mol olarak bulunmuştur. Kaplanan ürünlerin faz ve kompozüsyon belirleme işlemlerinde XRD ve XPS metodları kullanılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Kimyasal Buhar Biriktirme, Bor Karbür, Reaksiyon Kinetiği, Mekanizma
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: 1. Ulusal Bor Çalıştayında ' Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Bor Karbür Üretimi' başlıklı makale yayımlanmış olup, 'Kinetic Investigation of Chemical Vapor Deposition of Boron Carbide on Tungsten Substrates' isimli makale de incelenmek için 'Industrial and Engineering Chemistry' isimli uluslararası derginin editörüne gönderilmiştir. Ayrıca Boston'da yapılan '2005 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting' de 'Mechanism of CVD of Boron Carbide from $BCl_3-CH_4-H_2$ Gas Mixture' isimli poster sunulmuş olup ilgili makale de MRS editörlerine gönderilmiştir.
Bilim Dalı: Kimya Mühendisliği Doçentlik Bilim Dalı Kodu: Reaksiyon Mühendisliği