

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**B₄C ÜRETİMİ ESNASINDA MEYDANA GELEN BACA
TOZUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Fuat LALE**

**Tezin Danışmanı
Prof. Dr. Bülent KURT**

**Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**NEVŞEHİR
ARALIK 2020**

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca bana vermiş olduğu katkılarından ve her türlü desteğinden dolayı tez danışman hocam Prof. Dr. Bülent KURT'a, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Cemal ÇARBOĞA'ya , Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinin tüm öğretim üyelerine ve eğitim öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme çok teşekkür ediyorum.



**B₄C ÜRETİMİ ESNASINDA MEYDANA GELEN BACA TOZUNUN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Fuat LALE

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARALIK, 2020

ÖZET

Bu çalışmada, BOROPTİK Mühendislik Ar-Ge İmalat ve Ticaret A.Ş.'nin elektrik ark yöntemi ile bor karbür (B₄C) üretimi yaparken baca gazından tutulan bor esaslı toz partiküllerinin karakterizasyonu ve bu toz partiküllerinden bor karbür üretimi yapılmıştır. Karakterizasyon işleminde titrasyon yöntemi kullanılarak toplam bor oranı tespiti ve karbon analizörü ile de toplam karbon oranı tespit edilmiştir. Yine partikül boyut analizi fabrika bünyesinde mevcut olan lazer difraktometre yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında karakterizasyonu yapılan mikron boyutlu bor esaslı baca tozu partikülleri 1/2, 1/4 ve 1/8 gibi çeşitli oranlarda borik asitle karıştırılarak hammadde hazırlanmış ve bor karbür üretimi gerçekleştirilmiştir. Her karışımdan elde edilen ürün ayrı ayrı fabrika bünyesinde bulunan havalı öğütücü ile öğütülmüş ve toz partikülleri titrasyon yöntemi kullanılarak toplam bor oranı tespiti ve karbon analizörü ile de toplam karbon oranı tespit edilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: B₄C, Baca Tozu, Üretim

Tez danışmanı: Prof. Dr. Bülent KURT

Sayfa adedi: 66

EVALUATION OF THE CHIMNEY DUST DURİNE B₄C PRODUCTION

(M. Sc. Thesis)

Fuat LALE

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DECEMBER, 2020

ABSTRACT

In this study, BOROPTİK Engineering R & D Manufacturing and Trade Inc. In the production of boron carbide (B₄C) by the electric arc method, boron-based dust particles which are kept from flue gas characterization and boron carbide production from these dust particles were made. Total boron ratio was determined by titration method and total carbon ratio was determined by carbon analyzer in characterization process. Again, particle size analysis was performed by using the laser diffractometer method. In the scope of the thesis, micron-sized chimney powder particles were characterized by boron acid in various ratios such as 1/2, 1/4 and 1/8. The product obtained from each mixture was separately milled with air mill and the total boron ratio was determined by using the titration method of the powder particles and the total carbon ratio was determined by the carbon analyzer and the results were discussed.

Keywords: B₄C, Chimney Dust, Production

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Bülent KURT

Page Number: 66

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	x
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Bor Elementi	3
2.2. Bor Elementinin Fiziksel-Kimyasal Özellikleri Ve Atomik Yapısı	4
2.3. Bor Elementinin Dünya Ve Türkiye'deki Rezervleri.....	8
2.3.1. Bor Elementinin Dünya'daki Rezervleri	8
2.3.2. Bor Elementinin Türkiye'deki Rezervleri	10
2.4. Bor Elementinin Kullanım Alanları	12
2.5. Bor Karbür	18
2.6. Bor Karbür'ün Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	19
2.6.1. Sertlik	19
2.6.2. Aşınma Direnci	19
2.6.3. Elektriksel Direnç.....	19
2.6.4. Mekanik Özellikler.....	20
2.6.5. Yoğunluk.....	20
2.6.6. Kimyasal Özellikler.....	21
2.7. B ₄ C Üretim Yöntemleri.....	22
2.7.1. Karbotermal İndirgeme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi	22
2.7.2. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi.....	22
2.7.3. Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi	23
2.7.4. Sol-Jel Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi.....	24

2.7.5. Yardımcı İndirgeme (Co-Reduction) Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi.....	25
2.8. Bor Karbür Kullanım Alanları	25
2.9. Bor Karbür Karakterizasyonu	27
2.10. Yüksek Sıcaklıklarda Borkarbür Sentezi İle İlgili Yapılan Çalışmalar	32
BÖLÜM 3	48
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
3.1. Giriş	48
3.2. Baca Tozu ve Borik Asit Karakterizasyon'u	48
3.2.1. Bor Oranının Tespiti	48
3.2.2. % Karbon Oranının Tespiti	49
3.3. Bor Esaslı Baca Tozundan Borkarbür Üretimi.....	49
3.3.1. Hammadde Hazırlama.....	49
3.3.2. Elektrik Ark Fırını Kullanılarak B ₄ C Üretim Süreci.....	50
3.3.3. Proses sonlandırma ve ürün çıkarma.....	51
3.4. Kırma Öğütme İşlemi	52
3.4.1. Kaba ve ince kırma 0-3 mm	52
3.4.2. Mikronize öğütme işlemi	53
3.5. Mikron Boyutlu B ₄ C Üretimi Sonrası Gerçekleştirilen Karakterizasyon İşlemleri	54
3.5.1. Bor Oranının Tespiti	54
3.5.2. % Karbon Oranının Tespiti	54
3.5.3. XRD Analizi	54
BÖLÜM 4	56
DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	56
4.1. Giriş.....	56
4.2. Baca Tozu ve Borik Asit Karakterizasyonu.....	56
4.3. B ₄ C Karakterizasyon İşlemleri.....	57
4.3.1. Makro boyutta görsel analiz.....	57
4.3.2. B ₄ C Tozlarının % Toplam Bor Ve % Toplam Karbon Analizi	58
4.3.3. B ₄ C Tozlarının XRD Analizi	59
4.4. Genel Değerlendirme ve Sonuç	61
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	66

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Bor ve bazı bileşiklerinin sertlikleri [10]	5
Tablo 2.2. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri [8]	5
Tablo 2.3. Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri [8].....	6
Tablo 2.4. Bor Elementinin Atomik Yapısı [8].....	7
Tablo 2.5. Borun kristal şekilleri ve parametreleri [10].....	7
Tablo 2.6. Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı [11]	10
Tablo 2.7. Mineral bazında rezerv miktarları (2015) [14]	11
Tablo 2.8. 2009 yılı Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı [1]..	11
Tablo 2. 9. Dünya bor tüketiminin sektörel dağılımı [17]	13
Tablo 2.10. Bor karbürün mekanik özellik değerleri [22]	20
Tablo 2.11. Bor karbürün özellikleri [3]	21
Tablo 3.1. Hammadde karışım oranları	50
Tablo 4.1. Bacatozu ve Borikasitin % Toplam Bor ve %Toplam Karbon Oranları	56
Tablo 4.2. B ₄ C Tozlarının % Toplam Bor ve %Toplam Karbon Oranları	58

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. a)Elementel borun görünüşü b) Bor'un kristal yapısı [3].....	6
Şekil 2.2. 2014 Yılında Dünya Bor Üretimini Bölgelere Göre Dağılımı [12].....	9
Şekil 2.3. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı [17].....	13
Şekil 2.4. Bor karbürün yapısı [23].....	18
Şekil 2.5. Bragg Kanunu	28
Şekil 3.1. Titrasyon İşlemi	48
Şekil 3.2. Karbon Analizörü.....	49
Şekil 3.4. E.A.F. Ark Prosesi Ark Başlangıcı Ve Ark Süreci Örnekleri [42,43].....	50
Şekil 3.5. Elektrik Ark Fırını	51
Şekil 3.6. B ₄ C Kütük Soğutma İşlemi.....	51
Şekil 3.7. Nihai ürün B ₄ C Kütüğü.....	52
Şekil 3.9. (Jetmill) Havalı Öğütücü Sistemi.....	53
Şekil 3.7. RIGAKU MINIFLEX 600 model XRD cihazı.....	55
Şekil 4.1. 1 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/2)	57
Şekil 4.2. 2 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/4)	57
Şekil 4.3. 3 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/8)	58
Şekil 4.4. 1 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/2)	59
Şekil 4.5. 2 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/4)	60
Şekil 4.6. 3 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/8)	60

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

°C	: Santigrat derece
K	: Kelvin
ppm	: Milyondabir
gr	: Gram
cm ³	: Santimetreküp
N/mm ²	:Newton/milimetrekaare
GPa	: Gigapascal
ml	: Mililitre
MPa	: Megapaskal
µm	: Mikrometre
B	: Bor
C	:Karbon
B4C	: Bor karbür
SiC	:Silisyum karbür
H3BO3	: Borik asit
B2O3	: Boroksit
BBr3	: Bortribromür
CCl4	: Karbotetraclorid
Na	:Sodyum
Cu	:Bakır
Al	:Alüminyum
NaOH	: Sodyum hidroksit
HCl	:Hidroklorik asit

KISALTMALAR

XRD	: X- ışınları difraksiyon analizi
SEM	:Scaning Electron Microscope
EDS	:Enerji Dağılım Spektrometresi
TEM	:Transmission Electron Microscope
FT-IR	:Fourier Dönüşüm Kızılötesi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Toplumların kalkınması, yer altı zenginlikleri ve bu zenginlikleri kullanım oranına ve bu zenginlikleri kullanarak ürettikleri ürün çeşitliliğine bağlı olarak doğrusallık göstermektedir. Dolayısıyla ülkemiz için önem arz eden zenginlik olan bor madenlerinden azami derecede yararlanmak son derece önemlidir [1]. Bazen ülkeler, sahip oldukları doğal zenginliklerinden dolayı potansiyel olarak avantajlı durumdadırlar [2]. Bu açıdan Bor elementi ülkemizde çok kıymetli ve farklı bir konumda bulunmaktadır [3]. Dünyanın en önde gelen bor imalatçıları olarak; Eti Maden İşletmeleri (Türkiye) ile Rio Tinto (ABD) firmalarıdır. Bu firmalar, dünya sektörünün imalatının %70 civarını karşılamaktadır [4].

Bu elementin değerli bileşiklerinden biri olan bor karbür (B_4C), elmas ve kübik bor nitrürden hemen sonra gelen en sert bileşimdir. B_4C , sahip olduğu 9.36 Mohs sertliği, 2350 °C ergime sıcaklığı ve 2.51 g/cm³ yoğunluğuyla nötron absorblama, yarı iletken teknolojisi, düşük ısıl iletkenlik, yüksek aşındırma kabiliyeti, asit ve alkalilerle reaksiyona girmeme gibi birçok üstün özelliğe sahiptir [5]. B_4C üretim yöntemleri olarak öne çıkanlar elektrik ark, sol jel, kimyasal buhar biriktirme, karbotermal indirgeme, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) ve mekanik alaşımlama yöntemleri verilebilir. Bu yöntemlerin avantajları olduğu gibi ayrıca dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlardan en önemlisi ise yüksek enerji gereksinimidir [1]. Ayrıca, B_4C 'nin kırılmalara gösterdiği dayanımı, kimyasal bağlarından dolayı sinterlenmesindeki zorluklar üretimde dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır [6].

Yapılan TEZ çalışmasının konusu olan Bor Karbür imalatı sırasında oluşan tozların incelenmesi, ticari üretim için çok önemli bir husustur. Çünkü B_4C 'nin ticari olarak üretimi genellikle elektrik ark fırınlarında yapılmakta ve bu üretim esnasında göz ardı edilemeyecek miktarlarda baca tozu elde edilmektedir. Metalurjik üretimlerde maliyetin büyük bir kısmını hammadde ve kullanılan enerji oluşturduğunu göz önüne alırsak bu tozun değerlendirilmesi gerek hammadde gerekse enerji tasarrufu açısından çok önemli olduğunu görürüz.

Bu amaçla BOROPTİK Mühendislik Ar-Ge İmalat ve Ticaret A.Ş.'nin elektrik ark yöntemi ile bor karbür (B_4C) üretimi esnasında baca gazından tutulan bor esaslı toz partiküllerinin karakterizasyonu ve bu toz partiküllerinden bor karbür üretimi yapılmıştır. Karakterizasyon işleminde titrasyon yöntemi kullanılarak toplam bor oranı tespiti ve karbon analizörü ile de toplam karbon oranı tespit edilmiştir. Yine partikül boyut analizi fabrika bünyesinde mevcut olan lazer difraktometre yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında karakterizasyonu yapılan mikron boyutlu bor esaslı baca tozu partikülleri 1/2, 1/4 ve 1/8 gibi çeşitli oranlarda borik asitle karıştırılarak hammadde hazırlanmış ve bor karbür üretimi gerçekleştirilmiştir. Her karışımdan elde edilen ürün ayrı ayrı fabrika bünyesinde bulunan havalı öğütücü ile öğütülmüş ve toz partikülleri titrasyon yöntemi kullanılarak toplam bor oranı tespiti ve karbon analizörü ile de toplam karbon oranı tespit edilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Bor Elementi

Bor ve türevleri dünyada uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tarihçesine baktığımızda, Bor tuzlarının 4 bin sene öncesinde ilk defa Tibet'te kullanıldığı, Babillerde kıymetli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarda mumyalama işleminde, Yunan ve Romalılar da ise yere serpilerek arena temizliği için kullanıldığı belirlenmiştir. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. Modern Bor Endüstrisi, 13. yy' da Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani yerleşkesinde sıcak sularında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. 1830 yılında ise İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. Türkiye'de bu durum 1861 senesinde Maadin Nizannamesin'e dayanarak 1865 senesinde işletme organizasyonu Fransa'da bulunan bir firmaya yirmi yıl sözleşme imzalanarak başlatılmıştır. Borun saf elementi ilk defa, 1808 yılında Fransız kimyacı J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyacı H. Davy tarafından elde edilmiştir. Bor, dünyada yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmamakla birlikte doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali var olduğu bilinmektedir [7].

Borun kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla veya bazen şiddetli olarak reaksiyona uğrarken kristalin bor kolay reaksiyon vermez [8]. Kimyasal olarak bir ametal olan Kristal Bor, olağan sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte olup, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda Borik Asit'e dönüşebilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile tepkime oluşturarak Bor Oksit(B_2O_3), aynı ortamlarda Nitrojen ile Bor Nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile Titanyum Diborit (TiB_2) ve Magnezyum Borit (Mg_3B_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir [2]. Bor, periyodik cetvelde simgesi B olup, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ile ametal arası yarı iletken özelliği olan bir elementtir. Periyodik tabloda 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron dizilimi ise $1s^2 2s^2 2p^1$,dir [8].

Bor, gruptaki diğer elementlerden çok daha küçük bir atomdur. Bundan dolayı ametal bor ve metal özellikteki diğer grup elemanları arasında belirli farklılıklara neden olmaktadır. Bor'un komplike ve essiz yapısı sayesinde atomlarındaki elektron noksanlığından kaynaklanmaktadır. Bor, oksijene olan büyük ilgisinden dolayı tabiatta arı halde bulunmamaktadır. Borun sabit olmayan saf haline ek olarak 4 allotropu bulunmaktadır ve bundan dolayı maddesel halini (katı, sıvı, gaz) bozmadan değişik yapılara geçiş yapabilir. Bu durumun görüldüğü başka bir örnek ise 2 allotropu bulunan karbon'dur (elmas, grafit).

Bu durum yalnızca kristallerin çok küçük olması ve yuvarlanan bilyeler gibi yüzeyi çizmeden çalışmasıyla gerçekleşebilmektedir [9].

2.2. Bor Elementinin Fiziksel-Kimyasal Özellikleri Ve Atomik Yapısı

Tabiatta genelde beyaz ve beyaza yakın renkte bulunana bor bileşikleri insanlık tarihinin en eski teknolojilerinden günümüze kadar kullanılmıştır. Günümüzde kullanım alanları çok daha fazla gelişmekte olup özellikle 400'den fazla endüstriyel alanlarda uygulama alanı ve 230 çeşit bor mineralin varlığı bilinmektedir. C ve Si elementlerine en yakın özellik gösteren elementin olarak da bilinmektedir [10].

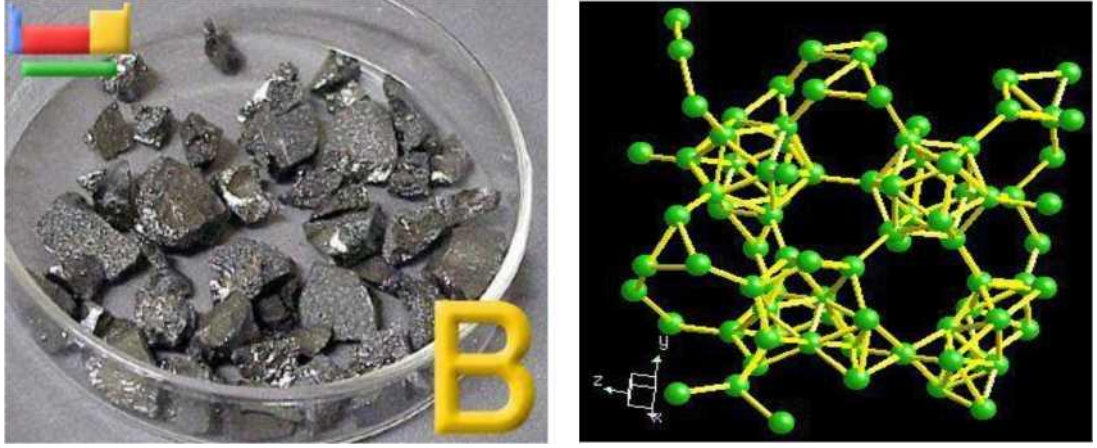
Bor elementinin izotopları ^8B , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}B , ^{13}B , tür. Bu izotopların en kararlıları ise ^{10}B ve ^{11}B ,dir. Bu izotopların doğada var olma oranları sırasıyla % 19.1-20.3 ve %79.7-80.9'dir. ^{10}B izotopunun, termal nötron tutucu özelliği çok yüksektir. Bu sebeple nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir. Ülkemizde ^{10}B izotop oranı yüksek olan bor cevheri yatakları bulunmaktadır. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, bor bileşiklerinin birçok endüstride kullanılmasında olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi özellikler gösterir, fakat onlardan farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görüntü ve optik özelliklerinden dolayı elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar da serttir [8].

Tablo 2.1. Bor ve bazı bileşiklerinin sertlikleri [10]

Malzeme	Mohs Sertliği
Bor	9,3
Bor Karbür	9,32
Bor Nitrür	9,34
Elmas (Standart)	10

Tablo 2.2. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri [8]

FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	
Atomik Kütle	10.811
Kaynama Noktası	4275 K - 4002°C - 7236°F
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/cm/°C (0°C)
Yoğunluk	2.34 g/cc @ 300K
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa
Sertlik	Mohs: 9.3
Ergime Noktası	2573 K - 2300°C - 4172°F



Şekil 2.1. a)Elementel borun görünüşü b) Bor'un kristal yapısı [3]

Tablo 2.3. Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri [8]

KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344 g/amp-hr
Elektronegativite (Pauling)	2.04
Füzyon Isısı	50.2 kJ/mol
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8.298 İkinci: 25.154 Üçüncü: 37.93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190

Tablo 2.4. Bor Elementinin Atomik Yapısı [8]

ATOMİK ÖZELLİKLERİ	
Atomik Çapı	1.17 Å
Atomik Hacmi	4.6 cm ³ /mol
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹
İyonik Çapı	0.23 Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton sayısı	5
Valans Elektronları	2s ² p ¹

Tablo 2.5. Borun kristal şekilleri ve parametreleri [10]

Kristal Şekli	Kafes Parametresi (°A)	
	a = b	c
Tetragonal	8,13	8,57
Hegzagonal	9,54	11,98

Tabiatta serbest olarak bulunmamakla birlikte, laboratuvar ortamında ise düzenli olarak ve kristal yapıda bulunarak 2 türde üretimi yapılmaktadır. 2,34 gr/cm³ yoğunlukta siyah veya kahverengi toz formunda, kristal bor ise 2,33 gr/cm³ yoğunlukta parlak siyah renkte, sert ve kırılabilir yapıdadır. Kristal bor hekzagonal ve tetragonal kristal kafes yapısına sahiptir(Tablo 2. 5.). Su ile 100 °C üzerinde, oksijenle 700 °C de, hidrojenle ise 840 °C de reaksiyona girmektedir. Borun elektrik iletkenliği oda sıcaklığında çok düşük olmasına rağmen ısıtıldıkça hızlı bir şekilde artar. Bu metallere özgü özellik değildir. Ergitilip tekrar soğutulduğunda çok sert ve kırılabilir bir madde halini alır. Alevle temas ettiğinde ise yeşil renkte yanar[10].

2.3. Bor Elementinin Dünya Ve Türkiye'deki Rezervleri

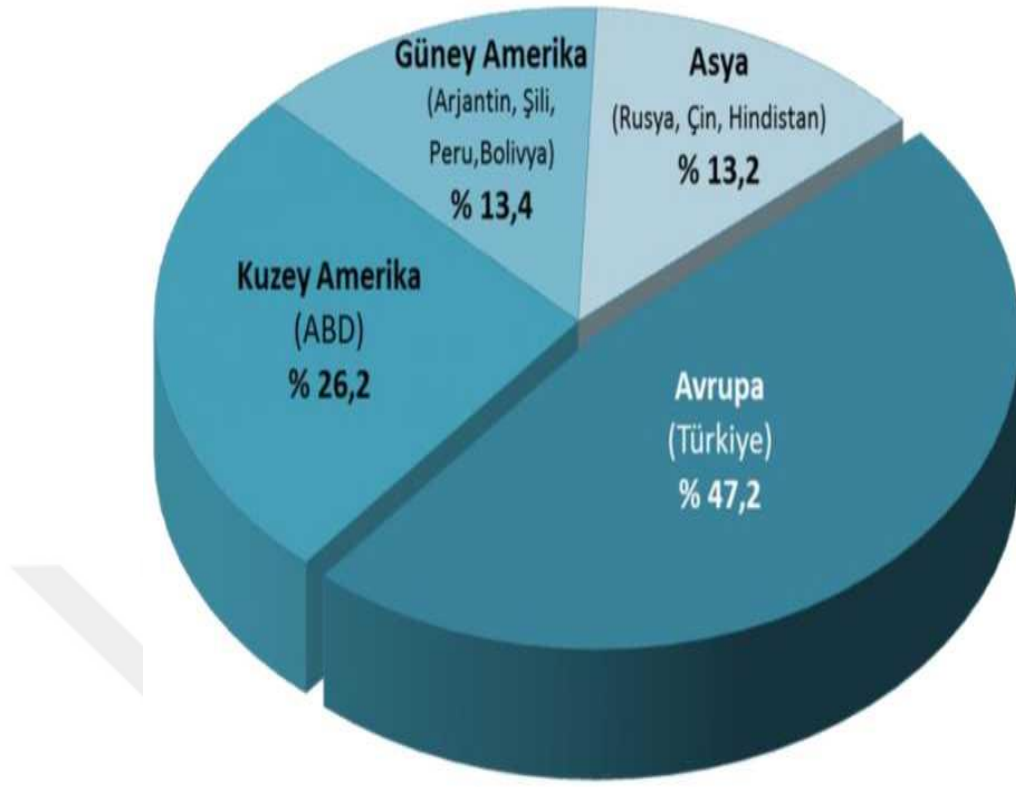
2.3.1. Bor Elementinin Dünya'daki Rezervleri

Dünyadaki en önemli bor yatakları Türkiye, ABD ve Rusya'da olmakta ve dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaleti'nin güneyinde yer alan “Mojave Çölü” , Güney Amerika'da yer alan “And Kemerı” , Türkiye'nin de içinde bulunduğu “Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı” ve Doğu Rusya'dır [11].

Bor, ana karada toprak, kayalar ve de suda yaygın var olan bir elementtir. Toprağın bor içeriği 10-20ppm civarında olup ABD'nin batı bölgelerinde ve Akdeniz'den Orta Asya'ya kadar uzanan bölgede yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Deniz suyunda 0,5-9,6ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5ppm civarındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin volkanik, kurak ve hidrotermal aktivite miktarının çok yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [1].

Ülkemiz haricinde diğer önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı farklı kaynaklardan alınan bilgilere göre şöyledir;

- Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika
- Searles Lake Yatağı, Kaliforniya
- Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı, Mojave Desert, Kaliforniya
- Death Valley Bor Yatakları/Billie Mine
- Sırbistan
- Güney Amerika Bor Yatakları
- Tincalayu, Arjantin
- Salar de Olaroz, Arjantin
- Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı, Şili
- Salar de Ulyuni, Bolivya
- Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili
- Asya Bor Y atakları
- Rusya Bor Yatakları [11].



Şekil 2.2. 2014 Yılında Dünya Bor Üretiminin Bölgelere Göre Dağılımı [12]

Tablo 2.6. Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı [11]

ÜLKELER	TOPLAM REZERVLER (BİN TON B ₂ O ₃)	TOPLAM REZERVLER (YÜZDE B ₂ O ₃)
Türkiye	953.300	72,8
Rusya	100.000	7,6
A.B.D.	80.000	6,1
Çin	47.000	3,6
Sili	41.000	3,1
Sırbistan	24.000	1,8
Peru	22.000	1,7
Bolivya	19.000	1,5
Kazakistan	15.000	1,1
Arjantin	9.000	0,7
TOPLAM	1.310.300	100,0

2014 senesine ait tablo 2.6'da görüldüğü üzere dünya bor pazarının %72'lik kısmı ile ilk sıra Türkiye'ye aittir. Bugün ki tüketime baktığımız da ise dünyada çok uzun yıllar bor madeni sıkıntısı yaşanmayacağını göstermektedir.

2.3.2. Bor Elementinin Türkiye'deki Rezervleri

Türkiye'de bor madeni üretimi Balıkesir (Bigadiç), Bursa (Kestelek), Kütahya (Emet) ve Eskişehir (Kırka)'da ki sahalarda gerçekleştirilmektedir [11]. Ülkemizde rezerv şeklinde bulunan bor mineralleri tinkal ve kolemanit olarak bilinmektedir. Ülkemizde Emet ve Bigadiç bölgelerinde kıymetli tinkal yatakları vardır [13].

Tablo 2.7. Mineral bazında rezerv miktarları (2015) [14]

Cevher cinsi	Toplam (milyon ton)	Pay (%)
Kolemanit [Bigadiç]	591,6	18,0
Üleksit [Bigadiç]	45,5	1,39
Tinkal [Kırka]	832,7	25,3
Kolemanit + Propertit + Üleksit [Emet]	1.815,3	55,3
Toplam	3.285,1	100

Tablo 2.8. 2009 yılı Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı [1]

Maden Sahası	Tabii Borat	Toplam Rezerv (Bin Ton)	%B ₂ O ₃
Bigadiç, Balıkesir	Kolemanit Üleksit	623,459	29-31
Emet, Kütahya	Kolemanit	1.682,562	28-30
Kestelek, Bursa	Kolemanit	6,995	29
Kırka, Eskişehir	Tinkal	750,620	26

Ülkemizde bor madeninin işletimi sadece ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafınca yürütülmektedir. ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün ham ürün olarak pazarladığı ve rafine ürün üretiminde kullandığı iki tür konsantre bor cevheri bulunmaktadır; kolemanit konsantre ve tinkal konsantre. Üleksit Türkiye'de sadece konsantre ürün olarak satılmaktadır [1].

Mevcut Dünya bor üretiminin değişmeyeceğini varsayarsak, Ülkemizdeki bor rezervlerinin Dünya bor ihtiyacını 400 yıl karşılayacağını; ABD ve Rusya'daki rezervlerin ise ancak ve ancak 70 yıl kadar yetebileceği söylenebilir. Bu rezervler dikkate alınır, Dünya bor tüketimi açısından Türkiye'nin ne kadar önemli görülmektedir [15].

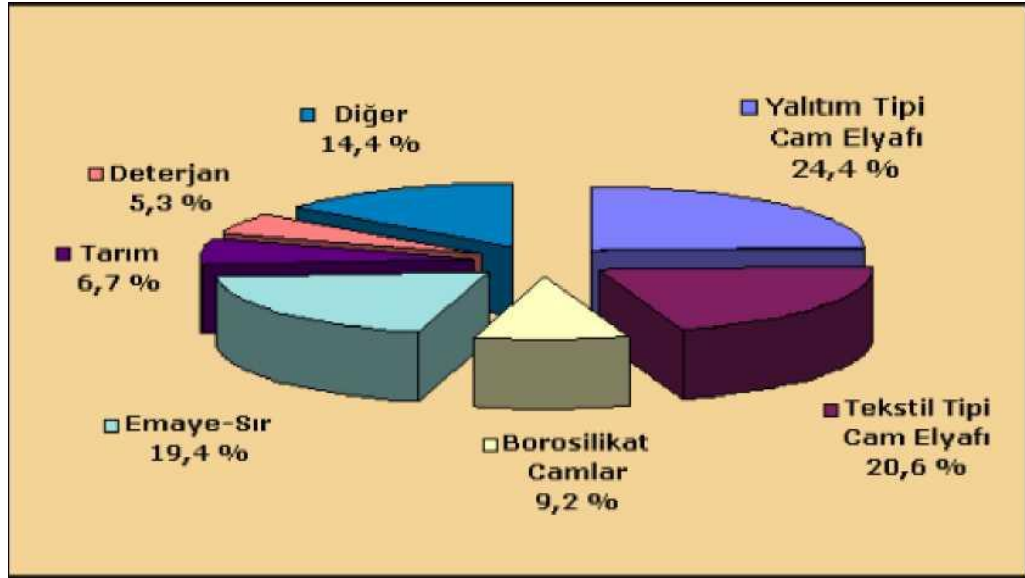
2.4. Bor Elementinin Kullanım Alanları

Sanayide kullanılan bor ürünleri, üretim aşamaları ve prosesleri ile kullanım alanları dikkate alınarak, ham bor, rafine bor ürünleri ve uç ürünler şeklinde 3 gruba ayrılmıştır [15]. Ham ve rafine ürünler haricinde genellikle yüksek teknolojiye ihtiyaç duyulan metotlar ile rafine bor ürünleri olarak kullanılan dünyada ticari olarak üretilen ve bor dünyasında nihai ürün olarak da sınıflandırılan “Özel Bor Bileşikleri” bulunmaktadır. Bu özel bor bileşiklerinin her biri farklı bölgelerde belirli amaçlar için kullanılmaktadır [3]. Bor mineralleri ve bileşikleri birçok endüstri alanlarında çok farklı malzeme ve ürünlerin üretiminde kullanılmakta olup, metalik malzemeler üzerine bor kaplama işlemi ve bor bileşiklerinin kullanımı, insanlık tarihinin en eski teknolojilerinden beri var olup bugüne kadar gelmiştir ve hala kullanılmaktadır [16]. Borun uygulama bölgelerindeki endüstrilerin fazlalığında borun kimyasal halinde tüketimi gerçekleştirildiği şeklinde direk olarak tüketimi gerçekleştirilmektedir [17]. Yakıtlar, nükleer uygulamalarda, savunma araçlarda, iletişim sektöründe, uçak endüstrisinde, tarım alanında , cam sanayide, deterjan sektöründe , seramik ve polimerik malzemelerde, nano teknolojilerde, otomotiv sektöründe, enerji sektöründe, metalürji ve inşaat gibi yaklaşık 500'e yakın alanda kullanılmaktadır [10]. Bor mamullerinin % 85'e yakını Tablo 2.9'da cam, seramik-frit, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğunlaşmıştır.

Tablo 2. 9. Dünya bor tüketiminin sektörel dağılımı [17]

Kullanım Alanı	Dağılım	
	Miktar (Bin Ton B ₂ O ₃)	% Pay
Yalıtım Tipi Cam Elyafı	440	24,4
Tekstil Tipi Cam Elyafı	370	20,6
Borosilikat Camlar	165	9,2
Emaye-Sır	350	19,4
Tarım	120	6,7
Deterjan	95	5,3
Diğer Alanlar	260	14,4
Toplam	1.800	100

Şekil 2.3. de borun genel kullanım alanlarına göre % dağılım oranları görülmektedir.



Şekil 2.3. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı [17]

Tercih edildiği uygulama sektörleri Őu Şekilde gruplayabiliriz:

- Cam Endüstrisi: Borsilikat Camlarında, elyaflar da, optik liflerde, ŐiŐe ve diğer düz camlarda,
- Seramik Sanayisinde: Sırlı porselenlerin boyasında ve Emaye ürünlerinde,
- Nükleer Sanayisinde: Reaktörlü parçalar kontrol çubuklarında genel olarak tercihi,
- Hava savunma endüstrisinde: Uzun kullanımlarda meydana gelen aşınmalar ve sürtünmelere karşı yüksek dayanım için, ısıya karşı direnci yüksek malzemeler, Roket Yakıtlarında,
- Askeri ve Zırhlı Araçlar: Darbelere karşı savunma plakalarda,
- İletişim Ağında: Cep Telefonları, Televizyonlar vs.
- İnşaat Alanında: Mekaniksel özellik olarak mukavemet güçlendirici ve ısıya karşı dayanımı arttırmak amacı ile,
- Metalurjide: Paslanmaz ve Alaşımllı Çelik, Sürtünmeye-Aşınmaya Karşı Dirençli Malzemelerde, Metalurjik Flaks, Refrakterler, Briket Malzemelerinde,
- Enerji Sektöründe: GüneŐ Enerjisinin Depolanması ve GüneŐ Pillerinde Koruyucu olarak vb.
- Otomobil Sanayisinde: Hava Yastıklarında, Hidroliklerde, Plastik Aksamda, Yağlarda ve Metal Aksamlar da, Isı ve Yalıtımı Sağlamak Amacıyla Antifrizler vb.
- Tekstil Sektöründe: Isıya Dayanıklđ KumaŐlar, Yanmayı Geciktirici ve Önleyici Selülozik Malzemeler, Yalıtım Malzemeleri, Tekstil Boyaları Deri Renklendiricileri, Suni İpek Parlatma Malzemeleri, vb.
- İlaç ve Kozmetik Sanayisinde: Dezenfekte Ediciler olarak, Antiseptikler, DiŐ Macunları, vb.
- Tıp Alanında: Ostrepoz Tedavilerinde, Alerjik Hastalıklarda, Psikiyatride, Kemik GeliŐiminde ve Artiretti , Menopoz Tedavi sinde Beyin Kanserlerinin Tedavisinde vb.
- Kimya Sanayisinde: Bazı Kimyasalların İndirgenmesi, Elektrolitik İŐlemler,

Flatasyon İlaçları, Banyo Çözeltileri, Katalizörler, Atık Temizleme Amaçlı olarak, Petrol Boyaları, Yanmayan ve Erimeyen Boyalar, Tekstil Boyaları vb.

- Temizleme ve Beyazlatma Sanayisinde: Toz Deterjanlar, Toz Beyazlatıcılar, Parlaticılar vb.
- Tarım Sektöründe: Gübreler Böcek-Bitki Öldürücüler, vb.
- Kağıt Sanayisinde: Beyazlatıcı olarak,
- Kauçuk ve Plastik Sanayi sinde: Naylon vb. Plastik Malzemeler vb.
- Koruyucu: Ahşap Malzemeler ve Ağaçlarda Koruyucu olarak Boya ve vernik Kurutucularında vb.
- Patlayıcı Maddelerde: Fişek vb.
- Fotoğrafçılık Sektöründe
- Zımpara ve Aşındırıcılarda
- Yapıştırıcılarda
- Kompozit malzemelerde
- Spor Malzemelerinde
- Manyetik Cihazlarda
- Mumyalama Tekniğinde

Teknolojinin gelişmesi ile beraberinde, bor elementinin kullanım alanları ve bor elementine olan bağlılığın artış göstermesi ile, bu elementinden ülkenin stratejik olarak konumu belirlenmiş olup, dünya genelinde %10 civarındaki kısımlarında direkt mineral olarak tercihi yapılmakta iken, geri kalanının rafine olarak imalatı sağlanmaktadır [18].

- **Cam elyafı**

Fiyatının düşük olması, hafif olması gerilmeye olan dayanımı ve kimyevi etkileşime dayanıklılığından dolayı plastiklerde, elyaf vb. de, lastik ve kâğıtta kendine yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere mukavemet kazandırmaktadır. Böylelikle sertleşen plastikler otomotiv sektöründe, havacılık sektöründe, çelik ve diğer metallerin yerini almaya başlamıştır.

- **Borosilikat camlarda kullanımı**

Camın ısıya dayanıklı olmasını, cam üretimi esnasında çabuk erimesini ve kristalleşmesinin engellenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asit ve çizilmelere karşı korumaktadır. Cam modeline bağlı olarak; cam eriğinin % 0,5 ile % 23'ü bor oksitten oluşmaktadır.

- **Seramikte kullanımı**

Emayelerin akışkanlığını ve de doygunlaşma ısını azaltan bor oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17 - 32'si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilmektedir. Bazı durumlarda bor oksit veya susuz boraks da kullanılmakta olup ve metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, altın, gümüş ve bakır emaye ile kaplanmaktadır. Ayrıca emaye aside karşı dayanıklılığı arttırmaktadır ve mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır.

- **Temizleme ve beyazlatma sanayinde kullanımı**

Sabun ve deterjanlarda mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisinden dolayı % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için de toz deterjanlara % 10 - 20 civarında sodyum perborat katılmaktadır.

- **Enerji üretimi ve ısı depolama**

Bor, demir ve nadir toprak elementlerinin birleşimi % 70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerinde, ev eşyaları ile taşınabilir güç aletlerinde kullanılmaktadır. Son zamanlarda, bor elementinin pil ve aküler de kullanılmasıyla maliyetler düşürülüp ve çevre dostu piller ve aküler üretilmeye başlanmıştır.

- **Sağlık**

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle, beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilip imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeye indirilmesi sebebiyle tercih sebebi olabilmektedir. Metabolizmada bulunan bor, fosfor, magnezyum ve kalsiyum

dengeğini ayarlar. Sağlıklı kemiklerin oluşmasına, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişmesine yardım etmektedir.

- **Otomobil hava yastıkları, antifriz**

Bor elementi hava yastıklarının çabuk şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmakta olup çarpma esnasında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilip sistemin devreye girmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam süre 40 milisaniyedir.

- **İnşaat-Çimento sektöründe kullanımı**

Mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı (Daha sağlam, daha hafif ve depreme-ısıya dayanıklı binaların yapılmasında, yalıtımda) kullanılmaktadır.

- **Yanmayı önleyici (Geciktirici) maddeler**

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere ve ateşe karşı mukavemet sağlamaktadır. Tutuşma sıcaklığına gelmeden önce selülozda bulunan su moleküllerini uzaklaştırıp, oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı engelleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bunun için kullanılan bor bileşiklerinin başında baryum metaborat, amonyum fluoborat ve çinko borat gelmektedir.

- **Tarımda kullanımı**

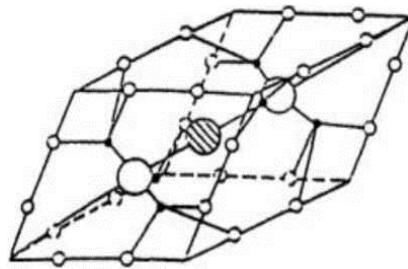
Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişimini arttırmak veya engellemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor elementi, değişken ölçülerde, pek çok bitkinin ana besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler içerisinde yumru köklü bitkiler, meyve ağaçları, kaba yoncalar, armut, kahve, zeytin, pamuk ve tütün sayılmaktadır. Bunun gibi durumlarda boraks pentahidrat ve susuz boraks içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bunu da, suda çabuk eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum okta boratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) tarım ürününün üstüne püskürtülmesi şartıyla uygulanmaktadır. Bor elementi bitkilerin köklerinin ve yapraklarının gelişmesine, çiçek açmasına, filizin gelişmesine, polen üretimine, tohum ve meyve vermesine yardımcı olur [10].

2.5. Bor Karbür

Yüksek teknoloji seramikleri içinde önemli bir yere sahip olan bor karbür; elmas ve kübik bor nitrür den sonra dünyada en sert üçüncü malzemedir ve üretilebilirliği bakımından ise en sert malzeme olarak literatürde kendine yer bulmuştur [19]. Bor karbürün içyapısı ve bileşimi ilk kez 1934 yılında Ridgway tarafından tanımlanmıştır. Bor-karbon sistemindeki en kararlı bileşiktir ve geniş bir çözünürlük aralığında tek fazlı bir madde olarak bulunur ve yaklaşık % 9 ila % 20 C'de kabul edilir [20]. Bor karbür dünyada ki en kararlı bileşiklerden biri olup asit ve bazlar ile kolay kolay tepkimeye girmez. Bilinen diğer pek çok karbür ve nitrür'lerin erimeden doğrudan buharlaşma yoluyla bozulma eğilimi göstermektedir. Ancak bor karbür ; 2450⁰C'de eriyerek sıvı faz oluşumu gösteren nadir bileşiklerdendir [21].

Ticari bor karbürün kompozisyonu B:C=4:1 oranındadır. 1300°C üzerinde olduğu zaman elmastan daha sert bir maddedir. Bor karbür SiC ve grafitle neredeyse aynı olan düşük ısıl iletkenlik değerine sahip olup diğer seramik malzemelerdeki gibi sıcaklık ile azalmaktadır. Bor karbürün ısıl ve elektriksel özellikleri B:C oranı ve safsızlık miktarı ile değişir. Yoğunluğu 2,51 g/cm³ , kaynama noktası 3500°C, erime noktası 2450°C, eğilme mukavemeti 345 N/mm², çekme dayanımı 155 N/mm² (980°C)-162 N/mm² (1425°C) ve basma mukavemeti 2850 N/mm² özelliğine sahiptir [1].

Rombohedral kristal yapısına sahip olduğu uzunca bir zamandır bilinmektedir. Rombohedral birim hücre kristal yapısı B₁₂C₃ şeklinde 15 atoma sahiptir. Atomik yüzdede karbon oranı %20'yi geçmemektedir. Bor Karbür, karbon konsantrasyonu %8.8-20 arasında olan tek faz halinde bulunmaktadır. IR absorpsiyon spektroskopisini kullanarak Thevenot (1990), C-B-C zincirlerinin B₄C ve B_{5.52}C bileşikleri şeklinde oluştuğunu belirtmiştir [22].



Şekil 2.4. Bor karbürün yapısı [23]

Şekil 2.4'de ki yapı $B_{12}C_3$ veya basitleştirilmiş haliyle B_4C şeklinde tanımlanır. Diyagonalin iki tarafında bulunan 2 tip karbon bölgesi vardır ve bunlara A-B-A denir. Her A karbon atomu 1 adet yakın karbon komşuya, diğer taraftan B karbon atomu 2 eş yerleşmiş karbon komşulara sahiptir [23].

B_4C 'de bor konsantrasyonu % 78,25'den % 85 bor' a kadar değişmektedir. En çok kullanılan ticari B_4C ikinci faz olarak grafit içerir ve bu durum mukavemeti sınırlamaktadır. Bir diğer mukavemeti sınırlayıcı durumsa B_4C yapısında bulunan ince, uzun ve geniş formdaki lamel grafitir, bu da yüksek dayanımlı matrikslerde düzensizliklere sebep olarak gevrek yapılı seramiklere yol açar [23].

2.6. Bor Karbür'ün Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

2.6.1. Sertlik

Bor karbür bileşikleri için literatürde belirtilen sertlik değerleri 20GPa 'dan 78GPa'a kadar değişiklik göstermektedir. B_4C kompozisyonu için genel olarak kabul görülen Vickers sertliği 32GPa değerindedir. Karşılaştırma yapmak istersek nitrürlenmiş çeliğin sertliği yaklaşık değeri 21GPa'dır [21].

Bor karbür, seramikler arasında kübik bor nitrür ve elmas oranla üçüncü en sert malzeme olmakla birlikte üretilebilirliği açısından ise, en sert olanıdır [23]. Karbon miktarının sertliğe olan etkileri mevzusunda birbirinden farklı sonuçlar öne sürülmektedir. Yüksek sıcaklıkta sertlik ölçümlerinde 1300⁰C'ye kadar olan sıcaklıklar için sertlikte değerinde herhangi bir azalma gözlenmemiştir [21].

2.6.2. Aşınma Direnci

B_4C 'nin sertlik değerleri çok yüksek olduğundan ötürü aşınmaya karşı dayanımları da sertlik değeri ile orantılı olarak çok yüksektir. Diğer sert malzemelerle karşılaştığımızda elmas sertlik skalasında 0,613 ile en üst sırada kendine yer bulurken B_4C 0,422 ve SiC 0,314 ile aynı skalada yer alırlar [21].

2.6.3. Elektriksel Direnç

Elektriksel direnci, grafit ve SiC' e benzer değişim göstermektedir. Oda sıcaklığında silisyum karbür için elektriksel direnci 0,2-10 ohmcm⁻¹ aralığında olurken, bor

karbür için 0,1-10 ohmcm⁻¹'dir. Bor karbür silisyum karbürle karşılaştıracak olursak daha yüksek akım geçirebilme özelliğine de sahiptir. Oda sıcaklığında 10 ohmcm⁻¹ elektriksel dirence sahip olan bor karbür 1600⁰C'de 0,2 ohmcm⁻¹ elektriksel değere kadar düşüş sergilemektedir [21].

2.6.4. Mekanik Özellikler

Bor elementinin atomlarının kristal yapılarıdaki durumlarının kovalent bağ ile birbirlerine bağlılık durumlarından ötürü, bor karbür bileşiğinin mukavemeti yüksektir. Ölçülen mukavemet değerleri mikroyapı stokiometrisine ve sıcak presleme sıcaklığına bağlıdır [6].

Tablo 2.10. Bor karbürün mekanik özellik değerleri [22]

Özellik	Sıcaklık (°K)	Özellik Değerleri
Bükme dayancı	298	323-346 (x10 ⁶ Nm ⁻²)
Basma dayancı	297	2752 x10 ⁶ Nm ⁻²
Darbe dayancı	298	Çentikli: 0.003-0.0028J Çentiksiz: 0.26-0.31J
Young modülü	298	362-400 (x10 ⁹ Nm ⁻²)
Kesme modülü	298	165-206 x 10 ⁹ Nm ⁻²
Poisson oranı	298	0.19
Mikrosertlik (Vickers 100g. Yükte)	298	2800 kg mm ⁻²

2.6.5. Yoğunluk

Bor karbürün yoğunluğu düşük olup ısı dayanımı yüksektir. İçerik bakımından yaklaşık % 80 Bor ihtiva eder ve bileşiğin yüksek ergime noktası ve çok iyi kimyasal ve fiziksel kararlılığı sayesinde nötronların absorbe edilmesinde bor karbür daha etkin ve daha hesaplıdır [3].

Yoğunluk değeri 2,37 g/cm³ ile 2,52 g/cm³ civarında bulunup yoğunluklarının değişimleri mevcuttur [14]. Bilinen bazı bor karbür bileşikleri için yoğunluk değerleri B₁₃C₂ için 2,488 g/cm³, B_{10.5}C için 2,465 g/cm³ ve B₄C için 2,52 g/cm³

şeklinde hesabı yapılmaktadır. Yapıdaki karbon miktarının artması ile yoğunluğun artmasının nedeni elementel bor atom ağırlığının karbona göre daha küçük olmasıdır [6].

2.6.6. Kimyasal Özellikler

Bor karbür bilinen en kararlı bileşiklerden birisi olup standart oluşum entalpisi 9,3 ile 17,1 kcal/mol arasında bulunmaktadır. Asit ve bazlarla kolaylıkla reaksiyon girmez [21]. Bor karbür sadece HF, H₂SO₄, HNO₃ karışımlarında yavaşta olsa çözünebiliyor, bazı metaller, metal hidrürler ve metal oksitlerle borürler oluşturmaktadır. 3A ve 6A grubundan bazı metalleri, lantanitler ve aktinitler bor ve karbonla güçlü borkarbür fazlar oluştururlar. 4A ve 5A diborürleri bor karbürle tepkimeye girmezler [24]. Çok çok ufak tane boyutlarına sahip olan bor karbür tozları nemli ortamlarda bir miktar oksitlenip yüzey tabakasında bor oksit, borik asit filmi oluşabilir [21].

Tablo 2.11. Bor karbürün özellikleri [3]

Görünümü	Siyah, parlak toz
Kimyasal Formülü	B _{4,9} C, B _{4,3} C (B ₄ C)
Molekül Ağırlığı (g)	54,17-58,50 (55,26)
Bor İçeriği (%)	77,83 - 79,47 (78,26)
Kristal Yapısı	Rombohedral
Özgül Ağırlığı (g/cm ³)	2,51
Ergime Noktası °C	2450
Kaynama Noktası °C	>3500
Sertlik Mohs Skala Knoop (0,1) Nmm ²	9,5+3000
Isı Geçirgenliği (25°C) W/ m ⁰ K	35
Isı Değişme Genliği ^{1/0} C	5/10 ⁶
Elektrik Direnci (25 °C) ohmcm ⁻¹	0,1-10
Mikroskobik karşılama kesiti (termik nötronlar) barn	600

2.7. B₄C Üretim Yöntemleri

Bor karbür bir çok farklı üretim yöntemiyle elde edilebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları Karbotermal İndirgeme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi, Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık (SHS) Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi, Kimyasal Buhar Çöktürme (KBC) Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi, Sol-Jel Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi, Yardımcı İndirgeme (Co-Reduction) Yöntemiyle Bor Karbür Üretimidir.

2.7.1. Karbotermal İndirgeme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi

Karbotermik redüksiyon yönteminde bor karbür, borik asidin ısıl dönüşüm ile bor okside çevrilmesi ve karbon ile reaksiyonu sonucunda eşitlik 2.1'de belirtilen tepkimeyle üretilir.



Yüksek miktarda karbon monoksit ortaya çıkaran endotermik bir reaksiyon sonunda bor karbür meydana gelir [6]. Reaksiyon 2300°C üzerinde gerçekleşir [25]. Ayrıca elektrik ark fırınlarında veya Acheson fırınlarında 1812 kJ/mol veya 9,1 kWh/kg enerji harcanarak gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon için başlangıç karışımı öncülleri bor oksit ve karbondur. Karbon kaynağı olarak kok kömürü veya grafit kullanılabilir [6]. Bu prosesle üretilen bor karbürün öğütülme sonrasında tane boyutu 0,5-5 nanometre arasındadır [25].

2.7.2. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi

Kimyasal buhar çöktürme (KBC) yöntemi ile bor karbür üretimi ve üretim esnasında kaplama uygulamaları için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemde tepkime sonucunda kaplama oluşturacak başlangıç maddeleri reaktöre gönderilir. Tepkime gazları çoğunlukla organometaller ve halojenürlerdir. Serbest radikaller haline geçen elementler kimyasal reaksiyon oluşturarak ısı farkının oluşturulmasıyla kaplanacak malzeme üstüne yönlendirilerek kaplama oluştururlar. Kimyasal Buhar Çöktürme prosesinde reaksiyon başlangıcı olarak çoğunlukla halojenürler, karboniller, organometalik bileşikler, hidrürler, hidrokarbonlar ve karboran gibi bileşikler kullanılır. Hidrojen indirgen olarak kullanılıp kaplanacak malzeme soğutularak ısı seçicilik sağlanır [1].

Kimyasal Buhar Çöktürme Yönteminin avantajları ve dezavantajlarına gelecek olursak;

Kimyasal Buhar Çöktürme Yönteminin Avantajları

- Çoğunlukla iyi bağ oluştururlar.
- Kimyasal reaksiyon hızı yüksektir.
- Düzgün yüzey kaplama sağlar.
- Pürüzlü yüzeylerde de uygun bir kaplamadır.
- Tanecikleri bir yere yönlendirerek çökeltme yapılabilir.

Kimyasal Buhar Çöktürme Yönteminin Dezavantajları

- Korozif, toksik veya neme duyarlı işlem kimyasalları kapalı sistem gerektirir.
- Fazla miktarda madde sarfiyatı vardır.
- 300°C'un altında tepkime sınırlıdır [3].

2.7.3. Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi

Oksit olmayan seramik toz üretimi ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu işlemlerde, sistemden gaz geçirilerek reaksiyon sağlanır [21].

SHS (self-propagating high temperature synthesis) diğer proseslerde karşılaşılan zorlukları ortadan kaldırmaktadır. Bu proses, sistemde yer alan bileşenler arasında meydana gelen ekzotermik reaksiyon sonucunda nihai ürünün yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Tepkime sırasında kendiliğinden ısı ortaya çıktığından yüksek sıcaklık fırınına ihtiyaç duyulmaz. İşlem süresi geleneksel işlemlerde saat/gün mertebesinde olmasına rağmen bu işlemde saniye/dakika mertebesindedir. Ayrıca SHS prosesiyle üretilen ürünler, işlem esnasında sıcaklığın etkisiyle meydana gelen buharlaşma sebebiyle, başlangıçtaki malzemelere kıyasla daha saftır. SHS yönteminin diğer üstünlükleri, prosesin çok basit olması ve işlemin az enerji gerektirmesidir [21].

SHS prosesi için üç ana koşulun yerine gelmesi gerekmektedir.

- a) Reaksiyon şiddetli ekzotermik olmalıdır. Genellikle 10 kkal/mol mertebesindeki

reaksiyon ısısı yeterlidir.

- b) Tepkime sırasında difüzyonu hızlandırmak için sıvı faz oluşmalıdır. Optimum şartlar, hesaplanan adyabatik sıcaklığın (Tad) elde edilen ürünün erime sıcaklığına eşit veya üzerinde olduğu zaman sağlanmaktadır
- c) İlerleyen reaksiyon dalgasına ait ısı yayılması, toz boyutu, kütlenin yoğunluğu ve yüzey/hacim arasındaki oranla yakından ilgilidir.

Tepkime sonunda katı malzemenin eldesi, SHS işlemini diğer pirokimyasal teknolojilerinden ayıran önemli farktır. Oysa diğer pirokimyasal işlemlerde nihai ürün genellikle ısı, radyasyon veya gazdır. Nihai ürün genellikle gözenekli olduğundan yoğunlaşma gerektirmektedir. Bunun için sinterleme, presleme, izostatik presleme, dökümden yararlanılır [1].

2.7.4. Sol-Jel Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi

Sol-jel gibi yöntemleri içeren çözelti süreçleri inorganik maddelerin sentezinde güçlü tekniklerdir. Mikro yapıli kompleks malzemelere talep hızlı bir şekilde arttığından dolayı son on yılda bu yöntemlerin popülaritesi artmıştır. Bu süreç, bir çözücüde bulunan metal-okso polimerlerin büyüyüp gelişmesinden yararlanarak makro moleküllerin elde edildiği bir yöntemdir. Sol, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına uğrayan değişik reaktanların bir çözeltisidir.

Sol-jel sürecinde metal oksitlerin üretimi için kolloidal sollar farklı şekillerde hazırlanabilir. Örneğin, metal tuzların sulu çözeltileri ve metal alkoksitlerin çözeltileri hidroliz ve poli kondenzasyon reaksiyonlarıyla metal oksitleri oluştururlar. Süreçte solün oluşması farklı metal tuzlarının hidrolizi ile meydana gelir.

Bir sol-jel süreci kullanılan öncülün tipine göre organik yada inorganik olmak üzere iki kısımda sınıflandırılabilir. İnorganik sol-jel yönteminde, metal tuzların sulu çözeltileri kullanılmaktadır. Organik sol-jel yönteminde ise bir organik çözücüde çözünen alkokso grup olarak organik ligandlar tarafından etrafı sarılan metal atomları kullanılmaktadır. Metal alkoksit çözeltisine su ilavesiyle metal hidroksit (M-OH) oluşarak hidroliz olayı gerçekleşmektedir [1].

2.7.5. Yardımcı İndirgeme (Co-Reduction) Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi

Henüz çok yeni bir üretim yöntemi olan yardımcı indirgeme işlemi, düşük sıcaklıkta bor karbür üretimini mümkün kılmaktadır. Başlangıç maddesi olarak BBr_3 , CCl_4 ve metalik sodyumun kullanıldığı bu yöntemde en uygun tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin sırasıyla $450^\circ C$ ve 8 saattir. Bu yöntemin düşük sıcaklık, dolayısıyla da düşük enerji gerektirmesi çok önemli bir olumlu nokta olarak görülmelidir. Günümüzde sadece deneysel ölçekte başarılmış olan bu üretim yöntemi ilerisi için umut verici bir yöntemdir [1].

2.8. Bor Karbür Kullanım Alanları

Bor karbürün birçok kullanım alanı mevcuttur, bunlar:

- **Aşınmaya dayanıklı malzeme olarak:**

Bor karbür fiziksel özelliklerine bağlı olarak birçok yerde kullanılmaktadır [21]. Bor karbür temel olarak endüstride aşındırıcı grit ve toz olarak kullanılmaktadır. Partikül büyüklüğü $1 \mu m$ 'den $10 mm$ 'ye kadar değişmekte olup çeşitli sementte karbürlerin, teknik seramiklerin vs. parlatma, traşlama ve aşındırma ortamlarında kullanılır [22]. Bor karbürün bir diğer kullanım alanı ise aşınmaya karşı makine parçalarının üretimidir. Örneğin; kumlama ve su jeti ile kullanılan nozullar [21].

- **Zırh yapımında:**

B_4C bileşimi, sertliklerinin, mukavemetlerinin çok yüksek olarak bulunmasından ötürü zırh savunmalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Bor karbür esaslı bir zırh sisteminin geleneksel sistemlerle kıyasladığımızda %20 hafif olması günümüz savunma araçlarında (tank ve helikopterlerinde) daha kolay hareketlenme ve yön alma özelliğine sahiptir.

Al alaşımlarının basınçsız olarak gözenekli B_4C altlıklara Ar ortamında emdirilmesi ile yoğun ($>98\%$) B_4C - Al kompozitleri üretilmiştir. Oluşan fazların türü ve miktarı proses koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Başlangıç tozların pasive edilmesi veya silika (SiO_2) ile kaplanması sonucu B_4C -Al tepkime hızı önemli oranlarda yavaşlamaktadır. Üretilen malzemenin uygun bir zırh malzemesi olacağını

söylemekte mümkündür [21].

- **Kimyasal Olarak Kullanımı:**

Bor karbür tozları florürle aktive edilerek çelik yüzeylerinde bor difüze etmede kullanılır. Böylece 10-200 µm kalınlığında Fe₂B elde edilir ve bu katman çok serttir (24GPa Vickers Sertliği 1N) ve aşınmaya karşı dayanıklıdır. Belirli bazı durumlarda kırılğan özellikteki iki fazlı demir borit (FeB-Fe₂B) katmanı da uygundur, burada amaç Fe₂B'i tek faz halinde üretebilmektir [26].

- **Elektriksel Uygulamaları-Bor Karbür/Grafit Termocouple'ı:**

Termocouple, grafit tüpten, B₄C çubuktan ve aralarında BN gömlekten oluşmaktadır. Asal gaz veya vakumlu atmosferde 2200°C gibi sıcaklıklarda kullanılmakta olup burada 600-2200°C'de voltaj ve sıcaklık arasında bir doğrusal ilişki mevcuttur [25].

- **Nükleer Uygulamalarda:**

Bor karbürün en yaygın kullanım alanlarından birisi de nükleer enerji santrallerinde radyasyondan korunma amaçlı ve yakıt yükleme çubuğu olarak kullanımındır. Günümüz nükleer santrallerinin %95 'inde kontrol çubuğu olarak Ag - In - Cd alaşımı ve bor karbürden mamul malzemeler kullanılmaktadır. Bor karbürün nötron absorplama yeteneği yapısındaki bor izotopundan ileri gelmektedir. Nükleer amaca yönelik olarak kullanılan bor karbürün yüksek miktarda bor ihtiva etmesi gereklidir. Bu sınırlar içerisinde düşen bor karbür tane boyutuna göre klasifikasyon'a sokulur ve -16 +20 mesh, - 60 +80 mesh ve -200 +325 mesh gruplarına ayrıldıktan sonra her bir gruptan sırasıyla %40-%20-%40 oranında oranında karıştırılarak toz yoğunluğu 1,6 gr/cm³ olacak şekilde hazırlanır. Bu karışım kontrol çubuğu üretimine uygun bir boyut dağılımı verir [21].

- **Refrakter malzeme olarak:**

Magnezya- karbon refrakterlerinde antioksidan katkısı olarak kullanılmaktadır [21].

2.9. Bor Karbür Karakterizasyonu

Bor karbürün karakterizasyonu genellikle X-ışını kırınımı, Fourier Transform infrared spektrumu, Termogravimetrik Analiz, Tanecik Boyut Dağılımı ve SEM/EDS Analizleriyle yapılmaktadır. Aşağıda bu analizler hakkında bilgiler yer almaktadır.

- **X- ışını kırınımı (XRD)**

X-ışını kırınımı (XRD) kristalin bileşiklerin niteleyici olarak tanınmasında kullanılır. İnorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren kütüphanesindeki verileri tarayarak katı bir numunede kristal yapısı hakkında bilgi vermektedir.

İlk kez Alman Fizikçi olan Von Laue 1912 senesinde, kristalin içindeki atomların düzenlerini incelemek için X-ışınlarını deneylerinde kullanmıştır. Kristalde X ışınlarının kırınımına uğramasını bulmasıyla kristal yapının özelliklerini inceleme ortamı açığa çıkmıştır. X-ışınları, çekirdek etrafındaki elektronlar tarafından belli oranlarda saçılmaya uğratılırlar. Çok elektronlu ağır atomların tespitinde oldukça etkili olmalarına rağmen, hafif atomların tespitinde pek etkili sayılmazlar. X-ışınları kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalar olup yüksek enerjili elektronların hızının birden yavaşlaması sonucu ortaya çıkar.

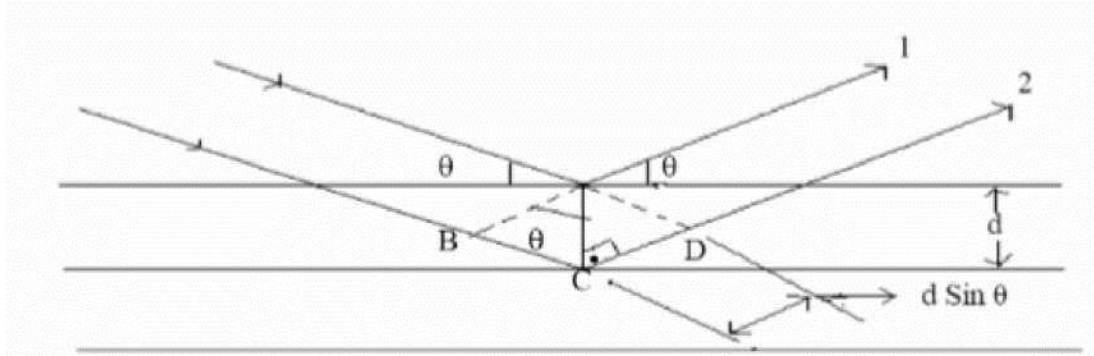
X-ışını kırınım metodu sayesinde toz veya kristal yapı analizi yapılabilmektedir. Tek kristal uygulamalarında Bragg metodu olarak da bilinmektedir. Bu teknikte numune dönebilen bir tabla üzerine uygun bir şekilde yerleştirildikten sonra X-ışınları tüpüne 30-40 kV (~50 mA) uygulanarak hızlandırılan elektronlar, Cu veya Mo hedeflere çarptırılarak X ışını çıkarılırlar. Hedeften çıkan ışınlar farklı dalga boylarında oluşur. X- ışınları tek renkli değildirler, bunları tek renkli hale getirmek için ince metal film filtreleri kullanılır. Bu filtreler sayesinde monokromatik bir X ışını gönderilmektedir. Kristal düzlemlerinden yansıyan ışınlar detektörle kaydedilmektedir. Elektronlar yüklü tanecikler olduklarından atomlardaki elektronlarla şiddetli bir şekilde etkileşirler ve bu nedenle de kristalin içine pek giremezler. Bu sebepten dolayı elektronlarla bir kristalin yüzeyi veya ince filmler incelenebilir.

Nötronlar, yüksüz ve elektronlara göre çok ağır olduklarından çekirdeğin etrafındaki

elektronlardan pek etkilenmemektedirler. Daha çok atomun çekirdeği ile etkileşim göstermektedirler. Nötronların esnek olmayan saçılmaları, kristalin yapı ve termik örgü titreşimleri hakkında bize bilgi vermektedir. Aynı zamanda nötronlar bir manyetik momente sahip olmalarından dolayı, bir kristalin manyetik yapısının incelenmesinde de kullanılır. Bir kristal tarafından kırınımına uğratılan X ışınları için, İngiliz Fizikçi Bragg ilgili bağıntılar bulmuştur. Bu bağıntıya göre, kristal içerisinde birbirine paralel olarak atom düzlemleri düşünülmüştür. Gelen ışınlar her düzlemden bir miktar yansıtılarak kırınımına uğramakta ve yansıyan bu ışınların birbirini yok etmemeleri için bazı şartlar gerekir. Şekil 2.5'de ki 1 ve 2 ışınları arasındaki yol farkı $BC + CD$ 'dir. Bu yol farkı dalga boyunun tam katları ise saçılan ışınlar birbirini destekler. Böylece Bragg kanunu aşağıda gösterildiği gibi bulunmuştur.

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ (Bragg Kanunu)}$$

Burada Şekil 2.5'de de gösterildiği gibi d düzlemler arası uzaklık, θ düzlemlerle yapılan açı ve n ise pozitif sabit sayılar olup (1, 2,) dalga boyunun tam katlarını ifade etmektedir. Bragg Kanunu $\lambda < 2d$ olması halinde gerçekleşmekte olup bu kanun kristal örgüde ortaya çıkan periyodikliğin sonucudur.



Şekil 2.5. Bragg Kanunu

Günümüzde kullanılan modern X-ışını (XRD) cihazları bilgisayar kontrollüdür ve sonuçlar çok çok hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet - açı (2θ) diyagramı şeklinde verilir. Ortaya çıkan sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikro yapısı hakkında da bize ipuçları vermektedir. Örnek verecek olursak çok küçük taneli bir malzemenin analizinde kırınım çizgilerinin genişliği artar. Yani tane boyutu küçüldükçe kırınım çizgileri kabalaşır. Bu

kabalaşma genellikle kırınım çizgisinin maksimum yarı genişliği şeklinde ölçülür [1].

- **Fourier transform infrared spektrumu (FTIR)**

Infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasından dolayı titreşim spektroskopisi de denilmektedir. Bir molekülün infrared ışını absorplayabilmesi demek molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmesi demektir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Eğer ışının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir, bu da ışının absorpsiyonu demektir. FT-IR spektroskopisi, moleküllerin elektromanyetik spektrum görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine has dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır [3].

- **Termogravimetrik Analiz**

Termal analiz yönteminde, bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılması veya soğutulması anındaki fiziksel özellik değişimlerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve yorumlandığı bir grup tekniktir [3].

Tam bir termal analiz sisteminde maddenin kütle kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, visko elastik özellikleri gözlenip bu ölçümler kimyasal reaksiyonların ve dinamik özelliklerin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolü açısından çok yararlı olmaktadır. Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi pek çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrolü hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal analizin en geniş uygulandığı alanlar arasında seramik malzeme, plastikler, yakıtlar, toprak ve kil endüstrisi gösterilmektedir [3].

Termogravimetrik analiz yönteminde kontrol edilen atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa zamanla doğrusal bir biçimde kaydedilir. Kütle ve kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği

termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılmaktadır [1].

Termogravimetride kullanılan fırınların çoğunda sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1500°C'a kadar uzanmaktadır. Fırını ısıtma ve soğutma hızları için, sıfırdan biraz daha büyük değerden 200°C/dak. kadar bir aralık arasında seçilebilir. Fırın ısısının teraziye aktarımından kaçınmak için fırın yalıtılır ve dışından soğutulur azot veya argon fırına gönderilerek numunenin yükseltgenmesi önlenir [1].

Termogravimetrik yönteminden elde edilen bulgular, diğer termal analiz yöntemlerinden elde edilenlere oranla kıyaslıysak daha sınırlı olup, bunun başlıca sebebi olarak sıcaklık değişiminin analitin kütlelerinde bir değişim oluşturması gerektirdiğidir. Bu sebepten ötürü termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgeme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılır [1].

Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilmektedir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bize bilgiler sunar. Bunlara ilaveten, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan dolayı, bunların tanınmalarında da kullanılabilir [1].

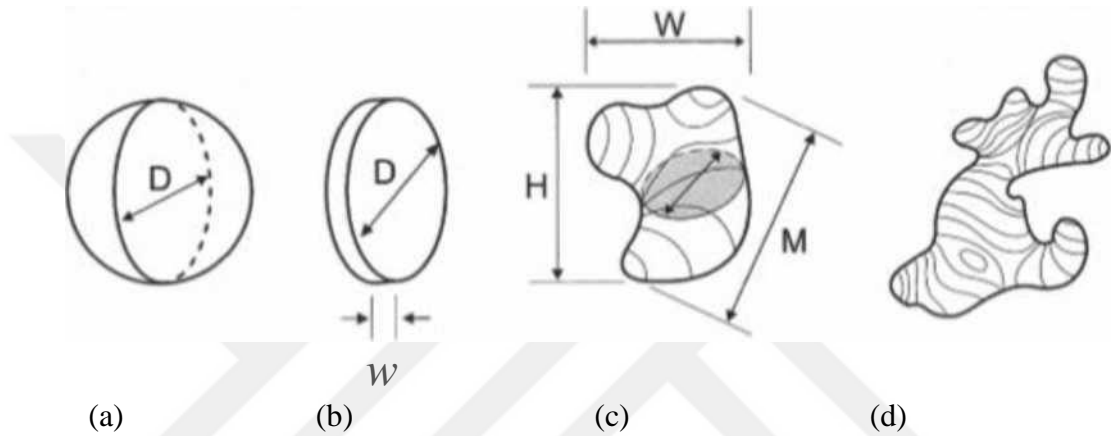
- **Tanecik Boyut Dağılımı**

Toz numunenin parçacık boyut dağılımının analizinin yapılabilmesi için ilk yapılması gereken şey numune almaktır. Bu işlem yapılırken üretilen tozun tamamını temsil edebilecek, homojen bir numune almak önemli bir aşamadır [1].

Parçacık boyutunun ölçülmesi, bir parçacığın boyutlarının belirlenmesidir. Fakat bu belirleme ölçüm tekniğine, ölçülen özgül parametreye ve parçacık şekline bağlıdır. Parçacık boyut analizi birçok tekniklerle gerçekleştirilebilmektedir. Ancak, ölçülen parametrelerdeki farklılıklar sebebiyle, çeşitli parçacık boyut analiz tekniklerinin çoğunlukla aynı sonucu vermediği bilinmelidir. Parçacık boyutunu ölçen cihazların çoğu tek bir geometrik parametreyi ölçmekte ve parçacık şeklinin küresel olduğunu kabul etmektedir. Parçacık yüzey alanı, iz düşüm alanı, en büyük uzunluk, en küçük kesit alanı veya hacmi, analizlerde genellikle kullanılan parametrelerdir. Sonuçları yeterince anlamak için, varsayılan parçacık şekli ve ölçülen parametre ile ilgili ek

bilgiler gereklidir [1].

Şekil 2.6'da örnek ebat değişkenleri gösterilmiştir. Küresel bir parçacığı ele alırsak ebat tek bir parametre olmakta olup, çap olarak verilmektedir. Fakat, parçacık figürü daha kompleks olduğu zamanda, boyutu bir tek parametre ile belirleyebilmek zordur. Yassı veya pul şeklinde bir parçacık göz önüne alınır (Şekil 2.6.); boyutu tanımlamamız için çap ve genişliğin ikisi de gerekli olmaktadır. Şekil daha düzensiz durumda olduğunda, muhtemel boyut parametrelerinin sayısı artmaktadır.



Şekil 2.6. Numune parametreleri: a) küre b) pul c) yuvarlak düzensiz d) düzensiz

Aşağıda maddeler halinde parçacık boyutunu elde edebilmek için birçok ölçüm teknikleri sıralanmaktadır. Boyut; ölçülen özelliğe bağlılığından, çeşitli aygıtlar kullanılarak elde edilmiş olup, ölçüm sonuçlarında farklılıklar bulunması yaygın olmaktadır.

- Mikroskop ile inceleme
- Eleme
- Sedimentasyon
- Işık saçılımı ve kırınımı
- Elektriksel alan algılaması
- Işık engelleme
- X-ışını teknikleri

Lazerle boyut ölçme biriminde, tek renkli, yoğun ve paralel ışınlar üretmek amacıyla lazer kaynağı, ışın genişletici, ölçüm hücresi, Fourier merceği ve dedektör vardır. Örnek numune hazırlama biriminde mekanik mikser, santrifüjlü pompa ve ultrasonik

enerji uygulama özellikleri mevcuttur. Ultrasonik enerji, toprakların dağılması amacıyla; mekanik mikser analiz süresince süspansiyonun her yerde aynı kalmasını ve pompa ise süspansiyonun lazer ışınlarının önünden geçirilmesini görevini üstlenmektedir. Haznenin içinde 1 litre civarında suyla karışık halde bulunan örneğin, lazer ışınlarının önünde devamlı dolaşım yapması sağlanmaktadır. Bu esnada tanelere çarparak belli bir açıda kırılan lazer ışınları, Fourier merceğinden geçip dedektörün üzerine düşmektedir.

Dedektörün üstüne düşen ışınlar, bilgisayara bağlı olan analog-dijital dönüştürücü aracılığıyla aynı zamanda sayısal değere dönüştürülerek bilgisayara aktarılır ve özel bir uygulamayla ışınların kırınım açısından tane boyutu, yoğunluğundan ise hacimce tane yüzdeleri hesaplanmaktadır [26]. Tanelerin boyutları ile tanelere çarparak kırılan ışınların kırınım açısı arasında ters orantılı bir bağlantı vardır. Büyük taneler küçük açı ile kırılmaktadır küçük taneler ise büyük açıyla kırılmaktadır [27].

- **SEM ve EDS Analizleri**

Elektron mikroskobu yüzey topografyasını karakterize etmek amacıyla kullanılmaktadır. Elektron mikroskobu görevi numunenin yüzeyindeki elektronların dağılımını ölçerek malzemenin topografyasını çıkarmaktır [1].

EDS analizlerinde ise üretilen malzemelerin yüzey yapısında malzemeyi meydana getiren bileşenlerin birbirleri içinde dağılımları renklendirilmiş bir halde gözlemlenebilir. Ayrıca bileşenlerin yüzdeleri elde edilebilir [1].

2.10. Yüksek Sıcaklıklarda Borkarbür Sentezi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

William S. ve arkadaşları bu çalışmalarında, elektrik ark ocağının oksit seramiklerin işlenmesi için kurulmuş en iyi ve yaygın olarak kullanılan bir endüstriyel teknoloji olduğunu belirterek, hammaddelerin, oldukça büyük joule ve radyant ısıtma ile kolayca eritilebileceği, gerekirse karbon ve demir gibi metal indirgeyici ilaveleri ile indirgenebileceği ve daha sonra ürün katılaşması için kalıplara döküldüğünden, bu dökümlerin doğrudan refrakter olarak kullanılabilmesi veya daha yaygın olarak çok çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere ince boyutlara öğütülebileceğinden söz etmişler.

Ark fırınlarının, oksit olmayan seramiklerin üretiminde daha az kullanıldığını

belirterek, bu malzemelerin çoğunun erime noktaları 2000 ° C'nin üzerinde olduğu ve termal iletkenliklerinin yüksek olduğu, bu da reaksiyon ürünlerinin ark bölgesinin hemen dışında akması ve ark bölgesini çevreleyen bir sıvı havuzu oluşturmasından dolayı daha fazla donma olasılığının yüksek olduğu durumla sonuçlanacağını ve dolayısıyla üretimin nispeten küçük parti miktarları ile sınırlı kalacağını belirtmişler.

Ayrıca, ark ocağı prosesi ile nihai formu ürün elde edilemeyeceğinden bahsetmişler.

Borkarbür (B_4C) üretim miktarları yılda yaklaşık 500000 kg (Schwetz ve Lipp, 1985) gibi başarılar mevcut olduğunu ve bu nedenle, bu malzemenin üretim teknolojisini ayrıntılı olarak tartışacaklarını belirtmişler.

Borik asidin (H_3BO_3) dehidrasyonu ile, % 99,0 istenen saflıkta elde edilebilen susuz borik oksit (B_2O_3), fırında buharlaşma kayıplarını en aza indirmek için 4,76 mm (4 mesh) gibi kaba boyutlar tercih edilmiştir.

Borik oksitin çok hidroskopik olduğu ve neme dayanıklı torbalarda satın alınıp depolanması gerektiğinden bahsetmişler.

Bor karbür için nihai ürün spesifikasyonlarının çoğunun, % 99'dan fazla saflık gerektirdiği ve bu nedenle tercih edilen reaktan grafit kaynağının, grafit elektrotların tornalama işlemlerinden elde edilen genellikle saflığı % 99.9 C u aşan ve boyutları 2.38 mm (8 mesh) ve daha ince talaşları kullanmak gerektiğini belirtmişler.

% 78.3 bor içeren bir ürün elde etmek için stokiyometrik orana göre formüle edilmiş bir fırın karışımının, ağırlıkça % 62.4 susuz borik asit (B_2O_3) ve % 37.6 grafit parçacıkları içermesi gerektiği, bu oran, nihai ürün için belirtilen karbonun bor-molar oranına bağlı olarak değişeceğini belirtmişler.

Bununla birlikte, grafitin önemli bir kısmı hava ile oksidasyona uğrayacak ve bu nedenle stokiyometrik B_4C için karışım formülasyonları %71 bor / %29 karbon oranında karbon bakımından zengin olması gerektiğini belirtmişler.

Her bir karışıma daha önceki fırın çalışmalarından arta kalan yarı dönüşmüş 'eski' karışımı % 20 ila % 40 arası katmışlar, bu da daha az enerji girişi ve daha az duman üretimi ile sonuçlanacağından % 40 oranında enerji tasarrufu sağlamış.

Geri dönüşümlü karışım ve B₄C kırma işlemlerinden toplanan tozlar da hammadde verimliliğini artırmak için, karışımın % 10'una kadar miktarlarda karışıma dahil edilmiş.

Toplam karbon, toplam bor ve serbest B₂O₃ konsantrasyonları, her bir karışımda kullanılacak tüm hammaddeler için bilinmesi gerektiği belirtmişler.

Daha sonra her bir karışım için bileşenler istenen bor / karbon oranını sağlayacak oranlarda tartılıp toz kayıplarını önlemek için yeterli miktarda yaklaşık % 1 gazyağı ilavesiyle karıştırılarak hazırlamışlar.

İşlem açık tip 3 elektrotlu bir elektrik ark fırınında gerçekleştirilmiştir. Fırın içinde ark başlatılmış ve güç stabil olunca, ark devam ederken hazırlanan karışım 10 dak aralıklarla 50-60 kg beslenerek 18-20 saat boyunca işleme devam edilmiştir.

Fırın yüzeyindeki buharlaşma hızını her bir m² için 2,5m³/s olarak hesaplamışlar.

İşlem sonunda fırına besledikleri 7000 kg hammaddeden 900 kg ağırlığında 3 loblu bir kütük ürün 2300 kg yarı dönüşmüş ürün elde ettiklerini ve reaksiyon sırasında buharlaşma ile kaybedilen hammadde miktarını 500 kg olarak tespit etmişler.

Elde ettikleri kütük halindeki B₄C ürünü kırıp öğüttükten sonra demir ve B₂O₃ kalıntılarını uzaklaştırmak için sülfürik asit ile liç etmişler. [28]

Jung ve arkadaşları bu çalışmalarında, Bor karbür (B₄C) tozundaki serbest karbon kalıntısını en aza indirmek için, başlangıç malzemesi bileşimlerinin ayarlayarak karbotermal reaksiyon ile gerçekleştirmişler.

Karbotermal reaksiyon sırasında stokiometrik başlangıç bileşiminin B₂O₂ gazı biçimindeki bor kaybı nedeniyle, nihai B₄C tozları karbon kalıntıları içerdiğini ve bu kaybı telafi etmek ve stokiometrik orandan fazla B₂O₃ kullanıldığını belirtmişler.

İşlemin parametreleri, X-ışını kırınım analizi ve taramalı elektron mikroskopisi kullanılarak belirlenmiştir.

B₂O₃ (Junsei) ve karbon (<5 µm,% 99.5) istenen oranda ölçüldükten sonra, 24 saat karıştırılmış ve bu karıştırılan tozlar, 24 saat boyunca 60°C'lik bir fırında kurutulmuştur. Bu bor oksit-karbon karışımı, 10 mm çapında 5 mm kalınlığına sahip

yeşil peletler içine preslenmiş daha sonra bir fırında Ar akış atmosferi altında 20–300 dakika boyunca 500 ila 2100 °C arasındaki bir sıcaklıkta ısıtılmıştır. Reaksiyon optimum sıcaklıkta bittikten sonra fırın, oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

Fazların oluşumunu doğrulamak için başlangıç tozları ve sentezlenmiş tozlar üzerinde X ışını kırınım analizi, sentezlenen tozların morfolojisi ve partikül büyüklüğü SEM analizi kullanılarak araştırılmıştır.

- Kimyasal olarak homojen ve serbest karbon içermeyen B₄C tozu, karbotermal indirgeme işlemi ile sentezlendiğini,
- Isıl işlem sıcaklığını ve başlangıç öncü bileşimlerini optimize ederek, nihai B₄C tozlarının stokiometrisi başarıyla kontrol edilebileceğini,
- Fazla B₂O₃ bileşimi (veya karbon eksikliği olan bileşim) kullanan bu karbotermik indirgeme işlemi ile ince taneli ve iğne şekilli parçacıkların bir arada bulunduğu yüksek saflıkta serbest karbon içermeyen B₄C tozları üretildiğini savunmuşlardır. [29]

D.K. Bose ve arkadaşları bu makale, grafit dirençli fırınlarda da bor kaynağı olarak kullanılan borik asidin karbotermik olarak indirgenmesiyle bor karbürün (B₄C) sentezlenmesi üzerine yapılan araştırmaların sonuçlarını sunmuşlardır.

Farklı şarj karışımı, farklı karbon formları ve çeşitli ısıtma oranları ve reaksiyon süreleri ile çalışmalar yapılmıştır.

Makalede aynı zamanda çeşitli nükleer uygulamalara uygun düşük karbür içerikli malzeme elde etmek için gerekli öğütme ve liç önerileri sunmuşlardır.

İndirgeyici olarak aktif kömür kullanılarak yapılan deneylerinde karbon türünün düşük yoğunluğu nedeniyle, homojen bir hammadde karışımı elde etmekte çok zorlanmışlar.

Ayrıca, karbonun önemli bir kısmı, yüksek reaktivitesi nedeniyle daha düşük sıcaklıkta yanmıştır.

Bu işlemlerden ince pul şekilli ve çok düşük yoğunluğa sahipti ürün elde edilmiştir.

Kömür tozunun indirgeyici olarak kullanılması verimde marjinal iyileşmeye neden olmuş ve ürünlerin büyük bir bölümünün de düşük yoğunluklu toz olduğu fakat kömürdeki yüksek kül içeriği (>% 4) ürünü safsızlıkları ile kirlettiği tespit edilmiştir.

Safsızlıkları önlemek için, diğer çalışmalarda yüksek saflıkta grafit kullanımı düşünülmüştür.

Bu çalışmalardan elde edilen ürünlerin kalitesi oldukça tatmin edici, reaksiyonun çok yavaş olduğu görülmüştür. 12 saatlik test süresinde, bu grafit indirgeyici ile maksimum sadece % 35'lik bir dönüşüm elde edilebilmiştir.

En iyi sonuçlar, indirgeme maddesi olarak petrol kok tozu kullanıldığında elde edilmiştir.

Bir koni karıştırıcıda çok düşük kül içeriği (200 ppm) ne sahip yerli petrol kok tozu ile homojen bir şarj karışımı hazırlanmış bu karışım ile indirgeme reaksiyonu oldukça hızlı ilerlemiş ve 12 saatte % 70'ten fazla dönüşüm gerçekleştirilebilmiştir.

Yaklaşık % 50'si, çok yüksek yoğunluk ve saflığa sahip kısmen kaynaşmış ürünler elde edilmiştir.

Petrol kokunun en iyi indirgeyici olduğunu tespit ettikten sonra, kaliteli karbür maksimum verimi için optimum borik asit / karbon oranını bulmak için bir dizi deney gerçekleştirilmiştir.

Başlangıçta borik asit ve karbon oranı 3.00: 1 oluşan şarjın bor oranı buharlaşma ile kaybolan bor oranını telafi etmesi amacıyla 3.50:1 e kadar artırılmasıyla ürünün bor içeriğinin ağırlıkça % 77.0'dan 79.3'e yükseldiği ve serbest karbonun sırasıyla % 0.06'dan <0.02'ye düştüğü görülmüştür. Bununla birlikte, şarjdaki karbon eksikliğinden dolayı bor karbür dönüşümünde hafif bir düşüş fark edilmiştir. 3.3'ün borik asit / karbon oranı, karbür verimi ve kalitesi açısından ideal kabul edilmiştir.

Fırının ısıtma hızının bor karbür oluşumu üzerinde önemli bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Daha hızlı ısıtma hızı, daha yüksek miktarlarda kısmen sinterlenmiş ve yoğun karbür üretilmesine de yardımcı olmuştur. Tespit edilen 12 saatlik optimum süre sonunda ortalama olarak, şarjdaki borun yaklaşık % 70'inin bor karbüre

dönüştüğü görülmüştür. BWR tipi reaktörler için kontrol çubuklarının üretimi için yüksek yoğunluğa ($> 1.68 \text{ g / cc}$) sahip yüksek saflıkta bor karbür ($> \% 78 \text{ B}$) toz karışımları elde etmek için, endüstriyel ölçekli işlemlerden elde edilen kısmen kaynaşmış bor karbür, parçalama, öğütme ve manyetik ayırmadan sonra elde edilen toz, demir ve reaksiyona girmemiş kalıntı oksit in uzaklaştırılması için ($80 \text{ }^\circ \text{C}$) sıcaklığında HCl ve daha sonra $\% 2$ 'lik kostik soda çözeltisi ile liç edilmiş ve iyice yıkandıktan sonra, $200 \text{ }^\circ \text{C}$ 'de kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Çalışmanın, grafit dirençli bir fırında borik asidin karbotermik indirgenmesiyle yüksek kaliteli bor karbürün endüstriyel ölçekli üretiminin teknik fizibilitesini gösterdiği kanısına varmışlardır. Bu işlemde elde edilen ürün, nükleer reaktörler için kontrol çubuklarının ve koruyucu malzemelerin imalatında nötron emici olarak başarıyla kullanılmıştır. [30]

G. Goller, C. Toy ve arkadaşları,

Bu makalede karbotermik redüksiyon ile bor karbür üretiminde ürünün kalitesini ve ekonomik verimini etkileyen çeşitli faktörler tartışılmıştır.

Borik asidin karbotermik indirgenmesi, diğer bor karbür üretim yöntemlerine göre bilimsel ve ekonomik avantajları olduğunu, $2000 \text{ }^\circ \text{C}$ 'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda uygun bir serbest enerji değişimine sahip olan kuvvetli endotermik reaksiyonun, sadece özel olarak tasarlanmış grafit dirençli bir fırında gerçekleştirileceğini ve en iyi başlangıç maddeleri olarak borik asit ve petrol koku olduğunu, Şarjın bileşimi, elde edilen bor karbür kalitesi ve ayrıca verim üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu, Borik asit yerine bor anhidrit kullanımı verimi azaltacağını, verimin fırının ısıtma koşullarından da etkileneceğini belirtmişler.

Bor karbür verimi önemli ölçüde iyileştirilebileceğini ve bu nedenle bor karbür üretiminde spesifik enerji tüketimi borik asit-petrol kok karışımına optimum miktarda tuz eklenerek önemli ölçüde azaldığını gözlemlemişler.

Yaptıkları çalışmalar sonucunda;

- Bor karbür, grafit çubuk etrafındaki şarjın bulunduğu bir elektrik direnç fırınında borik asit veya bor anhidritin (petrol koku kullanılarak) karbotermik

indirgenmesi ile üretilebileceği,

- Şarj bileşimi, H_3BO_3 / C oranı, ürünün kimyasal bileşimini ve ayrıca bor karbür verimini belirlediğini; en yüksek bor içeriğine sahip ve serbest karbon içermeyen bir ürün, 3.6 H_3BO_3 / C oranına sahip bir şarj ile elde edileceğini; bu oranın 3.3'te tutulduğunda en az verim elde edileceği,
- İndirgeme sırasında ark oluşumu verimi önemli ölçüde azaltacağı fakat ürünün kimyasal bileşimi üzerinde bir etkisi olmadığı,
- Şarjda H_3BO_3 yerine B_2O_3 kullanıldığında ürün verimliliğinde azalma meydana geleceği,
- Şarjda ağırlıkça % 1,5 sodyum klorür katkı kullanımı, indirgenme verimliliğinde çok belirgin bir iyileşme ile sonuçlanacağı, böylece bor karbür oluşumu için spesifik enerji gereksinimini % 20 azaltacağı kanısına varmışlar.” [31]

Shuaibo Gao ve arkadaşları,

Bir elektrik ark ocağı (EAF) kullanılarak geleneksel üretim prosesleri ile elde edilenden daha yüksek saflıkta bor karbür elde etmek için, borik asidin (H_3BO_3) karbon ile karbotermal indirgemesi düşük maliyetli, düşük enerjili, çevre dostu yeni bir proses için tasarlanmış sıcaklık kontrollü elektrik rezistanslı fırın (ERF) kullanmışlar.

İşlemi peletleme aşaması, düşük sıcaklıkta dehidrasyon aşaması ve yüksek sıcaklıkta indirgeme aşaması ile üç aşamada gerçekleştirmişler.

Optimal koşullar 20 MPa peletleme basıncı, 400 ° C dehidrasyon öncesi sıcaklık, 3.38 H_3BO_3 / C oranı ve 1900–2300 ° C indirgeme sıcaklığı olarak belirlemişler.

Bor karbür oluşumu, düşük sıcaklıkta sıvı-katı reaksiyonlardan artan sıcaklıkla gaz-katı reaksiyonlara geçeceğini belirtmişler.

Ayrıca, CO kısmi basıncının azalmasının bor karbür sentezi için faydalı olduğu doğrulamışlar.

Önerilen işlem, büyük miktarlarda su buharlaşmasının ve geleneksel EAF işlemi

tarafından sergilenen kararsız indirgeme sıcaklığı ve B / C oranlarının neden olduğu dezavantajları elimine edeceğini belirtmişler. Ayrıca, bu işlemin yüksek saflıkta bor karbür üretmek için daha kararlı ve kontrol edilebilir bir indirgeme sıcaklığı sağlayacağını, bu da enerji tüketimini, ürün kalitesini ve maliyet verimliliğini artırıp ve esas olarak bor oksitlerinin buharlaşmasından ve yoğunlaşmasından kaynaklanan hava kirliliğini azaltacağını belirtmişler.

Bu çalışmada, bir E.A.F.'da bor karbürün ticari üretimi analiz edilmiş, yüksek saflıkta borkarbür'ün üretimi için ana darboğazların, yüksek enerji tüketimi, yüksek bor kaybı oranı, ciddi çevre kirliliği ve yüksek üretim maliyeti gibi sorunlar olduğu, ERF kullanarak karbotermik indirgeme işlemiyle yüksek saflıkta bor karbür üretmenin yeni bir yolu olan bu yöntemin enerji tasarrufu ve çevre dostu olarak önerilebileceği, peletleme aşamasında, hammaddelerin daha kararlı bir B / C oranı elde edileceği ve ayrıca 20 Mpa peletleme basıncı ile bor ve karbonun birbirine infiltrasyonu'nun artacağı, dehidrasyon öncesi aşamada, 400 °C sıcaklıkta hammaddelerin su muhtevasının uzaklaştırılmasıyla kararlı bir B / C oranı ve yüksek dehidrasyon verimliliği elde edileceği, yüksek saflıkta bor karbür üretmek için yüksek sıcaklıklarda yani indirgeme aşamasında, H₃BO₃ / C oranının 3.38 olması gerektiği, hesaplanan optimum indirgeme sıcaklığının 1900–2300 °C aralığında olduğu, dahası, CO kısmi basıncındaki azalmanın, bor karbür sentezine önemli ölçüde katkıda bulunduğu, son olarak, EAF yöntemi kullanılarak elde edilen ürünün % 10-12 olan serbest karbon oranı önerilen yöntem ERF kullanılarak % 0,25 gibi bir orana azalacağı, kanısına varmış ve yüksek miktarlarda üretim yapabilmek için bu ERF sistemini geliştirme araştırmalarına başlamışlardır. [32]

Atasoy yapmış olduğu çalışmasında, B₄C oluşumu üzerine Al tozunun etkisini araştırmıştır. Çalışmasını karışım hazırlama, indirgeme ve karakterizasyon şeklinde üç aşamada tanımlanmıştır.. Borik asite stokiometrik oranlarda metalik Al ve C' u ilave ederek karışımı hazırlanmış, bor/karbon oranı 5 olarak hazırladığı 20 gramlık karışımı daha sonra 1200-1450°C arasındaki sıcaklığa argon atmosferinde ısıtılmıştır. Numunelerin karakterizasyonu için XRD, SEM ve EDS analizinden faydalanmıştır. İndirgeme işlemine tabii tutulan numuneleri, öğütürerek 500 ml su içerisinde 30 dak. kaynatılarak liç işlemine tabi tutmuştur. Daha sonra çözelti süzülüp 120°C de kurutulmuştur. Elde edilen nihai ürün, X ışınları (XRD), ve

taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve kimyasal analizleri (EDS) yapılmıştır.

Alimünotermik reaksiyonun yüksek derecede ekzotermik reaksiyon olduğundan dolayı 1400 °C altı sıcaklıklarda deney şartlarında bor karbür oluşumunun mümkün olup olmadığını görmek amacıyla deney sıcaklığı 1300 °C den başlatılmıştır

Elde edilen XRD grafiklerinden 1300°C' de 5 saat reaksiyona tabi tutulan üründe halen daha başlangıç malzemelerinin hala bulunduğu, 1500°C' de 5 saat sonrası termik proses sonucunda (Borik Asit, Alüminyum ve Karbon) ana piklerin tamamen kaybolduğunu ve farklı fazlara dönüştüğü görülmüştür.

Metalik alüminyum etkisini belirgin bir şekilde görmek için, borik asit ve karbon karışımı Al olmaksızın 1500° C' de 5 saat karbotermal indirgeme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen ürünün X- ışınları analizi sonuçlarında beklenildiği gibi herhangi bir Al₂O₃, AlB, AlBC fazlarına rastlanılmamıştır. Diğer taraftan B₄C fazı belirgin bir şekilde görülse de ortamda B₄C' ye dönüşmemiş borik asit görülmüştür.

Bu çalışmanın en belirgin özelliğini, metalik toz ilavesi ile reaksiyonun ekzotermik hale dönüşerek gerekli olan enerjinin reaksiyon ortamından sağlanması ve geleneksel proseslerde gerçekleşen katı-gaz veya katı-katı reaksiyon mekanizması, sıvı-sıvı ve sıvı-gaz reaksiyon mekanizmasına dönüşmesi şeklinde yorumlanmıştır

Reaksiyon sonucunda, bor karbür (B₄C), alüminyum-bor karbür (B₄AlC) ve alüminadan (Al₂O₃) oluşan bir seramik kompozit tozu üretilmiştir. [33]

Alizadeh ve arkadaşları, karbotermik indirgeme işleminin Bor karbür tozu üretimi için kullanılan ekonomik bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Bu makalede bu yöntem ile ticari saflıktaki ham malzemeler kullanılarak bor karbür tozu üretilmiştir. Çalışmaları sırasında bor kaynağı olarak borik asit ve indirgeyici elemanlar olarak aktif karbon ve petrol koku kullanmışlardır. 44µm'den daha küçük boyutlu karbon ve borik asit ihtiva eden karışımlarını grafit bir pota içerisine yerleştirmişler ve bir tüp fırın içerisinde 1400-1550°C sıcaklıklarda 1-5 saat sürelerde argon atmosferi altında ısıtma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Bu 1-5 saat ısıtma reaksiyona girmemiş başlangıç hammaddeleri olsa da, bor karbür tozunun oluşması ile sonuçlanmıştır.

Borik asit'in karbon ihtiva eden malzemeye optimum ağırlıkça oranının sırasıyla 3.5 ve 3.3 olduğu şeklinde değerlendirmişlerdir. Bu karışımların 5 saat 1470 ° C'de ısıtılmasından geçirilmesi, sırasıyla ağırlıkça yüzde 0.82 ve 0.59 serbest karbon içeren bor karbür tozlarının senteziyle sonuçlandırmışlardır. 1400°C gibi düşük bir işlem sıcaklığında reaktantların karışımından bor karbür tozu şekillendirilememiştir. Artırılan sıcaklık ve bu sıcaklıklarda daha uzun tutma süreleriyle elde edilen bor karbürün daha ince bir kristal boyutlu dağılımıyla sonuçlandığını tespit etmişlerdir.

Serbest karbon içermeyen bor karbür elde etmek için borik asit: karbon aktif oranı 3.3 ve borik asit – petrol 3.5 kok oranı, optimum oranlar olarak olduğu şeklinde yorumlamışlardır.

Karışım reaktantları içerisine ilave edilen ağırlıkça %1.5 NaCl ün reaksiyonun ilerleme hızı ve bor karbür içeriğini artırdığı kanaatine varmışlardır.[34]

Shi ve arkadaşları B₄C nanopartiküllerini 450°C' de yardımcı indirgeme yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Sentezleme işleminde, reaktantlar olarak BBr₃ ve CCl₄, redüktant olarak metalik Na kullanarak bir otoklav içerisinde gerçekleştirmişlerdir.

8 g metalik Na, 5,5 ml BBr₃ ve 1,4 ml CCl₄ tan hazırlanan çözelti bir 50ml lik metalik tüp içerisinde otoklav içerisine yerleştirilmiş ve 450 C de 8 saat tutulmuştur ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen ürün NaCl ve impuriteyi uzaklaştırma için, sırasıyla etanol, seyreltik hidroklorik asit ve saf su ile yıkanmış ve süzülerek 60°C'de vakum ortamında 4 saat kurutulduktan sonra nihai gri toz ürünü elde edilmiştir.

Ürün karakterizasyonunu TEM ve XRD kullanarak yapmışlardır.

TEM fotoğraflarında B₄C kristallerinin küresel ve çubuksu yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir.

Küresel parçacıkların ortalama boyutu 80nm çubuksu olanların 200nm çap ve 2,5 µm boyunda olduğunu belirtmişlerdir. 500°C reaksiyon sıcaklığı üzerinde B₄C parçacıklarının boyutunun arttığını belirtmişlerdir.

Optimum sıcaklığın 450°C' ve 450°C' de 2 saat' den daha kısa sürelerde uygun

olabileceğini 3-10 saat kristal yapı üzerinde önemli bir etkisi olmadığını, ifade etmişlerdir.

Sonuç olarak;

- B₄C ultra ince tozların, 450°C'lik düşük sıcaklıkta kaynak malzemeler BBr₃ ve CCl₄ kullanılarak bir yardımcı indirgeme yoluyla başarıyla sentezlenebileceği,
- Yardımcı indirgeme prosesi sırasında oluşan yüksek sıcaklık ve yüksek basıncın ve metalik Na miktarının fazlalığının, kristal B₄C'nin oluşumunda önemli roller oynayabileceği,
- Önceki yöntemlerle karşılaştırıldığında, bu yöntemin basit bir işlemle daha düşük maliyetli hammaddeler kullanılarak çok düşük bir sıcaklıkta B₄C'nin hızlı bir şekilde oluşturulmasına izin vereceği ve bu yöntemin diğer karbürleri sentezlemek için genişletilebileceği kanısına varmışlardır. [35].

Alp ve arkadaşları, bor karbürün özellikleri ve askeri, sivil uygulama alanlarında kullanım alanı olduğunu belirtmişler ve Bor karbür üretimi için pek çok yöntem bulunduğu ve bunlardan bazılarının; sol jel, kimyasal buhar biriktirme, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık ve karbotermal indirgeme yöntemleri olduğundan çalışmalarında bahsetmişler. Yaptıkları çalışmanın amacını ise, düşük sıcaklıklarda yardımcı indirgeme yöntemiyle bor karbür tozu sentezlemek olduğunu vurgulamışlardır.

Başlangıç maddeleri olarak BBr₃, CCl₄ ve yardımcı indirgeyici olan Na kullanılmışlardır. Çalışmada 400°C, 450°C ve 500°C olmak üzere 3 farklı sentez sıcaklığı ve 2 ile 10 saat arasında 5 farklı tepkime süresi ile tepkime gerçekleştirildiğini belirtmişlerdir.

Nihai ürünlerin karakterizasyon işlemleri FT-IR, TGA/DTA, XRD, SEM/EDS ve parçacık boyut dağılımı analizi ile yapmışlardır.

Sonuçta ,bu çalışmada farklı sıcaklık ve tepkime sürelerinde bor karbür üretilmiş FT-IR sonuçlarına göre en uygun parametreler 450°C ve 8 saat olarak belirlediklerini, bu numune üzerinde yapılan FT-IR analiziyle 1190cm⁻¹ dalga boyunda görülen pik, yapıdaki bor-karbon bağlarının varlığını ispatladığını 450°C'da

diğer tepkime sürelerinde de bu bağın görölmesi, bu sıcaklığın bor karbür öncül maddesinin üretimi için uygun olduğunu savunmuşlar. SEM görüntüleri ile parçacık boyut analizinde elde edilen sonuçlar karşılaştırdıklarında, parçacıkların ortalama çapının 26µm'den daha küçük olduğu görüldüğünü, bunun nedeni, paçacık boyut analizi esnasında meydana gelen topaklaşma olduğunu, dolayısıyla elde edilen tozun ortalama parçacık çapının 26µm'den daha az olduğu söylenebileceğini iddia etmişler.

450°C ve 8 saat boyunca gerçekleştirilen tepkime ile elde edilen toz ürünün mikron boyutunda olduğu ve bu tozun bir bor karbür öncül maddesi olduğunu ve bu toz ürünün 700°C' de 3 saat boyunca sinterlendikten sonra yapılan XRD analizi ile, kristal bor karbür oluşumunun başlattığını çalışmalarında öne sürmüşlerdir [36].

Kakiage ve arkadaşları, Kristalize bor karbür tozunu borik asit (H_3BO_3) ve gliserinden ($C_3H_8O_3$) yoğunlaştırılmış bir ürünü karbotermal indirgeme ile sentezlemişlerdir.

Yoğunlaştırılmış ürün, eş molar miktarlarda H_3BO_3 ve gliserin doğrudan karıştırıldıktan sonra bir alumina kroze içinde 150 °C de dehidrasyon yoluyla hazırlanmış, daha sonra fazla karbonun elimine etmek için kül fırınında 250 °C de 2 saat 350 °C de 2 saat ve 450–650 °C de 2 saat ısıtmaıyla piroliz edilerek başlangıç tozu elde edilmiş . Hazırlanan bu başlangıç tozu B_2O_3 /karbon ikili sürekli ađ yapısında olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen başlangıç tozu, öğütüldükten sonra grafit bir tekneye konuldu ve 10 ° C / dakikalık bir ısıtma hızı ve (200 ml / dakika) Ar akışında 5 saat boyunca 1100-1300 ° C'de ısıtılmıştır.

Başlangıç tozu ve nihai ürün karakterizasyonunu FT-IR , XRD ve SEM kullanarak yapmışlar,

Başlangıç tozu içerisindeki B_2O_3 miktarını, bir gösterge olarak fenolftalein kullanılarak ve sodyumhidroksit çözeltisi ile manitol- H_3BO_3 kompleksinin titrasyonu ile H_3BO_3 olarak belirlenmiştir.

Kalıntı karbon olmaksızın kristalize bor karbür tozunu belirtilen başlangıç tozundan argon atmosferi altında 1250 °C sıcaklıkta 5 saat süre zarfında başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir.

B₄C kristal tozu, yoğunlaştırılmış bir H₃BO₃-gliserin ürününden karbotermal indirgeme işlemi ile sentezlenebildiği. Yoğunlaştırılmış üründe borat ester (B–O–C) bağları oluştuğu. Kristalli B₄C'nin oluşumu 1150 ° C'de başladığı ve artık karbon içermeyen kristalli B₄C tozu, en düşük sıcaklık 1250 ° C'de 5 saat boyunca ısıtılarak B₄C sentezlenebileceği kanısına varmışlardır. [37]

Kobayashi ve arkadaşları, B₂O₃ ve karbon siyahı kullanarak bor karbür tozu sentezlenmesi için karbotermal indirgeme yöntemini uygulamışlar ve bor karbür parçacıklarının morfolojisi üzerine ısıl işlem sıcaklığının, ham karışımın başlangıç kompozisyonunun etkilerini tespit amaçlı incelemeler yürütmüşlerdir.

Ortalama 80nm boyutunda olan B₂O₃ ve karbon siyahı polietilen reçine bilyaları ile plastik bir kaba koyarak ve bu plastik kabı da bilyalı kurutucuya koyarak karıştırmışlar, bu toz karışımlarını tek eksenli bir preste 30Mpa da preslemiş ve grafit bir pota içerisine yerleştirmişlerdir. Hazırlanan bu kompaktları, bir grafit ısıtıcı fırını kullanılarak (2 l/ dak) argon (Ar) gaz akışında 30 ° C / dakikalık bir ısıtma hızıyla 3 saat boyunca 1450-1750 ° C arası sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutmuşlar.

1450°C' de sentezlenen bor karbür parçacıklarının morfolojisinin tam anlamıyla küresel şekilli olduğunu belirtmişlerdir. 1550°C' de sentezlenen bor karbür tozu iri ve çok yüzlüden (açılı) iskelet şeklinde değişebildiğini göstermişlerdir ve bor karbür parçacık boyutu başlangıç malzemelerindeki bor oksitin miktarındaki artış ile arttığını söylemişlerdir.

1650°C aşıldığında sentezlenen bor karbür tozunun topaklanmış küçük birincil dentrit benzeri parçacıklar şeklinde görüldüğünü belirtmişlerdir. 1750°C' de sentezlenen birincil bor karbür parçacıklarının morfolojisinin başlangıç malzemelerindeki bor oksitin miktarındaki artış ile çokgen den küresel forma değişebildiğinden bahsetmişlerdir.

Sonuç olarak ısıl işlem sıcaklığının ve ham karışımların başlangıç bileşimlerinin, birincil partikül büyüklüğü ve birincil B₄C partiküllerinin morfolojisi ile birlikte esas olarak B₄C çekirdek sayısını etkilediği açıklığa kavuşturulmuştur. [38]

Kakiage ve arkadaşları, Kristalize bor karbür (B₄C) tozunu borik asiti mannitol ile

yoğunlaştırarak elde ettikleri bor oksitin karbotermal indirgemesi ile sentezlemişlerdir. Borik asiti saf su içerisinde 80°C’ de ısıtılarak ve karıştırılarak çözündürme işlemi ne tabi tutmuşlar. Daha sonra bu çözeltiye saf suda çözülen mannitol eklemişler ve su buharlaştırılana kadar ısıtma işlemine devam etmişler ve 100°C’ de vakum altında kurutma işlemine tabi tutmuşlardır. Homojen bir yapıya sahip olmasına rağmen karbotermal indirgeme için gerekli olana kıyasla fazla olan karbon içeriğine sahip olan öncül bileşim elde edilmiştir. Fazla karbonun eliminasyonunu sağlamak için havada tokmak ile öğütme sonrası alumina pota içerisine yerleştirmişler ve 300-500 °C’ de 0.5-20 saat 10°C/dak ısıtma hızında (200ml/dak) argon akışı altında havada termal ayrıştırma işlemini uygulamışlar.

Daha az serbest karbonlu B₄C tozunun, yoğunlaştırılmış ürünün Ar akışında, 400 ° C’de 3 saat süreyle havada ayrışma yoluyla elde edilen öncülün 1250 ° C’de 5 saat süreyle ısıl işlem ile sentezlenebileceğini. Bu öncülün yapısal homojenliğinin daha düşük B₄C oluşum sıcaklığı sağlayabileceğini,

Bunun yanı sıra başlangıç malzemelerinin yapısal homojenizasyonu düşük sentezleme sıcaklığındaki bor karbür oluşumunu etkilediğini söylemişlerdir.

Bu sonuçlara dayanarak , yoğunlaştırılmış ürünün havada termal ayrışması ile elde edilen bileşimin, öncünün B₂O₃ ve karbon bileşenlerinin uyumluluğunun ve homojenliğinin, kristalize B₄C tozunun hazırlanan öncül ile düşük sıcaklık senteziyle oluşabileceğini gösterdiğini savunmuşlardır. [39]

Kobayashi ve arkadaşları, Bu çalışmada bor karbür (B₄C) tozlarını B₂O₃, karbon siyahı ve oluşmuş bor karbür çekirdeklerinden oluşan karışımlar kullanarak karbotermal indirgeme yöntemi ile sentezlemişler ve bor karbür tozlarının sentezlenmesinde morfolojisi ve verimliliği üzerindeki oluşmuş bor karbür çekirdek ilavesinin etkilerini araştırmışlar.

Ortalama 80nm boyutlu B₂O₃ ve karbon siyahı, 0,8 µm ve 10 µm boyutlu bor karbür çekirdek tozları ile silisyum karbür havan kullanarak 1 saat süreyle alkol ortamında karıştırmışlar. Toz karışımlarını grafit bir pota içerisine yerleştirerek grafit ısıtıcılı bir fırında (2L/dak) argon akışı altında 30°C/dak ısınma hızında 1450-1750°C’ arasındaki sıcaklıklarda 3 saat süreyle işleme tabi tutmuşlar. Oluşan ürünü

XRD ve SEM kullanarak karakterize etmişler.

B₂O₃ ve karbon başlangıç malzemelerine eklenen bor karbür parçacıklarının bir tohum gibi işlev yaptığını ve kristal büyümesini geliştirerek sentez verimini artırdığını belirtmişlerdir. 1450°C’ deki ısı işlem ile elde ettikleri bor karbür ürün verimliliği bor karbür çekirdek tanelerinin artmasıyla birlikte artmıştır.

Isıl işlemin 1550- 1750°C’ de olması durumunda B₄C-çekirdek/B₂O₃ oranındaki artışla birlikte artan bor karbür ürün verimliliği küçük tanelerde 0,05 te büyük tanelerde 0,010 dan sonra azalmaya başlamıştır.

Önemli bir miktarda geliştirdikleri bor karbür verimliliğini benzer şartlar altında 1450°C ve 1550°C ısı işlem sıcaklığı altında çekirdekler olmaksızın elde ettikleri borkarbür verimliliği ile karşılaştırmışlardır.

- Sonuçta, kesilmiş sekiz yüzlü şeklindeki B₄C partikülleri, geniş bir ısı işlem sıcaklığı aralığında taneleri eklenerek sentezlediklerini,
- Elde edilen B₄C tozunun parçacık boyutunun, eklenen B₄C tohum taneciklerinin artmasıyla azaldığını,
- Daha az miktarlarda B₄C tanelerinin eklenmesi durumunda 1450 ve 1550 ° C sentezlenen B₄C parçacıklarının morfolojileri çok yüzlü kesilmiş oktahedra ve ikizleri iken 1750 ° C de sentezlenen B₄C parçacıklarının morfolojileri dendritik ve çok yüzlü olduğunu,
- Daha fazla miktarlarda B₄C tanelerinin eklenmesi durumunda, 1450-1750 C sıcaklıklarında sentezlenen B₄C parçacıklarının morfolojilerinin esas olarak kesilmiş sekiz yüzlü ve kalın plaka benzeri olduğu savunmuşlardır.[40]

Chang ve arkadaşları B₄C nano partiküllerinin Barnstead, F59300CM olarak bilinen bir yüksek sıcaklık (max:1700°C) fırın reaktöründe sentezlemişler ve irdelemişler.

Amorf Bor ve ince taneli amorf karbonu vakum altında 100-200 °C de kuruttuktan sonra döner kırıcıda 4:1 oranında karıştırarak grafit pota içerisinde ve fırın reaktörünün merkezine yerleştirmişler. 150 °C’ de vakum altında birkaç saat ısıttıktan sonra 200 lt/dak argon akışı altında 30 dak da 450 °C ye ısıtmış ve son

olarak 1500-1600 °C' ye ısıtarak burada 1-4 saat aralığında belli sürelerle tutmuş ve oda sıcaklığına soğutmuşlar.

Elde ettikleri tozu etanol ile çözmüş kalıntı boroksit vb. parçaları filtrelemiş ve kurularak XRD, SEM, TEM, HRTEM ve EDS analizleri ile karakterize etmişler.

Taramalı elektron mikroskobu çalışmaları (SEM) ile B₄C parçacıklarının 50 nm' den 350nm'ye değiştiğini, ortalama boyutunun ise 200nm olduğunu göstermişlerdir. XRD ve TEM analizleri ile hazırlamış oldukları nano partiküllerin yüksek yoğunluklu ikiz yapısı ile B₄C kristalize yapısının olduğunu belirtmişlerdir.

Özellikle TEM incelemeleri ile geniş bir çoğunluktaki B₄C parçacıklarının, eş eksenli şekil ve ikiz yapısını sergilediğini bildirmişlerdir. Parçacıkların bazılarının yüzeyinde ince amorf yapısındaki kaplama hariç, parçacıkların çoğunluğunda baskın kafes yapısı olduğunu belirtmişlerdir. Aslında yüksek yoğunluklu ikizlerin yüzey hataları olduğunu, bazı yönlerde atom düzlemlerinin sıralamasını değiştirebildiğinden bahsetmişlerdir. Daha yüksek sıcaklık veya yüksek sıcaklık reaksiyonları ile bu gibi hataların azaltılabileceğinden bahsetmişlerdir

Özetle, ortalama büyüklüğü 200nm bor karbür (B₄C) nano parçacıklarının, geleneksel bir yüksek sıcaklık fırın reaktöründe, amorf bor ile karıştırılmış ultra ince amorf karbonun ısıtılmasıyla verimli bir şekilde hazırlanabileceği hazırlanan B₄C nano parçacıklarının yüksek yoğunluklu bir ikiz yapıya sahip olduğu, B₄C'deki lokal kompozisyon analizi, ilk kez EELS kullanılarak deneysel olarak elde edildiği, bu da numunedeki 4: 1 bor / karbon oranına rağmen, B / C oranının parçacıktan parçacığa değiştiğini, bor ve karbon içeriğinin nispeten bir parçacık içinde sürekli olarak dağıldığını kanıtladığını ve nihai B₄C ürününü serbest B ve C dan arınmış olarak sentezlediklerini savunmuşlar [41].

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Giriş

Yapılan çalışmada, B₄C üretimi amacıyla BOROPTİK Mühendislik, Ar-Ge, İmalat ve Ticaret A.Ş. firmasına ait elektrik ark fırınının baca tozu, borik asit ve karbon karışımı kullanılmıştır. Karakterizasyon işleminde titrasyon yöntemi kullanılarak bor oranı tespiti ve karbon analizörü ile de karbon oranı tespit edilmiştir. Tez çalışması kapsamında, karakterizasyonu yapılan baca tozları 1/2 , 1/4, ve 1/8 oranlarında borik asit ile karışım yapılarak B₄C üretimi gerçekleştirilmiş ve mikron boyutta öğütülmeye çalışılmıştır. Her bir karışım oranına göre elde edilen ürün ayrı ayrı öğütülerek karakterize edilmiştir.

3.2. Baca Tozu ve Borik Asit Karakterizasyon'u

3.2.1. Bor Oranının Tespiti

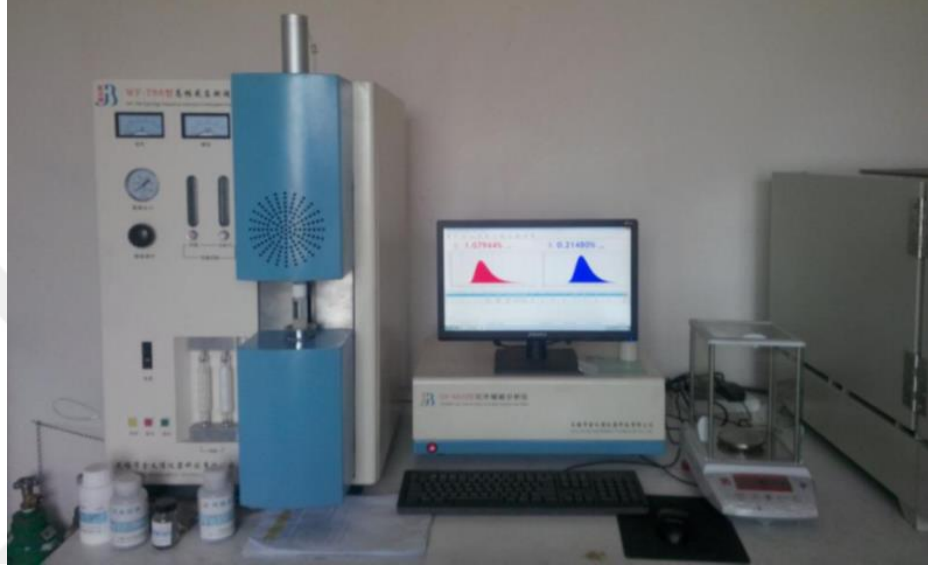
Baca tozu ve borik asitin % Bor oranının tespiti için ASTM C791 standardına uygun olarak bir dizi titrasyon testi işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Titrasyon İşlemi

3.2.2. % Karbon Oranının Tespiti

Baca tozunun %C içeriğinin tespiti amacıyla Şekil 3.2’de görülen karbon analizörü kullanılmıştır. Testler her bir numune için ayrı ayrı mantıklı ve cihaz klavuzuna göre düzgün ölçüm grafikleri elde edilinceye kadar tekrarlanmıştır. Test sonucu elde edilen ölçüm değerlerinin ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.2. Karbon Analizörü

3.3. Bor Esaslı Baca Tozundan Borkarbür Üretimi

3.3.1. Hammadde Hazırlama

Kullanılan hammaddeler baca tozu(B_2O_3), borik asit (H_3BO_3) ve karbon dur.



Şekil 3.3. B_4C üretimi için kullanılan hammaddeler

Tablo 3.1. Hammadde karışım oranları

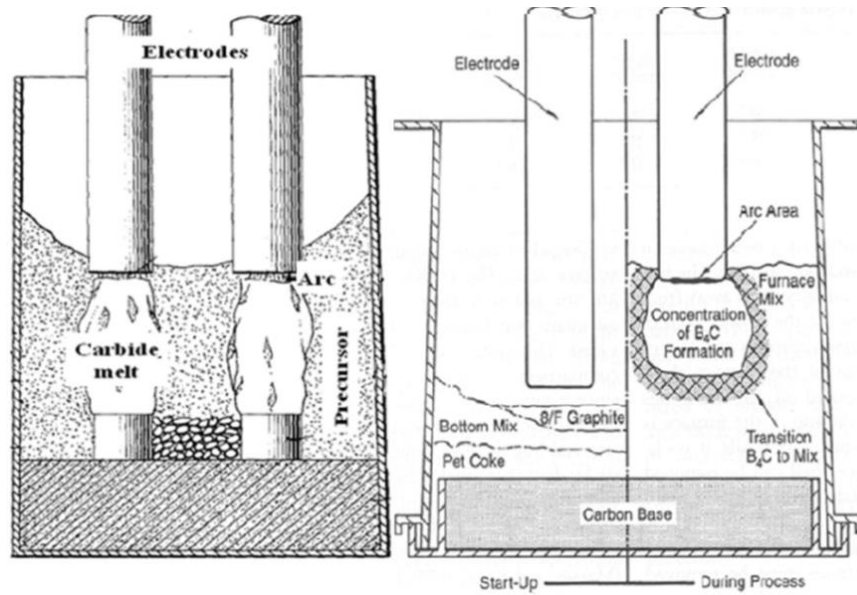
Kullanılan Hammadde	1. Karışım	2. Karışım	3. Karışım
Baca Tozu	1/2	1/4	1/8
Borik asit	1/2	3/4	7/8

Baca tozu partikülleri 1/2, 1/4 ve 1/8 gibi çeşitli oranlarda borik asitle karıştırılarak 3 farklı hammadde karışımı hazırlanmıştır. Her bir karışım üretim sırasına göre, karışım ve karbon belli oranlarda tartım yapılarak karıştırıcıda homojen bir şekilde karıştırılmıştır.

Elde edilen hammadde karışımı daha sonra fırına beslenmek üzere üretime hazır bekletilmiştir.

3.3.2. Elektrik Ark Fırını Kullanılarak B₄C Üretim Süreci

Üretim için 2000-2500°C sıcaklıklara çıkılabilen Elektrik ark fırını kullanılmıştır. Fırın potası hammadde ile doldurulup ve ark başlatılmış ve hazırlanan hammadde karışımı sürekli fırına beslenmiştir. Proses süresi fırın büyüklüğü ve çalışılan güç oranına göre 16-22 saat sürebilen bu üretim yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 3.4. E.A.F. Ark Prosesi Ark Başlangıcı Ve Ark Süreci Örnekleri [42,43]



Şekil 3.5. Elektrik Ark Fırını

3.3.3. Proses sonlandırma ve ürün çıkarma

Fırın kapasitesine göre belirlenen üretim saati dolduğunda fırının gücü kesilerek üretim süreci tamamlanmış ve pota içerisinde oluşan bor karbür kütüğü ergiyik içerisinde alınarak soğuması için kırma ve öğütme bölümüne tahliye edilmiştir.



Şekil 3.6. B₄C Kütük Soğutma İşlemi

3.4. Kırma Öğütme İşlemi

Soğumadan çıkan borkarbür kütüğünün üzerindeki kalıntı cüruf benzeri hammadde karışımı temizlendikten sonra önce kaba kırma sonra ince kırma ve daha sonra mikronize öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.7. Nihai ürün B₄C Kütüğü

3.4.1. Kaba ve ince kırma 0-3 mm

Bu işlem için Şekil 3.8. de görülen kırıcılar kullanılmış ve bu işlem 5 aşamada gerçekleştirilmiştir.

1. Aşamada B₄C kütük büyük çeneli kırıcıya sığacak şekilde balyoz vb. aletlerle parçalanmıştır.
2. Aşamada parçalanana B₄C kütük ,büyük çeneli kırıcıda kırılarak eleme işlemi gerçekleştirilmiştir.
3. Aşamada küçük çeneli kırıcıda kırma ve eleme işleminden geçirilmiş
4. Aşamada nihai kırma işlemi için küçültülen B₄C partikülleri merdaneli kırıcıdan geçirilmiştir.
5. Milimetrik eleklerde elenerek 0-1,1-3mm'lik sınıflara ayrılmıştır.



Şekil 3.8. B₄C Kütüğü Kaba ve İnce Kırma İşlemleri İçin Kullanılan Kırıcılar

3.4.2. Mikronize öğütme işlemi

Kaba kırıcılarda milimetrik olarak kırılan malzeme aşağıda resmi verilen jetmill adı verilen havalı öğütücülerde mikron seviyesinde öğütülmüştür.



Şekil 3.9. (Jetmill) Havalı Öğütücü Sistemi

3.5. Mikron Boyutlu B₄C Üretimi Sonrası Gerçekleştirilen Karakterizasyon İşlemleri

3.5.1. Bor Oranının Tespiti

Farklı karışım oranlarında üretilen ortalama 20-40 mikron boyutundaki 3 farklı B₄C tozunun % Bor oranının tespiti için ASTM C791 standardına uygun olarak bir dizi titrasyon testi işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).

B₄C toz numunelerin titrasyon yardımıyla bor tayininde 80 mg B₄C tozu, 5 gr susuz sodyum karbonat ile saat camı üzerinde karıştırıldıktan sonra alümina pota içerisine yerleştirilmiş ve üzeri 1 gr susuz sodyum karbonat ile örtülmüştür. Daha sonra, pota, kül fırın içerisine yerleştirilmiş ve 650 °C'de 30 dakika, 750 °C'de 1 saat ve 900°C'de 30 dakika bekletilerek bor karbürün çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonra pota çıkarılmış ve soğuması için desikatöre konulmuştur. Daha sonra 1:1 HCl ile 250ml beher içerisinde çözündürülmüş ve oluşan çözelti saf su ile 100ml ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 25ml alınarak 250 ml'lik behere konulmuş ilk pH ölçülüp kaydedilmiştir. Asidik olan numune önceden hazırlanmış 3-6 molar'lık NaOH ile önce pH 7'ye ayarlanmış sonra 1:1 HCl ile pH 2.5-3 'e ayarlanarak tekrar 3-6 molar'lık NaOH ile pH 7'ye ayarlandıktan sonra 4 g manitol eklenerek pH ölçülerek kaydedilmiştir. Daha sonra 15 damla Fenolftalein eklenip pH sabitlendikten sonra renk pembe oluncaya kadar (pH=8,2) 0,1 molar'lık NaOH ile titre edilmiştir.

3.5.2. % Karbon Oranının Tespiti

Üretilen B₄C toz numunelerinin %C içeriklerinin tespiti amacıyla Şekil 3.2'de görülen karbon analizörü kullanılmıştır. Ölçümler her bir numune için ayrı ayrı cihaz kullanım klavuzuna göre doğru grafik elde edilinceye kadar en az 5 kez tekrarlanmış ve elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

3.5.3. XRD Analizi

Mikron boyutlarında üretilen B₄C'nin XRD analizleri RIGAKU marka, MINIFLEX 600 model XRD cihazı kullanılarak Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilim-Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (NEVŞEHİR) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. RIGAKU MINIFLEX 600 model XRD cihazı



BÖLÜM 4

DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

B₄C üretimi esnasında meydana gelen baca tozunun karakterizasyonu ve belirli oranlarda baca tozunun üretim prosesine eklenmesiyle tekrar B₄C üretimi için BOROPTİK Mühendislik, Ar-Ge, İmalat ve Ticaret A.Ş. firmasına ait fırından elde edilen baca tozu kullanılmıştır. Karakterizasyon işleminde titrasyon yöntemi kullanılarak bor oranı tespiti ve karbon analizörü ile de karbon oranı tespit edilmiştir. Tez çalışması kapsamında karakterizasyonu yapılan baca tozları 1/2, 1/4, ve 1/8 oranlarında borik asit ile karışım yapılarak B₄C üretimi gerçekleştirilmiştir. Her bir karışım oranına göre elde edilen ürün ayrı ayrı öğütülerek karakterize edilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

4.2. Baca Tozu ve Borik Asit Karakterizasyonu

Baca tozu ve borik asitin % Bor oranının tespiti için ASTM C791 standardına uygun olarak yapılan titrasyon işlemleri sonrası elde edilen % Toplam Bor oranları ve karbon analizörü ile yapılan ölçümlerden elde edilen % Toplam Karbon oranları tablo halinde verilmiştir.

Tablo 4.1. Bacatozu ve Borikasitin % Toplam Bor ve %Toplam Karbon Oranları

Numune	Toplam Bor (%)	Toplam Karbon(%)
Baca tozu	18,15	0,8
Borik asit	18,05	-

Elde edilen verilere göre baca tozunun bor içeriğinin borik asit ten biraz fazla olduğu görülmüş ve borik asit ile birlikte kullanılabilceği kanaati oluşmuştur. Ayrıca baca tozunun beklenenden daha az Bor ve Karbon içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Zira Borik asitin anhidrit olması ile bor oksit elde edileceği bir gerçektir. Fakat sanayii ortamında kapalı atmosfer olmadığı için oluşan bor oksit nemlenerek yeniden

borik asite dönüşmüş olabileceği düşünülmüştür.

4.3. B₄C Karakterizasyon İşlemleri

4.3.1. Makro boyutta görsel analiz

Elde edilen B₄C kütüklerinden bütünü temsil edecek parçalar alınarak aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.



Şekil 4.1. 1 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/2)



Şekil 4.2. 2 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/4)



Şekil 4.3. 3 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/8)

Makro boyutta elde edilen resimler incelendiğinde Şekil 4.1. de daha iyi görülen grafitize olmuş bölgelerin baca tozu oranı arttıkça arttığı görülmektedir.

4.3.2. B₄C Tozlarının % Toplam Bor Ve % Toplam Karbon Analizi

B₄C tozlarının % Bor oranının tespiti için ASTM C791 standardına uygun olarak yapılan titrasyon işlemleri sonrası elde edilen % Toplam Bor oranları ve karbon analizörü ile yapılan ölçümlerden elde edilen % Toplam Karbon oranları tablo halinde verilmiştir.

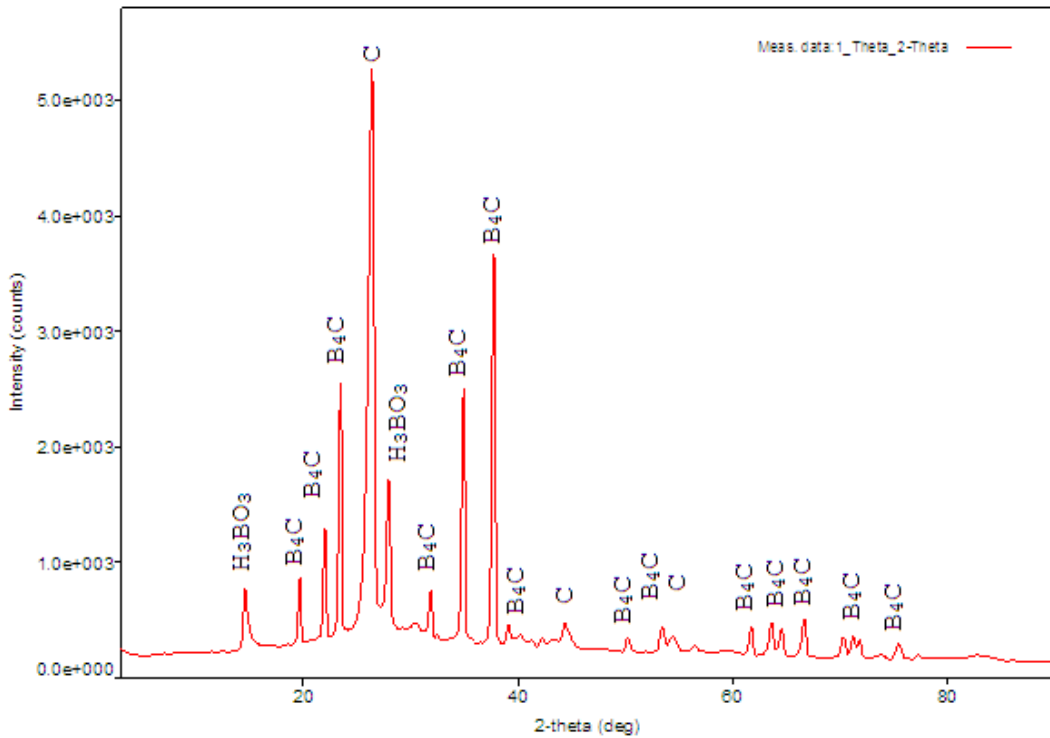
Tablo 4.2. B₄C Tozlarının % Toplam Bor ve %Toplam Karbon Oranları

Numune	Toplam Bor (%)	Toplam Karbon(%)
Referans B ₄ C	78,5	19,50
1 no'lu üretim numunesi	59,80	27,50
2 no'lu üretim numunesi	69,54	25,75
3 no'lu üretim numunesi	71,93	24,78

Tablo 4.2.'den görüldüğü üzere hammadde karışımı içerisindeki baca tozu oranı arttıkça elde edilen B_4C 'nin % toplam Bor oranının azalmaktadır. Yani 1/8 oranında baca tozu eklenerek elektrik ark fırınında reaksiyona sokulan karışımdan elde edilen B_4C 'nin titrasyon testi neticesinde elde edilen bor oranı maksimum %71,93 olarak elde edilmiştir. Yine artan baca tozu oranıyla birlikte % bor oranı düşerken % karbon oranı artmıştır. Bunun sebebi olarak yüksek sıcaklıklarda baca tozunun bor kayb oranının borik asitin bor kayb oranından fazla olması sebebiyle baca tozu oranı arttıkça bu bor kaybının artması ve dolayısıyla B_4C yapısına stokiometrik orandan daha fazla karbonun girmesi olarak tespit edilmiştir.

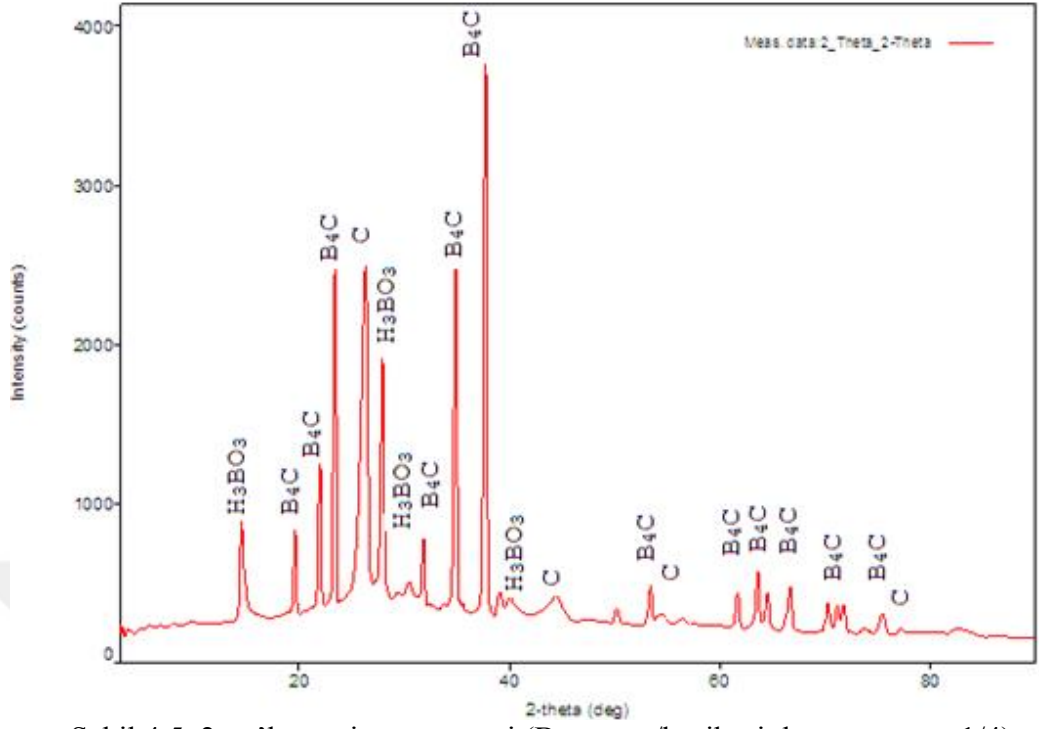
4.3.3. B_4C Tozlarının XRD Analizi

Farklı karışım oranlarına göre üretilen B_4C tozları ayrı ayrı XRD analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.4-4.6 da verilmiştir.



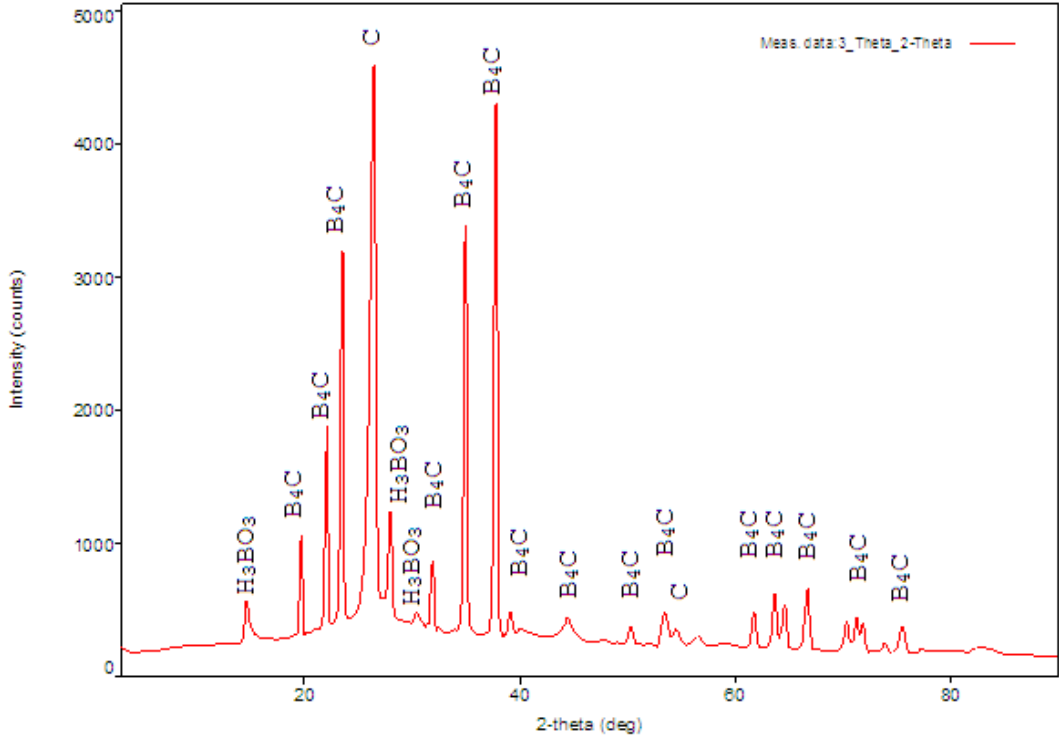
Şekil 4.4. 1 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/2)

XRD analiz grafiği incelendiğinde ana fazın B_4C olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca ürün yapısında grafit ve borik asit olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. 2 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/4)

XRD analiz grafiği incelendiğinde ana fazın B_4C olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca ürün yapısında Grafit ve borikasit olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. 3 no'lu üretim numunesi (Bacatozu/borikasit karışım oranı 1/8)

XRD analiz grafiği incelendiğinde ana fazın B₄C olduğu açıkça gör÷lmektedir. Ayrıca ürün yapısında Grafit ve Borik asit 'in varlığı devam etmekle birlikte karışım içerisindeki borik asit miktarı arttıkça ürün yapısındaki grafit ve borik asit 'in azaldığı gör÷lmektedir.

4.4. Genel Değerlendirme ve Sonuç

Yapılan çalışmalar sonucunda BOROPTİK Mühendislik Ar-Ge İmalat ve Ticaret A.Ş.'nin elektrik ark yöntemi ile bor karbür (B₄C) üretimi yaparken baca gazından tutulan bor esaslı tozu kullanılarak bor karbür (B₄C) elde edilmiştir.

Borikasit ve baca tozunun karakterizasyon işlemleri sonucunda, bor esaslı baca tozunun borik asit'e çok yakın bor içeriğine sahip olduğu, halbuki borik asitin anhidrasyonu sonucu boroksit oluşması gerektiği fakat atmosfer şartları sebebiyle boroksitin hidrofob özelliğiyle tekrar borik asite dönüştüğü kanısına varılmıştır. Daha önce yapılan yüksek sıcaklık (B₄C) sentezi literatür çalışmalarından William S. ve arkadaşlarının [28] "Boroksitin çok hidroskopik olduğu ve neme dayanıklı torbalarda satın alınıp depolanması gerekir" şeklindeki yorumu bu kanıyı desteklemektedir.

Borik asit ile 1/2, 1/4 ve 1/8 gibi farklı oranlarda baca tozu karışımı ile üretimi gerçekleştirilen (B₄C) tozlarından yapılan XRD analizlerinin tamamında (B₄C) fazının meydana geldiği fakat karışım içerisindeki borik asit miktarı arttıkça elde edilen ürünün standart (B₄C) tozuna çok yakın B ve C oranlarının elde edildiği ve en verimli bor esaslı baca tozu karışım oranının 1/8 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Dolayısıyla karışım içerisinde baca tozu oranı artmasıyla verim azalmıştır. G. Goller, C. Toy ve arkadaşlarının çalışmalarında "Şarjda H₃BO₃ yerine B₂O₃ kullanıldığında ürün verimliliğinde azalma meydana geleceği" [31] kanısı vardığımız bu kanıyı desteklemektedir.

Sonuç olarak B₄C üretim prosesinin baca tozu atığı içerdiği yüksek bor içeriğinden dolayı 1/8 oranında üretim prosesine eklenerek kullanılabilir. Bu sonucun geri dönüşüm anlamında da önemli bir adım olacağı düşüncesini taşımaktayız.

KAYNAKLAR

1. ALP, E., “Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 2015.
2. İnternet: Maden Mühendisleri Odası “Bor raporu”,
http://www.maden.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=109&tipi=5&sube=0.
3. Karaçay, E., “Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 2008.
4. Şahin. U., “Bor Karbür Ve Titanyum Tozlarından Hareketle Spark Plazma Sinterleme Tekniği ile Bor Karbür Esaslı Kompozit Üretimi ve Karakterizasyonu”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2015.
5. Yeşilkaya, B., İbişoğlu, G., “Bor Karbür Ön Fizibilite Raporu”, *ETİ HOLDİNG A.Ş. Genel Müdürlüğü*, ANKARA, Mayıs 2003.
6. Aktop, S., “Mikron Altı Bor Karbür Katkısının ve Reaksiyon Sinterlemenin Bor Karbür-Titanyum Diborür Kompozitlerine Etkilerinin İncelenmesi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2010.
7. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor Tarihçesi”,
<http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-tarihcesi>
8. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor Elementi”,
<http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi>
9. İnternet: Nano Teknoloji A.Ş., “Bor Kimyası”, <http://www.nnt.com.tr/bor/bor-kimyasi.php>
10. Çarboğa, C., “Düşük Karbonlu Çeliklere Bor İlavesinin Mikroyapı Ve Mekanik Özellikler Üzerine Etkisi”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Ankara, 2010.
11. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor Rezervleri”,
<http://www.boren.gov.tr/tr/bor/br-rezervleri>
12. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor Üretimi”
<http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-uretimi>
13. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor Üretimi”,
<http://www.etimaden.gov.tr/tr/page/uretim-dunya-bor-rezervleri>

14. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, “Türkiye Bor Rezervleri”, <http://www.etimaden.gov.tr/tr/page/uretim-turkiye-bor-rezervleri>
15. İnternet: Prof. Dr.-carkan, N., “Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları”, http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/0ae4561193dbf6e_ek.pdf
16. Çalık, A., “Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri”, *Mühendis ve Makine Dergisi*, Sayı 508, 2002.
17. İnternet: Eti Maden İşl. Gen. Müd. “2008 Bor Sektör Raporu”, Ankara, 2008. http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FSekt%C3%20B6r%20Raporu%2FSektor_Raporu_ETI_MADEN.pdf
18. Uzun, H.A., “Borlama İle Yüzeyleri Sertleştirilen Çeliklerin Aşınma ve Korozyona Karşı Dayanımları” *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Isparta, 2002.
19. Pierson. O.H., “Characteristics and Properties of Silicon Carbide and Boron Carbide”, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides., Noyes Publications, New Jersey, s. 142-144, 1996.
20. Conde, O., Silvestre, A.J., Oliveira. J.C., “Influence Of Carbon Content On The Crystallographic Structure Of Boron Carbide Films”, *Surface and Coatings Technology*, 125-126, 2000.
21. Karabaş, K., “Bor Karbür Üretimi”, *9 Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İzmir, 2006.
22. Tellioglu, Ş.K., “Seramik Zırh Plakası Üretimi”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Afyon,2007.
23. Ergün, N., “Borkarbür-Silisyumkarbür Kompozitlerinin Reaktif Sıcak Presleme İle Üretilmesi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul,2006.
24. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, “Bor Raporu”, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, Ankara, s.7-8, 2003.
25. Sepin, O.A., “Bor Karbür- Titanyum Diborür Kompozitlerinin Sıcak Presleme ile Üretimi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2004.

26. Thevenot, F., "Boron Carbide-A Comprehensive Review", *Journal of the European Ceramic Society*, 6, 205-225, 1990.
27. Özçelik, B., "Sprey Piroliz Yöntemi ile Zn, Fe ve B Esaslı Oksit ve Oksit Dışı Nano Partikül Üretimi", *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, İstanbul, 2014.
28. A. Weimer, W. Wilson, and P. Guichelaar, "Electric Arc Furnace Processes," pp. 131-36. in *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. Springer Netherlands, 1996.
29. Choong-Hwan Jung, Man-Jong Lee, Chan-Joong Kim, "Preparation of carbon-free B₄C powder from B₂O₃ oxide by carbothermal reduction process" *Materials Letters* 58 (2004) 609– 614
30. Bose, D. K., Nair, K. U. and Gupta, C. K., Production of high purity boron carbide. *High Temperature Materials and Processes*, 1986, 7(2-3), 133–140.
31. Goller, G., Toy, C., Tekin, A. and Gupta, C. K., The production of boron carbide by carbothermic reduction. *High Temperature Materials and Process*, 1996, 15(1-2), 117–122.
32. Shuaibo Gao, Xin Li, Shuai Wang, Pengfei Xing, Jian kong, Guopeng Yang., "A low cost, low energy, environmentally friendly process for producing high-purity boron carbide", *Ceramics International* 45 (2019) 3101–3110
33. Atasoy, A., "Bor Karbür Üretiminde Metalik Alüminyum Toz İlavesinin Etkisi", 6th International Advanced Technologies Symposium, Elazığ, 16-18 (2011).
34. Alizadeh, A., Taheri-Nassaj, E., Ehsani, N., "Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method", *Journal of the European Ceramic Society*, 24: 3227–3234, (2004).
35. Shia, L., Gua, Y., Chena, L., Qiana, Y., Yanga, Z., Maa, J., "A low temperature synthesis of crystalline B₄C ultrafine powders", *Solid State Communications*, 128: 5–7 (2003).

36. Alp, E., Karaçay, E., Cabbar, H. C., “Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi Ve Karakterizasyonu”, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 28:2 293-302 (2013).
37. Kakiage, M., Tahara, N., Yanase, I., Kobayashi, H., “Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product”, Materials Letters, 65: 1839–1841 (2011).
38. Kobayashi, T., Yoshida, K., Yano, T., “Effects of heat-treatment temperature and starting composition on morphology of boron carbide particles synthesized by carbothermal reduction”, Ceramics International, 39: 597–603 (2013).
39. Kakiage, M., Tominaga, Y., Yanase, I., Kobayashi H., “Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid–polyol product”, Powder Technology, 221: 257–263 (2012).
40. Kobayashi, T., Yoshida, K., Yano, T., “Effects of addition of seed grains on morphology and yield of boron carbide powder synthesized by carbothermal reduction”, Ceramics International, 2-8 (2012).
41. Chang, B., Gersten B. L., Szewczyk, S. T., Adams, J. W., “Characterization of boron carbide nanoparticles prepared by a solid state thermal reaction”, Appl. Phys., A 86: 83–87 (2007).
42. M. Chheda, J. Shih, C. Gump, and A. W. Weimer, "Synthesis and Processing of Boron-Rich Boron Carbide." in. Edited by A. R. Laboratory, 2008.
43. J. J. Scott, "Arc furnace process for the production of boron carbide." in. Google Patents, 1964.