

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK
SENTEZİ YÖNTEMİ İLE BOR KARBÜR TOZU ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Murat ALKAN
(506061213)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2008**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

Diğer Jüri Üyeleri Doç. Dr. Filiz ŞAHİN (İ.T.Ü.)

Doç. Dr. Nilgün YAVUZ (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerdeki yardımları ve tezin oluşturulmasındaki önerileri için Doç. Dr. Filiz ŞAHİN'e, Yrd. Doç. Dr. C. Bora DERİN'e, Dr. M. Şeref SÖNMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım boyunca kimyasal analizlerdeki yardımları için Kim. Müh. Z. İnci KOL'a, Kimyager M. Hakan MORCALI'ya, Kimyager Bihter ZEYTUNCU'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans hayatım boyunca birlikte çalıştığım arkadaşlarım Jeofizik Müh. Cem ÇOLAKOĞLU'na, Met. Müh. Eray KIZILASLAN'a, Met. Müh. Taner TÜYLÜOĞLU'na, Met. Müh. Y. Dağhan ALPMAN'a, Met. Müh. Ahmet TURAN'a ve Yük. Met. Müh. Yeliz DEMİRAY'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana destek olan, babam Muhammet ALKAN'a, annem Sevim ALKAN'a ve aileme teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca onur ve gurur duymamızı sağlayan, bizi asla yalnız bırakmayan, beraber olduğumuz her an değişik bir tat aldığım GALATASARAY Profesyonel Futbol Takımı'na, bu büyük kulübün kurucusu merhum Ali Sami YEN'e, taşsız kral Metin OKTAY'a ve Galatasaray'ı geldiği günden itibaren hep ilerilere taşıyan Gheorghe HAGI'ye sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilir, saygıyla selamlarım.

Haziran, 2008

Murat ALKAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEME	3
2.1 Karbürler	3
2.2 Bor Karbür ve Özellikleri	4
2.2.1 B ₄ C'ün Yapısal Özellikleri	4
2.2.2 B ₄ C'ün Fiziksel Özellikleri	7
2.2.3 B ₄ C'ün Kimyasal Özellikleri	8
2.3 B ₄ C'ün Üretim Yöntemleri	9
2.3.1 Karbotermik Yöntemle B ₄ C Üretimi	11
2.3.2 SHS Yöntemi ile B ₄ C Üretimi	15
2.3.3 Gaz Fazında Sentezleme Yöntemi ile B ₄ C Üretimi	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1 SHS Deneyleri Hammaddeleri, Teçhizatları ve Deneylerin Yapılışı	20
3.2 Çözümleme Deneyi Hammaddeler, Teçhizatlar ve Deneylerin Yapılışı	24
4. DENEY SONUÇLARI ve DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	27
4.1 SHS Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi	27
4.2 Çözümleme Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi	30
4.2.1 Süre ve Sıcaklığın Etkisi	31
4.2.2 Katı/sıvı Oranının Etkisi	35
4.2.3 Asit Konsantrasyonunun Etkisi	36
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	40
KAYNAKLAR	42

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 Bazı refrakter karbürlerin fiziksel özellikleri.....	3
Tablo 2.2 B ₄ C'ün fiziksel ve mekanik özellikleri.	8
Tablo 2.3 Kullanılan reaktifin veya uygulanan işlemin 10–15 µm boyutundaki B ₄ C tozunun çözünme oksidasyon davranışına etkisi.	8
Tablo 2.4 B ₄ C termodinamik özellikler.....	9
Tablo 3.1 SHS deneylerinde kullanılan B ₂ O ₃ 'in içerdiği safsızlıklar	21
Tablo 3.2 SHS deneylerinde kullanılan magnezyum tozunun elek analizi	21
Tablo 3.3 SHS deneylerinde kullanılan hammadde ağırlıkları ve mol oranları	24
Tablo 3.4 (3.1) reaksiyonu ile elde edilen SHS ürününün elek analizi	24
Tablo 4.1 SHS deneylerinde farklı oranlarda kullanılan hammaddelere göre oluşan ürünlerin ağırlıkları	27
Tablo 4.2 SHS ürünlerine yapılan Ritvelt faz analizi sonuçları	30
Tablo 4.3 1/5 K/S, 8,11 M HCl asit kullanıldığı deneyler sonucunda çözömlendirme süresinin ürün kalitesine etkisi.....	33
Tablo 4.4 1/5 K/S, 12,06 M HCl asit kullanıldığı 60 dakikalık deneylerde çözelti sıcaklığının ürün kalitesine etkisi.....	34
Tablo 4.5 1/5 K/S, 80 °C'de 8,93 M HCl asit kullanıldığı deneyler sonucunda çözömlendirme süresinin ürün kalitesine etkisi.....	35
Tablo 4.6 80 °C'de 8,11 M HCl asit kullanıldığı 60 dakikalık deneyler sonucunda katı/sıvı oranının ürün kalitesine etkisi.....	35
Tablo 4.7 1/5 K/S, 60 dakika, oda sıcaklığındaki konsantrasyon deneyi sonuçları	37
Tablo 4.8 1/10 K/S, 60 dakika, 80 °C konsantrasyon deneyleri sonuçları.....	38

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: B – C ikili denge diyagramı	4
Şekil 2.2: Rhombohedral B ₄ C birim hücre yapısı	5
Şekil 2.3: Bor/karbon oranının sertlik üzerine etkisi	6
Şekil 2.4: (a) Safsızlık içermeyen bor karbür kafes yapısı, (b) Safsızlık içeren bor karbür kafes yapısı - mavi noktalar safsızlıkların yapıda boşluk bırakırken izlediği yolu göstermektedir.....	7
Şekil 2.5: B ₄ C üretiminde oluşabilecek reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri ...	10
Şekil 2.6: Elektrik ark fırınının başlangıçtaki ve işlem sırasındaki şematik kesit görüntüsü	13
Şekil 2.7: Yüksek sıcaklık fırınının şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.8: B ₂ O ₃ kullanılarak SHS yöntemi ile B ₄ C üretimi şematik gösterimi	17
Şekil 3.1: Magnezyum tozunun X-ışını analizi	21
Şekil 3.2: SHS deney setinin şematik görünümü (1. Güç kaynağı, 2. Elektrik kablosu, 3. Reaksiyon potası, 4. MgO astar, 5. Şarj karışımı, 6. W direnç teli, 7. Paslanmaz çelik kapak, 8. Metal boru, 9. Plastik gaz hortumu, 10. Debi ölçer, 11. Regülatör, 12. Argon gaz tüpü).....	22
Şekil 3.3: Hammadde değişen C oranının SHS ürününde oluşması muhtemel fazlar üzerine etkisi [16]	23
Şekil 3.4: Çözümleme deneylerinde kullanılan deney setinin şematik gösterimi (1. 400 °C'lik kontak termometre, 2. Manyetik karıştırıcı, 3. Isıtıcı, 4. Magnet, 5. Cam beher, 6. Deney çözeltisi)	25
Şekil 4.1: SHS deneyi sonunda pota kapağına yapışan tozların X-ışını analizi	28
Şekil 4.2: Değişen karbon ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin X-ışını analizi..	29
Şekil 4.3: Mg stokiyometrisinin denendiği SHS ürünlerinin X-ışını analizi.....	29
Şekil 4.4: Çözümleme deneylerinde çözelti sıcaklığının zamanla değişimi. ...	32
Şekil 4.5: Çözümleme süresinin sonuç ürüne etkisi.....	33
Şekil 4.6: Çözümleme sıcaklığının sonuç ürüne etkisi	34
Şekil 4.7: 80 °C'de 8,11 M HCl asit kullanılan 60 dakikalık deneylerde K/S etkisi	36
Şekil 4.8: 1/5 K/S oranı, 60 dakikalık deneylerde konsantrasyonun etkisi	37
Şekil 4.9: 1/10 K/S, 60 dakika 80 °C deneylerde konsantrasyonunun etkisi	38
Şekil 4.10: Elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri SHS ürünü, Filtre keki	39

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE BOR KARBÜR TOZU ÜRETİMİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, ileri teknolojileri seramiklerinden biri olan bor karbür tozunun kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (Self-propagating High-temperature Synthesis: SHS) ile üretiminin koşulları araştırılmıştır. Deneyler SHS ve asitte çözündürme deneyleri olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Deneylerde bor oksit (B_2O_3), redükleyici magnezyum (Mg) tozuyla SHS yöntemi kullanılarak indirgenmiş ve karbon karası (C) ilavesi yapılarak B_4C yapısı oluşturulmaya çalışılmış ve oluşan B_4C , MgO ve $Mg_3B_2O_6$ ağırlıklı ürün HCl ile çözündürülerek MgO ve $Mg_3B_2O_6$ içeriğinden arındırılmaya çalışılmıştır.

SHS deneyleri sırasında Mg ve C stokiyometrisinin redüksiyona etkisi, çözündürme deneylerinde ise sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı ve asit konsantrasyonunun çözündürmeye etkisi incelenmiştir.

SHS deneyleri argon atmosferi altında MgO astarlı metalotermi potasında gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda süngerimsi sinterleşmiş siyah renkte ürünler elde edilmiştir. Magnezyum miktarının arttırılması redüksiyon reaksiyonunun spesifik ısı değerini arttırarak aşırı ısınmadan dolayı magnezyumun buharlaşmasına yol açmıştır. Karbon miktarının arttırılması, karbonun redüklenen bor oksit ile reaksiyona girme oranını arttırıp reaksiyon veriminin artmasına neden olmuştur. Gereğinden fazla karbon ilavesi reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerde bulunan serbest karbonun artmasına neden olmuştur.

X-ışını difraksiyonu analizi SHS ürünlerinde ağırlıklı olarak MgO fazının bulunduğunu, indirgenemeyen B_2O_3 'in MgO ile reaksiyon vererek $Mg_3B_2O_6$ yapısını oluşturduğunu ve elde edilen bor karbürün $B_{7,8}C$ stokiyometrisine daha çok uygun olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, % 100 stokiyometrik B_2O_3 , C ve Mg karışımı kullanılarak üretilen SHS ürünleri HCl ile MgO ve $Mg_3B_2O_6$ bileşiklerini gidermek amacıyla çözündürülmüştür.

Çözündürme işleminde toz ilavesinden hemen sonra ilk iki dakika içinde sıcaklık $100\text{ }^{\circ}C$ 'nin üzerine çıkmış, bu da reaksiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Deneylerde safsızlıkların giderilmesi ile filtre kekinin rengi değişmemiştir. Sıcaklığın MgO'nin çözünme davranışına etkisi olmadığı, sıcak asitin $Mg_3B_2O_6$ fazının tamamının çözünmesini sağladığı anlaşılmıştır.

Katı/sıvı oranı düştükçe veya diğer bir deyişle çözelti hacmi arttıkça çözelti sıcaklığı daha düşük değerlerde kalmış ve çok fazla miktardaki serbest asit etkisiyle safsızlıkların çözünürlüğü daha yüksek olmuştur. 1/2 katı/sıvı oranının kullanıldığı

deneylerde sıcaklık saniyeler içinde artmış ve taşma meydana gelmiş deney kontrolsüz gerçekleşmiştir.

Asit konsantrasyonu artışı ile Mg ve B'un çözeltiye geçme eğilimi artmış olup artan asit konsantrasyonu aynı koşullarda daha fazla Mg ve B'un çözömlendirilmesini sağlamıştır. Yapılan deneyler sonunda oluşan çözeltiden yapılan kimyasal analizler, çözeltide Mg içeriğinin 10-15 g/lt olduğunu göstermektedir.

Deneyisel çalışmaların sonucunda başlangıç şarj karışımındaki toplam bor ve karbon miktarı göz önüne alınarak SHS ve çözömlendirme prosesleri ile % 90,7 verim ile B₄C üretildiği saptanmıştır.

PRODUCTION OF BORON CARBIDE POWDER BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

SUMMARY

In this study, production conditions of boron carbide powder, one of the advanced ceramics, by self propagating high temperature synthesis (SHS) method were investigated. Experiments were conducted in two stages including SHS synthesis and acidic leaching. The formation of B_4C was tried to practised by SHS method using boron oxide (B_2O_3), which was reduced with reductive magnesium (Mg) powder by the addition of carbon black (C) and obtained powder mixture containing B_4C , MgO and $Mg_3B_2O_6$ was leached with HCl to remove MgO and $Mg_3B_2O_6$.

Effects of the stoichiometry of Mg and C to the reduction on the SHS experiments and the effects of temperature, duration, solid / liquid ratio and acid concentration on leaching experiments was investigated, respectively.

SHS experiments were realized in MgO lined crucible in argon atmosphere. Sponge like sintered black product was obtained at the end of experiments. Increase in the quantity of magnesium resulted in the evaporation of magnesium due to overheat that was generated by the increase in specific heat value of reduction reaction. The addition of more carbon resulted in the increase in reaction efficiency by the increase in the ratio of reaction between reduced boron oxide and carbon. Excessive carbon addition caused increase in free carbon content of the obtained products.

X-ray diffraction analysis showed that SHS products contained mostly MgO together with $Mg_3B_2O_6$ that was formed by the reaction between non reduced B_2O_3 and MgO and the stoichiometry of obtained boron carbide was fit the stoichiometry of $B_{7,8}C$.

The powder mixture produced from SHS by using 100% of stoichiometric amount of B_2O_3 , C and Mg was leached with HCl to remove MgO and $Mg_3B_2O_6$ in the second stage of the experiments.

The temperature of the leaching solution was increased up to 100 °C within two minutes just after the addition of powder. While there was no significant effect of temperature on the dissolution of MgO, hot acid provided complete dissolution of $Mg_3B_2O_6$. No change in the colour of powder was observed after the removal of impurities.

Solubility of impurities was increased with the effect of free acid by decreasing the solid/liquid ratio or in other words, by increasing the volume of solution that resulted in decrease in the temperature of the solution. When 1/2 of solid/liquid ratio was used the temperature increased within seconds and the experiment failed due to the uncontrolled overflow.

There was a linear effect on the dissolution of Mg and B of acid concentration. Increase in acid concentration resulted in more Mg and B dissolution under similar conditions.

It was determined after the results of experiments that B_4C was produced with 90,7 % considering the content of boron and carbon of the initial charge mixture by SHS and the following leaching processes.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sürekli gelişmekte olan ileri teknoloji seramikleri istenilen şeklin verilebilmesi ve kullanışlılığı gibi avantajları sayesinde ticari olarak birçok endüstride, kompleks alanlarda yer alma imkanı sağlamıştır. İleri teknoloji seramikleri karbürler, borürler, nitrürler ve silisitler alt gruplarına ayrılmaktadır.

Karbür bileşiklerinden olan bor karbür, tıpkı tungsten, silisyum, titanyum ve tantalum karbürün kullanım alanına benzer; aşındırıcı, zırh uygulamaları, yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren uygulamalar gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Genel olarak karbürler, sert malzemelerdir ve mükemmel aşınma dayanımlarının yanı sıra çok iyi oksidasyon dayanımına da sahiptirler. Bu gibi mühendislik malzemelerin üretimi genellikle toz metalurjisi yöntemi ile yapılmaktadır [1].

Kovalent bağlara sahip olan, bor, karbon veya azot yapılarından oluşan katılar bilinen en sert malzemelerdir. Elmas ve kübik bor nitrür (c-BN) yapılarından sonra en sert üçüncü mühendislik malzemesi olan bor karbür kolaylıkla sentezlenebilirlik ve yüksek sıcaklıkta kararlılık gibi özelliklere sahip bir malzemedir [2].

Ülkemiz, dünya üzerindeki görünür bor rezervlerinin % 64'üne sahiptir. Bununla birlikte 2006 yılı sonu itibari ile 1,85 milyon ton konsantre bor cevheri üretmiş olup dünya borat piyasasında % 29,1'lik bir pazar payına sahiptir. Ülkemizde üretimi gerçekleşen konsantre bor cevherlerinin en önemli müşterisi A.B.D. olup 2004 yılında A.B.D.'ne 9,73 milyon \$ ihracat yapılmıştır [3].

Bor karbür içerisindeki B/C oranı çeşitlilik göstermektedir. B_4C formundaki rhombohedral yapıdaki bor karbür en kararlı yapı olup, bor karbürün genel bileşik formülü olarak kabul edilmektedir. B_4C stokiyometrisindeki bor karbür % 20 C içermektedir, fakat yapılan çalışmalarda bor karbür içerisindeki C atomlarının oranının % 9–20 arasında değiştiği vurgulanmıştır [1,4].

Bor karbür, kütle ağırlığı düşük olan bir seramik malzemedir. En önemli özellikleri arasında; yoğunluğunun düşük olması, 1000 °C üzerinde en sert malzeme olması, yüksek sıcaklıklarda yüksek elastik modülünün olması ve uç çevre koşullarında kimyasal dayanıklılığının olması sayılabilir. Bor karbürün potansiyel mühendislik uygulamaları arasında; refrakter kalıplar ve bağlayıcılar, aşındırıcılar, kumlama cihazlarında nozul uygulamaları ve balistik zırh uygulamaları başta gelmektedir. Nükleer reaktörlerde, B_4C stokiometrisindeki B_4C nötron akışında kontrol sağlamaktadır ve bu sayede reaktörün kendini imha etmesine engel olmaktadır. Nötron tutma verimi bor karbür içerisindeki bor izotopu ve bor içeriğine doğrudan bağlıdır. Bor içeriği zengin bor karbür bileşikleri daha iyi nötron tutma verimine sahiptir [5].

Bor karbür tozu üretimi için kullanılan yöntemler; bor oksidin grafit veya kok kullanılarak karbotermik redüklenmesi, borik asitin bir ucu açık tüp fırında asetilen glikol ile reaksiyonu, bor oksit ve karbon karasının ekzotermik magnezyotermik reaksiyonu ve gaz fazında bor halojenürlerin hidrokarbon ve hidrojen gazı ile reaksiyonudur. Ticari bor karbür üretimi bor oksidin karbon ile yüksek sıcaklıklarda karbotermik redüksiyon ile gerçekleştirilmektedir. Bununla beraber SHS yönteminin karbürli seramiklerin üretiminde kullanışlı olması, bu iki yöntemin de endüstriyel üretimlerde kullanılabilirliğini sağlamaktadır [6].

Bu tür malzemelerin üretimi ülkemizde halen yapılamamaktadır. Özellikle bor hammadde bakımından zengin olan ülkemizde bor bileşiklerine yönelik çalışmalar daha çok araştırma safhasında kalmış olup, birincil kaynaklı üretimde en uç ürün katma değeri düşük olan borik asittir. Bunun sebebi ise bor içeren bileşiklerin ileri teknoloji kullanılarak üretilmesidir. Bu çalışmada, ileri teknoloji gerektirmeyen kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi kullanılarak ileri teknoloji seramiklerinden olan bor karbür tozu üretim koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada hammadde olarak B_2O_3 , C karası ve redükleyici olarak magnezyum metal tozu kullanılmış ve hazırlanan karışımlar SHS yöntemi ile işlenmiştir. Bu çalışmanın amacı SHS yöntemi ile bor karbür tozu üretilmesi ve elde edilen ürünlerin hidrometalurjik yöntemlerle safsızlaştırılması ve nihai ürünün özelliklerinin ticari kalitedeki B_4C tozu ile karşılaştırılmasıdır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Karbürler

Karbür bileşikleri olan tungsten, silisyum, bor, titanyum ve tantalum karbür, yıllar boyunca birçok farklı alanda kullanılmıştır. Genel olarak karbürler, sert malzemelerdir ve mükemmel aşınma dayanımlarının yanı sıra çok iyi oksidasyon dayanımına da sahiplerdir. Bu gibi mühendislik malzemelerin üretilmesi genellikle toz metalurjisi yöntemi ile gerçekleşmektedir [1].

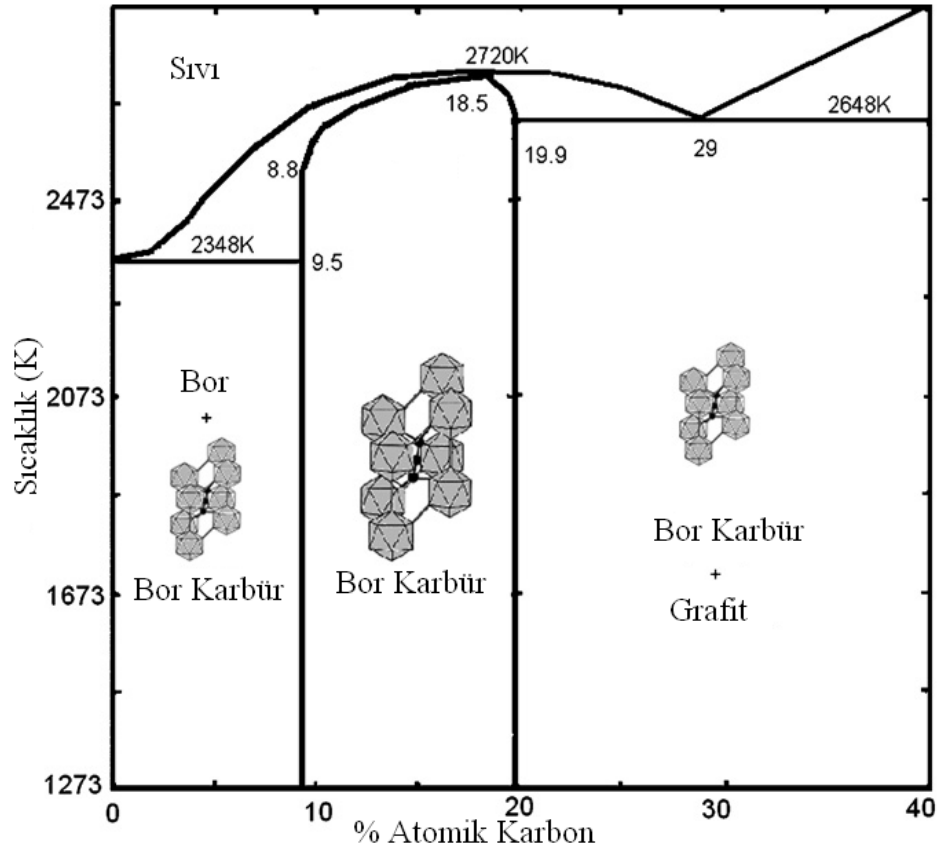
Bazı karbürlerin fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Bazı refrakter karbürlerin fiziksel özellikleri [7].

Karbür	Yoğunluk (10 ³ kg/m ³)	Ergime Sıcaklığı (K)	Elektriksel Direnç (10 ⁻⁸ Ω.m)	Mikro sertlik	
				Sertlik(H _v)	Yük(N)
Al ₄ C ₃	2,99	2500		16,0±19,0	-
B ₄ C	2,52	2743	~1000	35,8±0,6 31,5±1,0	0,1 1
CaC ₂	2,20	2570	6	-	-
Cr ₃ C ₂	6,68	2073	75	10,6±1,7 20,6±1,7	- -
HfC	12,67	4201	39	26,0±1,0 21,0	0,5 1
Mo ₂ C	9,12	2773	71	16,5±1,5 15,4±1,5 14,2±1,5	0,5 1 2
NbC	7,82	3770	36	21,7±1,3 20,3±0,5	0,5 1
α-SiC	3,21	3103	4×10 ⁵	30,0±1,0	1
β-SiC	3,21	-	10 ⁶	-	-
TaC	14,50	4273	22	17,0±1,0	0,5
TiC	4,92	3290	200	30,0	-
VC	5,48	2972	78	24,8±1,1	0,5
WC	15,80	3073	19,2	21,8	-
W ₂ C	17,30	3058	75,7	18,1-20,6	1
ZrC	6,56	3805	76,5	20,5	0,5

2.2 Bor Karbür ve Özellikleri

Bor karbür, metalik olmayan sert malzemeler grubunun bir üyesidir. Bor karbürün ilk olarak sentezi Joly tarafından 1883 yılında gerçekleştirilmiş olmasına rağmen B_4C yapısına 1934 yılında ulaşılabilmektedir. Günümüzde ise $B_{4,3}C$ ile $B_{10,4}C$ stokiyometrilere arasında bor karbür üretimi gerçekleştirilmektedir. Ticari bor karbürün bileşimi 4:1 bor:karbon stokiyometrisine yakın yapıda olması istenmektedir. Bor karbür içerisinde karbon atomlarının miktarı % 8,8–20 arasında değişmektedir (Şekil 2.1) [8].



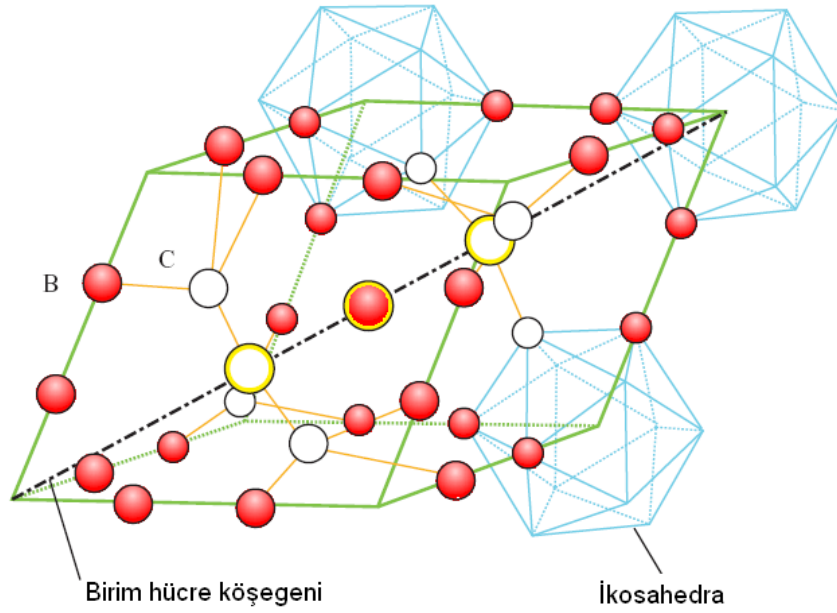
Şekil 2.1: B – C ikili denge diyagramı [5]

2.2.1 B_4C 'ün Yapısal Özellikleri

Bor karbür genel olarak B_4C ($B_{12}C_3$) bileşimi ile $B_{11}C$ ikozahedrası ve C – B – C interikozahedral zinciri ile ifade edilmekte, fakat tek-faz bor karbür yapısının % 8,8 ($B_{10,5}C$) ile % 20 (B_4C) arasında değişen karbon konsantrasyonuna sahip olduğu bilinmektedir. Konsantrasyondaki bu değişim aralığı, ikozahedradaki ve üçlü atom

zincirindeki bor ve karbon atomlarının birbirleri yer değiştirebilmesinden kaynaklanmaktadır [9].

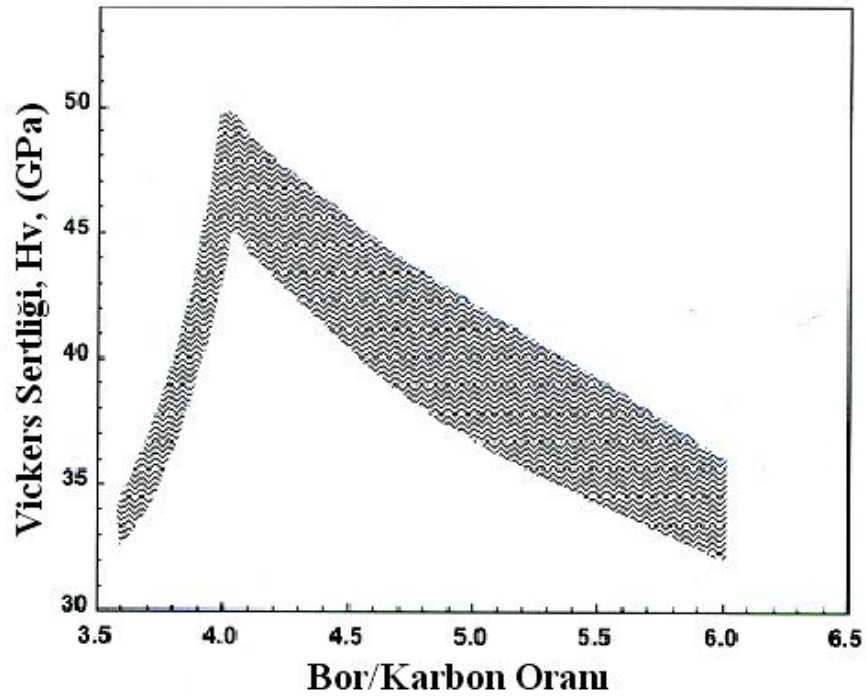
B_4C katısının sahip olduğu, sekiz köşede 12 atomdan oluşan ikozahedral ve bunları birim hücrenin merkezinde bağlayan üç atomlu zincirin oluşturduğu rhombohedral yapı şekil 2.2’de yer almaktadır [8].



şekil 2.2: Rhombohedral B_4C birim hücre yapısı [8]

Bor içeriği arttıkça, ikozahedradaki karbon alıkonulmakta ve her zincirdeki karbonlardan biri bor ile yer değiştirmektedir. Mol oranında % 13,3 C içeren bor içeriği zengin yapıda ($B_{13}C_2$), $B_{11}C$ ikozahedrallardan bazıları C-B-B zinciri oluşturarak B_{12} ikozahedrasına dönüşmektedir [8].

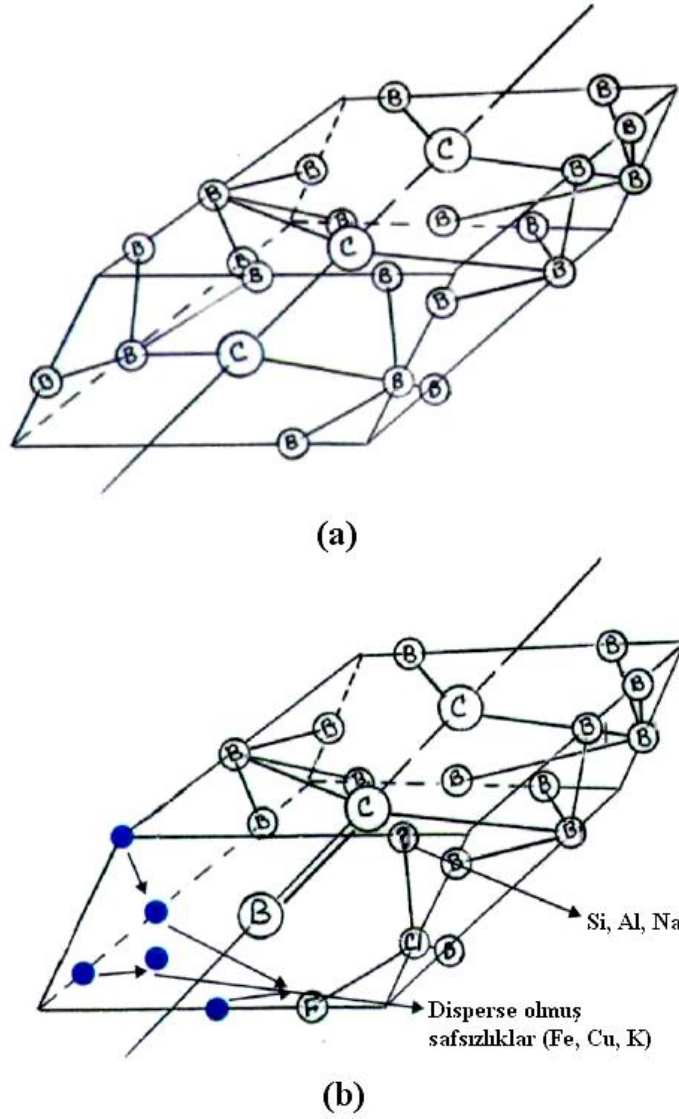
Bor karbür bileşiklerinde yüksek verimin sağlanabilmesi için B/C oranının kontrol edilmesi gerekmektedir. şekil 2.3’te görüldüğü gibi B/C oranının 4 olduğu durumda sertlik en yüksek değerlere ulaşmış, bor içeriği arttıkça sertlikte düşüş gözlenmiştir. Buna rağmen elektromotor kuvvetin önemli olduğu uygulamalarda bor içeriği zengin yapılar tercih edilmektedir [10].



Şekil 2.3: Bor/karbon oranının sertlik üzerine etkisi [10]

Bor/karbon oranının yanı sıra, hammaddeden gelen safsızlıklar da bor karbür bileşiğinin birim kafes yapısına etki etmektedir. Abramshe, yapmış olduğu çalışmada hammadde bileşiminde 100 ppm ve üzerinde bulunan safsızlıkların bor karbür yapısına olan etkisini incelemiştir. Kullanmış olduğu hammadde harmanında bulunan ve istenmeyen elementlerden olan kalsiyum, mangan, sodyum ve silisyum kristal kafes yapısını genişleterek daha zayıf hale gelmesine neden olmuş, diğer safsızlıkların da bor karbürün sertliğine ve kırılma tokluğuna olumlu bir yönde etki etmediği anlaşılmıştır. Safsızlıklar tane büyümesi sırasında bor karbür bünyesine katılarak kristal yapının genişlemesine neden olmuş ve nihai toz ürününü yapıdaki boşluklara ve porozitelere karşı daha hassas hale getirerek istenilen yoğunluğa sahip zırh üretiminin gerçekleşmesine engel olmuştur [11].

Şekil 2.4'te safsızlıkların bor karbürün birim hücresindeki dağılımı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.4: (a) Safsızlık içermeyen bor karbür kafes yapısı, (b) Safsızlık içeren bor karbür kafes yapısı - mavi noktalar safsızlıkların yapıda boşluk bırakırken izlediği yolu göstermektedir [11]

2.2.2 B₄C'ün Fiziksel Özellikleri

Bor karbürün teorik yoğunluğu içerdiği karbon miktarı arttıkça lineer bir şekilde artmaktadır. B₄C stokiyometrisinin yoğunluğu 2,52 g/cm³'tür. Karbon ihtivasına bağlı olarak değişen yoğunluğu veren formül [8]:

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 2,422 + 0,0048 \text{ (\% [C])} \quad (2.1)$$

Elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert üçüncü malzeme olan bor karbürün bazı fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: B₄C'ün fiziksel ve mekanik özellikleri [7].

Mol Ağırlığı (g/mol)		55,25
Renk		Siyah
Teorik Yoğunluk (kg/m ³ .10 ⁻³)		2,52
Ergime Sıcaklığı (°C)		2470
Kristal Yapısı		Rhombohedral
Latis parametreleri	a (nm)	0,561
	b (nm)	-
	c (nm)	1,212
Termal Genleşme Katsayısı α (10 ⁻⁶ /K)	298–773 K	4,78
	773–1273 K	5,54
	1273–1773 K	6,02
	1773–2273 K	6,53
Termal İletkenlik Katsayısı κ (W/m.K)	298–773 K	28,0
	773–1273 K	16,0
Mikro sertlik (1N) (GPa)		31,5
Young Modülü, E (GPa)		427
Poisson Oranı, ν		0,17–0,21
Eğme Mukavemeti, $\sigma_{eğme}$ (MPa)		340
Basma Mukavemeti, σ_{basma} (MPa)		1660
Çekme Mukavemeti, σ_c (MPa)		73
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})		2,9–3,7
Elektriksel Direnç, $\rho \times 10^8$ (Ω .m)		~1000

2.2.3 B₄C'ün Kimyasal Özellikleri

Bilinen en kararlı bileşiklerden birisi olan bor karbür, asit ve bazlarla kolaylıkla reaksiyona girmez. HF-H₂SO₄ veya HF-HNO₃ asit karışımlarında çok uzun süre bekletildiğinde çok az çözünme gösterirler. Çok ufak tane boyutlarına sahip bor karbür tozları rutubetli havalarda bir miktar oksitlenir ve yüzey tabakasında bor oksit, borik asit filmi oluşabilir [12].

B₄C'ün kimyasal özellikleri, termodinamik özellikler ve kimyasallarla etkileşimi olarak sırasıyla Tablo 2.3 ve Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.3: Kullanılan reaktifin veya uygulanan işlemin 10–15 μ m boyutundaki B₄C tozunun çözünme oksidasyon davranışına etkisi [7].

Reaktif	Etkileşim Şartları	Çözünen miktar (% ağı.)
Mineral asitleri	Kaynatma	10
Alkali çözeltiler	Kaynatma	10
O ₂	1273 K	>50
Cl ₂	1273 K	>50
Br ₂	-	0

Tablo 2.4: B₄C termodinamik özellikler [7].

ΔH^0_{298} (kJ/mol)		- 62,7	
ΔG^0_{298} (kJ/mol)		- 62,1	
S^0_{298} (J/mol.K)		27,1	
$\Delta H^0_{\text{ergime}}$ (kJ/mol)		104,6	
C_p^*	298–2743 K	A	96,554
		B	21,924
		C	- 44,978
		D	0
	2743–3500 K	A	135,98
		B	0
		C	0
		D	0
* Sabit basınçtaki ısı kapasitesi (C_p) = A + B.10 ⁻³ .T + C.10 ⁻⁵ .T ⁻² + D.10 ⁻⁶ .T ² (J/mol.K)			

2.3 B₄C'ün Üretim Yöntemleri

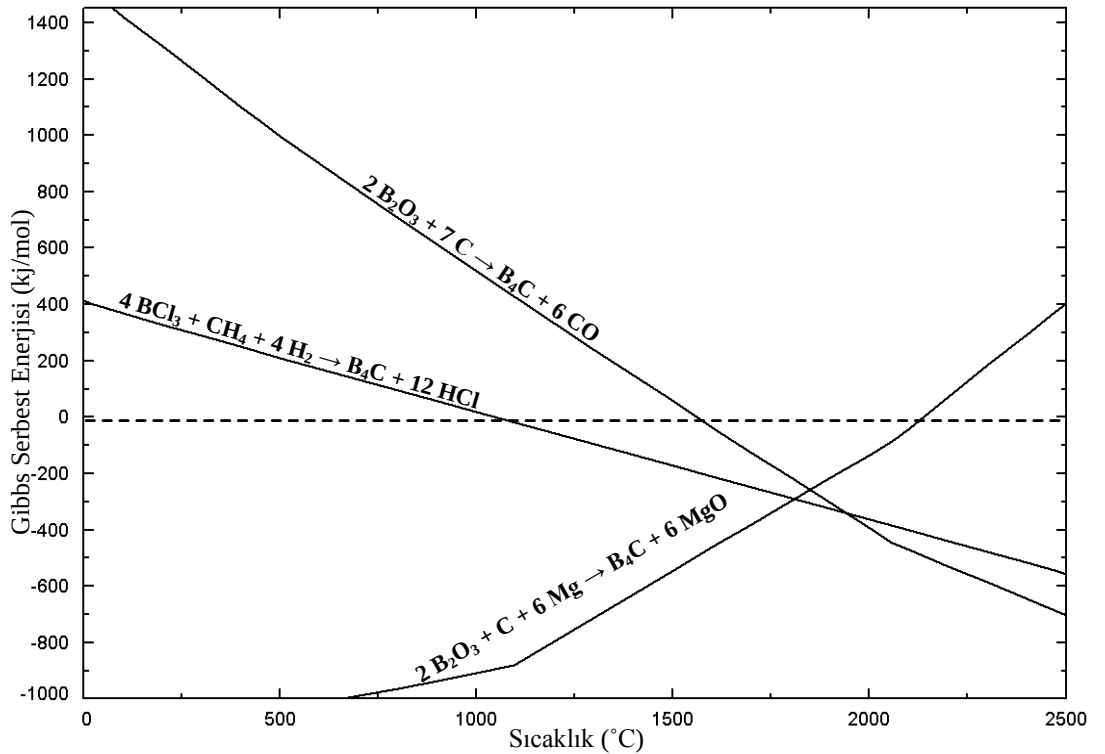
B₄C' ün literatürde yer alan çeşitli üretim yöntemleri vardır. Ticari B₄C üretimi karbotermik yöntemle, B₂O₃ ve karbon kullanılarak elektrik ark fırınında yapılmaktadır. Bunun dışında SHS yöntemini takiben asitte çözündürme, element halinde bor ve karbon tozunun reaksiyonu, bor halojenürlerin hidrojen ve hidrokarbonlarla reaksiyonu kullanılarak da B₄C üretmenini mümkün olduğu literatürde verilmiştir.

B₄C üretiminde kullanılan başlıca reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri Şekil 2.5'te verilmektedir. Karbotermik üretim yönteminde, reaksiyonun gerçekleşebilmesi için Gibbs serbest enerjisi değerinin negatif olması gerekmektedir. Bu sebeple, endüstriyel uygulamalar, serbest enerjinin negatif olmasını sağlayan minimum sıcaklık değerinin üzerinde gerçekleşmektedir. Genel olarak bakıldığında, karbotermik reaksiyonun devam edebilmesi için; toplam oluşum reaksiyonunun entalpi değişimi değerini sağlayacak ısının, reaksiyon için gerekli en düşük sıcaklık değerinin ve reaksiyon sonucunda oluşan CO/ürün mol oranının sürekli kontrol edilmesi gerekmektedir [13].

SHS üretim yönteminde, kontrol parametresi reaksiyon adyabatik sıcaklığıdır. Adyabatik sıcaklık, ısı kayıplarının ihmal edildiği reaksiyon ürünlerinin sıcaklığı ile başlangıç reaksiyon karışımı sıcaklığı arasındaki fark ile tanımlanmaktadır. (2.5) reaksiyonunun adyabatik sıcaklık farkı 702 K olarak hesaplanmıştır [14].

Bir SHS reaksiyonunda, reaksiyon entalpisi açığa çıkan ısı belirlenerek işlem esnasında yeterli sıcaklığın oluşup oluşmadığının belirlenmesinde kullanılan bir diğer önemli göstergedir. Reaksiyon entalpisi reaksiyon ürünlerinin moleküler ağırlıklarının toplamına bölünerek şarj veya ürünün gramı başına üretilecek ısı hesaplanabilmektedir. Eğer bu değer 4500 J/g değerinden daha büyükse patlayıcılardaki kadar şiddetli bir reaksiyon gerçekleşmekte, 2250 J/g değerinden düşükse reaksiyonun ilerlemesi için gerekli enerji oluşmamaktadır. 2250 ile 4500 J/g arasındaki ısı değerlerinde reaksiyon kontrollü ve kendiliğinden devam eden bir seyir göstermektedir [15].

Mg tozu kullanılarak SHS yöntemi ile bor karbür oluşum reaksiyonunun spesifik ısı değeri 3820,6 J/g olarak hesaplanmış olup, bu değer reaksiyonun kendiliğinden ve kontrollü olarak ilerleyebildiğini göstermektedir.



Şekil 2.5: B₄C üretiminde oluşabilecek reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri [16]

2.3.1 Karbotermik Yöntemle B₄C Üretimi

Karbotermik redüksiyon; karbür, borür veya nitrür seramik tozlarının üretiminde kullanılan bir üretim yöntemidir. Karbürler karbon ve metal oksit arasında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu üretilirler. Borürlerin sentezi için metal oksit ve karbonun yanı sıra bor kaynağı olarak elementel bor veya bor içeren bir karbon kaynağı kullanılması gereklidir. Nitrürlerin üretimi ise azot gazı veya azot içeren hammaddeler ile yapılmaktadır. Bütün karbotermal redüksiyon reaksiyonları yan ürün olarak CO gazı açığa çıkaran, çok enerji gerektiren endotermik oluşumlar olmakla beraber, termodinamik olarak redüksiyonun gerçekleşmesi yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır [13].

Bor karbür sıvı bor oksidin karbotermik redüksiyonu ile üretilmektedir. (2.2) nolu reaksiyon teorik olarak 1561 °C üzerinde başlamaktadır, bu da reaksiyon sonucu sadece CO gazı çıkabileceğini ve reaksiyonun ilerleyebilmesi için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Reaksiyonun başlaması için gerekli sıcaklıkta, reaksiyon için gerekli olan ısı 29.900 J/g'dır. Genellikle (2.2) nolu reaksiyon, oluşacak CO'nın B₄C üretimine etki etmeyeceği sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [13].



Karışımın ısıtılması süresince eklenen bor oksitte faz dönüşümleri meydana gelmektedir. 327 °C'de yumuşamaya başlayan bor oksit, 452 °C civarında ergirken, redükleyici koşullarda 1227 °C civarında uçucu B₂O₂ (bor suboksit) oluşur ve 1860 °C'de tamamıyla buharlaşır. Uçucu olan B₂O₂ karbon varlığında gaz-katı reaksiyonuna girerek bor karbür oluşumuna izin verecek bir sentez de gerçekleştirebilmektedir (2.3) (2.4) [13].



2.3.1.1 Endüstriyel Karbotermik B₄C Üretimi

Endüstriyel yöntemle bor karbür üretimi, bor oksit ve karbon karışımından oluşan yığının elektrik ark veya direnç fırını kullanılarak B₄C ergime sıcaklığına yakın bir

sıcaklıkta karbotermik redüksiyonu şeklinde gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle elde edilen ürünler kaba taneli homojen olmayan yapıdadır. Ürünler daha sonra kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutularak karbon içeriği fazla B_4C tozları üretilir. Öğütme işleminden sonra tozlar asit ile çözümlendirilir ve saf B_4C tozu elde edilir. Ticari B_4C tozları milimetre ile mikrometre arasında değişen geniş bir tane boyutuna sahiptirler [17].

Elektrik ark fırınında bor karbür oluşum reaksiyonu (2.2) gereğince, elektrik arkının oluşturduğu ısı enerjisinin ilk olarak bor oksidi ergitmesi daha sonradan karbon ile reaksiyonunu takip eder ve B_4C ergime sıcaklığının üzerindeki $2763\text{ }^{\circ}C$ 'de gerçekleşmektedir. Teoride basit gibi görünen B_4C oluşumu sırasında çok fazla miktarda oluşan karbon monoksit gazı problem yaratmaktadır. Bu oluşum sonucunda teorik olarak 4 kW.saat/kg harcanması gereken enerji $20\text{--}26\text{ kW.saat/kg}$ 'a çıkmaktadır. Buna rağmen, ark fırınında B_4C üretimi 20 kW.saat/kg enerji tüketimi ile Acheson prosesine göre iki kat daha verimlidir [18].

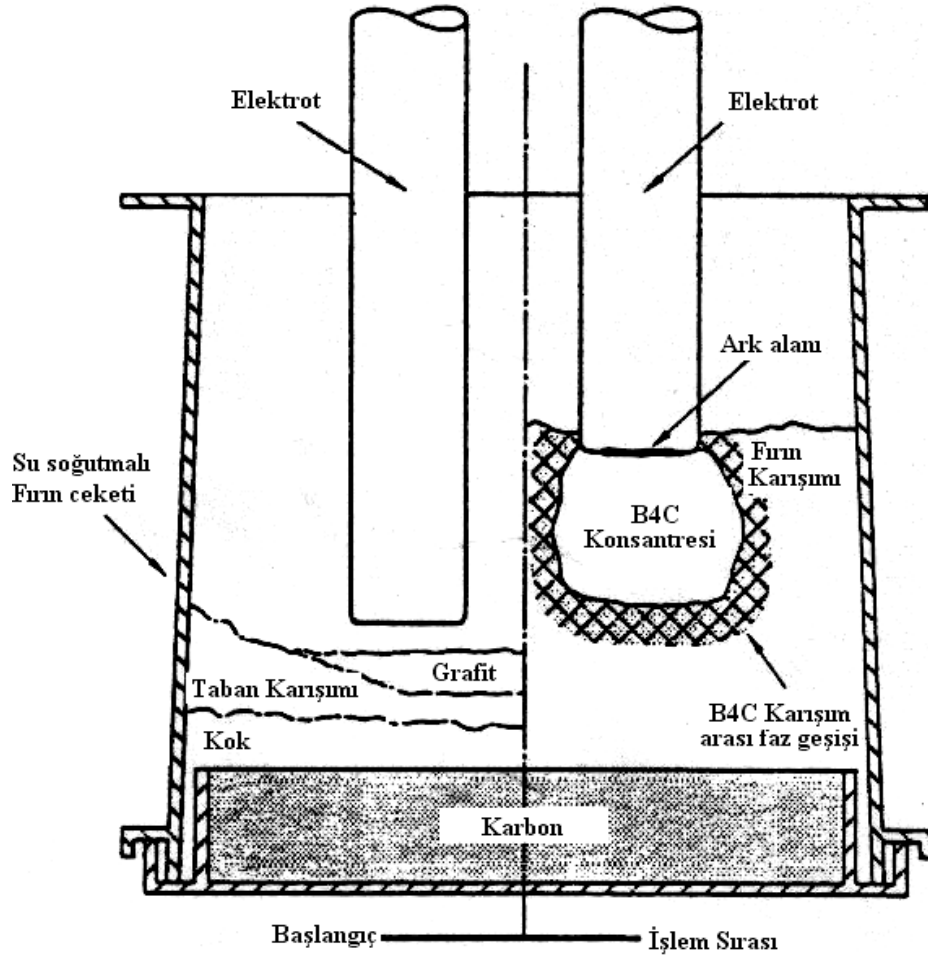
Bor karbür üç elektrotlu üstü açık elektrik ark fırınlarında üretilmektedir. 2000 kVA 'lık güç kullanan endüstriyel B_4C üretiminde kullanılan ark fırının iç çapı $1,8\text{ m}$ olup, $0,3\text{ m}$ çapa sahip birbirlerinden $0,3\text{ m}$ uzaklıkta yerleşen üç adet grafit elektrot kullanılarak işlem görmektedir [19].

Fırın tabanı üzerine kok ve daha sonrada hammadde karışımı eklenir. Hammadde karışımı, sonuç ürünün $\% 78,3\text{ B}$ içermesi hesabına göre hazırlanır ve bileşimi $\% 62,4\text{ B}_2\text{O}_3$ ve $\% 37,6$ grafit parçalarından oluşmaktadır. Karışım içindeki her bir hammaddedeki toplam karbon, toplam bor ve serbest bor oksit miktarlarının bilinmesi gereklidir. Bir karıştırıcıda hammaddeler kerosen ilavesi ile karıştırılır ve fırına şarj edilir. Daha sonra elektrotlara güç verilir ve elektrotlar yüzeyle temas edene kadar seviyesi alçaltılır. Karışım daha sonradan belli sürelerde ve yavaş bir şekilde sisteme ilave edilir [18].

Karışım, her 10 dakikada $50\text{--}60\text{ kg}$ civarında olacak şekilde şarj edilir. Bir fırının çalışma süresi yaklaşık $18\text{--}20$ saat olmaktadır. Fırına ilave edilen 7000 kg karışım başına, elektrot altında toplanan 900 kg katı ürün toplanmakta, 2300 kg reaksiyona girmemiş ürün ve 500 kg toz tutucularda toplanan kaçaklar oluşmaktadır. Şekil

2.6’da elektrik ark fırının başlangıç ve çalışması sırasındaki şematik gösterimi verilmiştir [18].

Elektrik ark fırınında bor karbür üretiminde hammadde olarak bor oksidin yanı sıra borik asit de kullanılmaktadır. Schroll tarafından yapılan çalışmada, elektrik ark fırını iki aşamada işlem gerçekleştirilmiş ve düşük karbon içeren (% 15 C) bor karbür elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda, 25 birim borik asit ve 28 birim kok karışımı hazırlanıp 6 saat süresince elektrik ark fırınında ergitme işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonunda 10 birim ağırlıkta katı elde edilmiş olup, elde edilen bu katı öğütölüp aynı oranda bor oksit ile karıştırılmış ve tekrar elektrik ark fırınında işlem görmüştür. İkinci işlem sonucunda elde edilen 9 birim ağırlığındaki üründe % 15 C içeren çok sert bir bor karbür elde edilmiştir [20].



Şekil 2.6: Elektrik ark fırınının başlangıçtaki ve işlem sırasındaki şematik kesit görüntüsü [18]

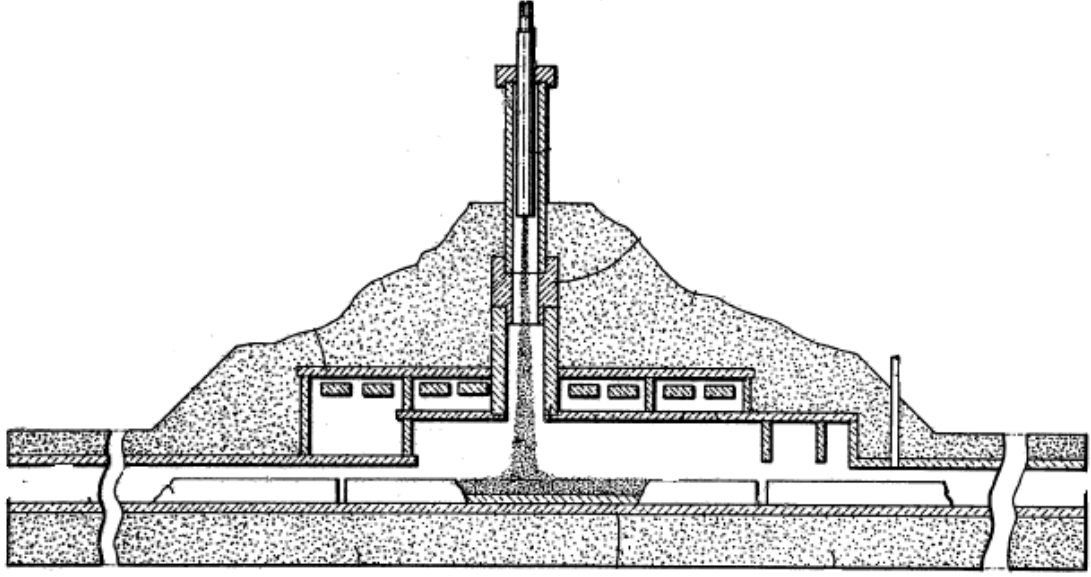
2.3.1.2 Yüksek Sıcaklık Fırını ve Grafit Dirençli Fırın Uygulamaları

Literatürde yer alan yüksek sıcaklık fırını ve grafit dirençli fırın uygulamalarına bakıldığında genellikle kullanılan bor bileşiğinin bor oksit olduğunu bununla birlikte borik asit bileşiğinin kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur.

1989 yılında, Rafaniello ve Moore' un yapmış oldukları çalışmada grafit rezistanslı fırın kullanarak borik asit ve karbon karışımından bor karbür elde etmişlerdir. Numune hazırlama aşamasında, borik asidi suda çözerek çözelti oluşturup üzerine nişasta su karışımı eklenmiş ve 80 °C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra karışım filtre edilip, filtre keki bir gün boyunca 120 °C'de kurutulmuştur. Kurutulan filtre keki daha sonra 925 °C'de 4,5 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulup, bor oksit ve karbon içeren karışım elde edilmiştir [21].

1575 – 2100 °C'ye ısıtılan argon atmosferi altında çalışan grafit rezistanslı fırın içerisine belli miktarlarda karışım şarj edilmiş ve 4 saat süresince fırında reaksiyon devam ettirilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan fırından elde edilen ürünler daha sonradan pH 3 olan HCl asit çözeltisi ile 80 °C'de 24 saat yıkanmıştır. Çözündürme sonrasında mikron altı tane boyutuna sahip ürünler elde edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda, % 97'nin üzerinde verim ile 4,05:1 B/C oranına sahip ürünlerin üretildiği anlaşılmıştır [21].

Moore' un gerçekleştirdiği başka bir çalışmada dikey su soğutmalı besleme tüpüne sahip yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır (Şekil 2.7). Hammadde olarak teknik kalite borik asit ve karbon karası kullanılmıştır. (2.2) nolu reaksiyona göre ve % 20 fazla B₂O₃ içerecek şekilde karışımlar hazırlanıp 350 °C'de 3,5 saat dehidrasyon uygulanmıştır. Argon gazı atmosferi altında gerçekleşen işlemde fırına dakikada 0,2 – 0,7 kg karışım ilave edilmektedir. Hammadde karışımı, iç bölgesi 300 °C olan besleme tüpünden geçerek 2000 °C olan sıcak bölgeye düşmektedir. Yaklaşık dakikada 200 °C gibi çok hızlı bir şekilde sıcaklığı artan karışımdan, reaksiyon sonunda % 90'ı 0,1-0,3 µm tane boyutuna sahip 0,46 kg/saat ürün elde etmişlerdir [22].



Şekil 2.7: Yüksek sıcaklık fırınının şematik gösterimi [22]

Chang ve arkadaşları, amorf bor ve amorf karbon toz karışımını 1500 – 1600 °C arası sıcaklıklarda argon gazı atmosferi altında yüksek sıcaklık fırını kullanarak nano boyutta B_4C üretmeyi amaçlayan bir dizi çalışma yapmışlardır. Hazırlanan tozlar karıştırılıp 150 °C’de vakum altında kurutulmuş ve daha sonra grafit pota içerisinde reaksiyon bölgesine şarj edilmiştir. Önce yüksek safiyette argon gazı sisteme üflenmiş ve fırın çalıştırılıp 450 °C’de yarım saat bekletilmiştir. Sıcaklık 1500 – 1600 °C’ye ısıtılıp 1 ile 4 saat arası değişen sürelerde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası ürünler etanol içerisine alınıp B_2O_3 yapısından arındırılmıştır. Yapılan analizlerin sonunda 200 nm ortalama tane boyutuna sahip ürünler elde edilmiş olup, ürünlerdeki B ve C oranlarının homojen olmayan bir dağılım gösterdiği kaydedilmiştir [17].

2.3.2 SHS Yöntemi ile B_4C Üretimi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi, diğer adı yanma sentezi, ileri teknoloji seramikleri ve intermetalik malzemelerin üretiminde kullanılan basit bir yöntemdir. Yöntemin işleyişi, tetikleme ile aşırı ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden başlaması ve bir dalga şeklinde reaksiyon karışımı üzerinde kendiliğinden ilerlemesi şeklinde olmaktadır. Bu olayların olabilmesi için reaksiyonun kısmen yüksek aktivasyon enerjisi olmalı ve aşırı yüksek ısı üretmelidir. (2.5) nolu eşitlikte verilen reaksiyonun standart oluşum entalpisi 1135 kJ/mol B_4C ’dir ve adyabatik sıcaklığı 2467 °C’dir [14].

SHS yönteminin karbotermik yöntemle göre avantajları, pahalı olan elementel bor kullanılmayacak olması ve 1200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda da gerçekleşebilir olmasıdır. Bu yöntemde gerçekleşen reaksiyon (2.5)'de bazı zorluklar içermektedir. Bunlar magnezyumla bor oksidin redüksiyonunun çok hızlı ve kontrolsüz ilerlemesi ve reaksiyon ürünlerinin saçılarak verim kaybına yol açması gösterilebilir [23].



SHS yöntemi ile B₄C üretimi hakkında yapılan ilk çalışmada; Gray, bor içeren bileşik (B₂O₃, Na₂B₂O₇, metalik tetra borat), C ve metalik Mg karışımını 930 – 2000 °C arasında inert gaz altında çalışan tüp fırında reaksiyonu gerçekleştirmiş ve devamında sıcak HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ asitleri kullanarak çözümlendirme işlemi uygulamıştır [24].

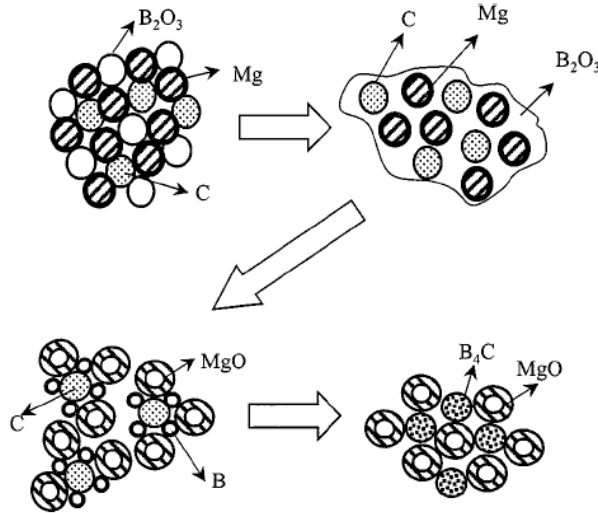
Yapılan bu çalışmada, reaksiyon sıcaklığının arttırılmasının oluşan B₄C tane boyutunu arttırdığı görülmüştür. Ayrıca redükleyici olarak kullanılan magnezyumun tane boyutunun azalmasının reaksiyon sıcaklığının artmasına neden olduğu bulunmuştur. Mg tane boyutunda meydana gelen azalma daha hızlı bir reaksiyon sağlamaktadır. Reaksiyon hızının artmasına neden olan ısı kayıplarındaki azalma, reaksiyonun adyabatik olarak gerçekleşmesini ve yanma sıcaklığının daha yüksek olmasına neden olmuştur [24].

SHS yöntemi ile bor karbür üretimindeki sorunlardan birisi de reaksiyon sırasında üretilen gazlardır. Bu gazların ana kaynağını B₂O₃ oluşturmaktadır. Hidroskopik bir malzeme olan B₂O₃ hava ile temas ettiğinde kolaylıkla borik aside dönüşmektedir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı borik asitte bulunan kristal suyunun serbest kalmasına neden olarak ortaya salınan gaz miktarını arttırmaktadır. Bununla birlikte reaksiyonun adyabatik sıcaklığının da B₂O₃'in buharlaşma noktasının üzerinde olması B₄C üretim verimini düşürmektedir. Bir Japon şirketi olan Kabushiki Kaisha Hitachi Seisakusho'da yapılan çalışmalarda B₄C veriminin arttırılması için reaksiyona girmeyen (MgO, CaO gibi) malzemelerin hammadde harmanına katılmasının etkisini incelemişlerdir. 1200–2400 °C arasında argon atmosferi altında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan ürünler % 50 H₂SO₄ asit içeren çözeltide 100 °C'de 4–7 saat arası çözümlendirmeye tabi tutulmuştur. Yapılan ilavelerin, yanma

sıcaklığını ve reaksiyon hızını düşürdüğü anlaşılmıştır. Sonuç ürünlere bakıldığında verimin % 20 civarında arttığı görülmüştür [25].

Muta ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çeşitli katalizörler kullanarak B_4C üretiminin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini amaçlamışlardır. Yapılan çalışmada; B_2O_3 , C ve Mg içeren karışıma ağırlıkça % 0,1–50 arasında değişen katalizör (potasyum sülfat, sodyum sülfat, alüminyum sülfat, magnezyum sülfat, bakır sülfat, nikel sülfat veya kalsiyum sülfat) ilavesi yapmışlar ve 650–830 °C arasındaki sıcaklıklarda bor karbür üretmişlerdir. Katalizör ilavesi ile düşük sıcaklıklarda, magnezyum oksit ilavesi ile de kontrollü reaksiyonlar gerçekleştirmişlerdir [26].

Lee ve arkadaşları, SHS yöntemi ile B_2O_3 kullanarak bor karbür üretimi hakkında bir çalışma yapmışlardır. Yapılan bu çalışmada yüksek safiyetteki B_2O_3 , C ve Mg tozları kullanılmış olup fırın içerisinde 3, 9 ve 20 MPa basınç uygulanarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. SHS yöntemi ile bor karbür üretiminin üç kademe gerçekleştğini ve ikinci kademe olan B_2O_3 ile Mg reaksiyonunun toplam reaksiyon hızını kontrol eden mekanizma olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bor karbür üretimini Şekil 2.8’de verilen şemaya göre açıklamışlardır [6].



Şekil 2.8: B_2O_3 kullanılarak SHS yöntemi ile B_4C üretimi şematik gösterimi [6]

Mohanty ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, B_2O_3 :Mg:C stokiyometrisinin, koruyucu gaz basıncının ve tozların sıkıştırılması için uygulanan yükün bor karbür üzerine etkisini incelemişlerdir. 2:7,8:1,22 oranında, 620 MPa yük altında 10,2 MPa

argon basıncı altında yapılan SHS çalışması ve devamındaki çözümlendirme işlemi ile % 99,7 safiyete sahip bor karbür üretmişlerdir. Üretilen sonuç üründe B/C oranı 5,04 olarak bulunmuş ve bor içeriği zengin karışık bor karbür ($B_{13}C_2$, $B_{41.11}C_{4.45}$, B_8C , $B_{50}C_2$) yapılarının oluşturduğu ürünler elde etmişlerdir [5].

2.3.3 Gaz Fazında Sentezleme Yöntemi ile B_4C Üretimi

Gaz fazında sentezleme yöntemi hem ince taneli tozların üretimi hem de ince film oluşturmak için kullanılan bir yöntemdir. Katı ve sıvı faz sentezleme yöntemleri gibi karmaşık önlemlerin gerektirmediği bu yöntem kullanılarak yüksek verimde yüksek safiyette ürünler üretilebilmektedir. Termal aerosol, lazer veya plazma tipi reaktörler kullanılarak gerçekleşen toz üretimi reaksiyonları çok hızlı ve saniyeler içerisinde gerçekleşmektedir [27].

Aerosol proses ile üretim yöntemi katı-katı reaksiyonların çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Bununla birlikte bu işlem sonunda yüksek verimle yüksek safiyette ürünler elde edilebilmektedir. Yüksek safiyette B_4C 'ün gaz fazında üretilmesi lazer ateşlemesi ve radyo frekansı ile ısıtılan gazları kullanılarak başarılı olunmuştur [28].

Hammadde olarak 45 μm altı tane boyutuna sahip B_2O_3 ve C karışımının kullanıldığı aerosol proses 0,14 m iç çap ve 1,68 m yüksekliğe sahip grafit tüp içerisinde gerçekleşmiştir. 1800–2300 °C arası sıcaklıklarda çalışan reaktör argon koruyucu atmosferi ile işlem görmektedir. Toz karışımı reaktörün üst kısmından beslenmiş olup, B_2O_3 önce sıvı daha sonra gaz formuna dönmektedir ve C varlığı sonucu redüklenerek B_4C oluşumu gerçekleşmiştir (2.6) (2.7). Hızlı ısınma ve soğuma sayesinde 12–32 m²/g yüzey alanına sahip ürünler üretilmiştir [28].



Plazma proses yöntemi bor halojenürlerin hidrokarbon ve hidrojen gazı ile tepkimeye girerek bor karbür oluşumu esasına dayanmaktadır. Yapılan çalışmalarda genellikle CO_2 lazer kaynağı kullanılmıştır. Bunun nedeni çalışma koşullarında bor klorür gazının metan ve hidrojenle reaksiyona girmesinde kabul edilebilir bir enerji olmasından kaynaklanmıştır. Knudsen ve Langhoff yaptıkları çalışmada, BCl_3

gazından yola çıkarak C₂H₂ veya CH₄, H₂ gaz karışımı ile CO₂ lazer güç kaynağı kullanarak B₄C elde etmişlerdir. Yüksek safiyete sahip gazlar alümina tüplerden geçerek ısıya dayanıklı cam reaktör içerisine gelmektedir ve CO₂ lazer ile 1400 °C'ye ısıtılarak reaksiyona (2.8) girmektedirler. Reaksiyon sonrasında oluşan ürünler vakum pompası ile çekilip, filtrelerden geçirilir ve B₄C ile HCl ayrımı gerçekleşir. Reaksiyon sonrası oluşan ürünler 3.9–4.2 arası değişen B/C oranına, metal başına 10 ppm altında safsızlığa, 100–1300 Å arası tane boyutuna, 50 m²/g yüzey alanına ve 2,52 g/cm³ yoğunluğu sahiptirler [29].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi ile bor karbür üretimi için iki aşamalı deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmaların ilk aşaması B_2O_3 'ün magnezyum ile redüklenip karbon ile reaksiyona girmesi, ikinci aşama ise ilk aşamada oluşan SHS ürününün MgO ve $Mg_3B_2O_6$ içeriğinden çözümlendirme yoluyla temizlenmesidir. Deneysel çalışmalardaki amaç, elektrik ark fırınında karbotermik yöntemle endüstriyel olarak üretilen B_4C 'ün safiyetine yakın saflıkta B_4C tozu üretmektir.

Her bir işlemde olası bazı farklı reaksiyon gelişimleri dolayısıyla üründe olabilecek az da olsa farklılıkların yanı sıra hidrometalurjik proses gereksinimi gibi dezavantajlar oluştursa da; çok düşük enerji tüketimi (sadece reaksiyonun başlatılması için gerekli başlangıç ısısı), prosesin birkaç saniye sürede tamamlanması, elektrik ark fırınında enerji yoğun bir yöntemle bor karbür (B_4C) üretimi yerine ucuz ve ülkemiz kaynaklı borik asidin (H_3BO_3) kalsinasyonu ile elde edilen bor oksidin (B_2O_3) kullanımı, basit teknoloji gerektiren proses teçhizat gereksinimleri (reaksiyon potası, çözümlendirme tankı vs), reaksiyonun soğuma aşamasının kontrol altına alınabilmesi ve bazı ilaveler sayesinde B_4C tozlarının nano boyutta kadar indirilebilme olanağı gibi üstünlükleri nedeniyle SHS ile toz üretimi tekniği seçilmiştir.

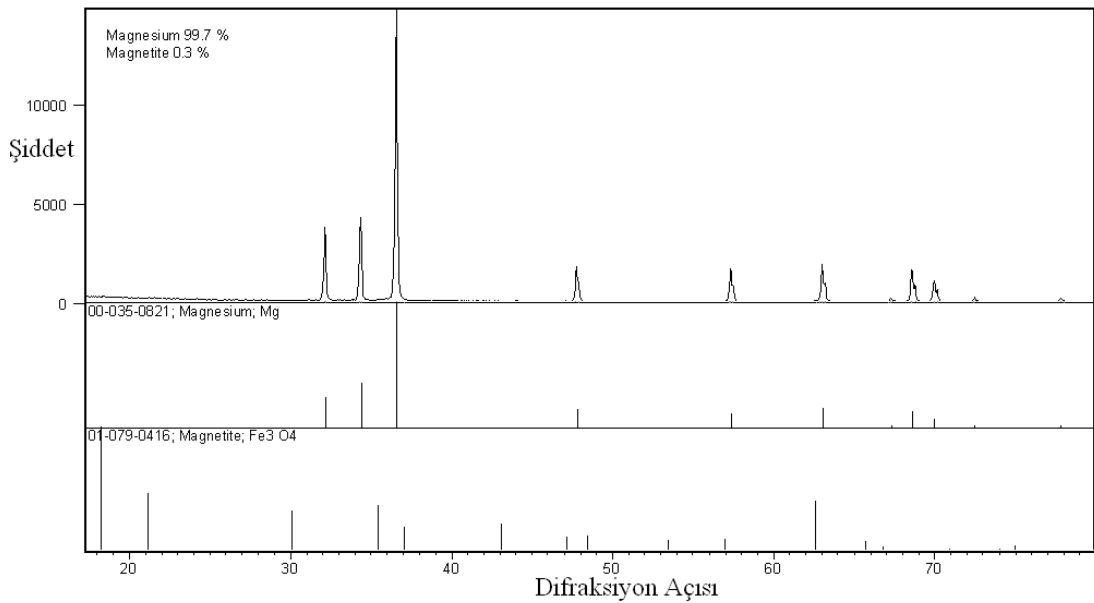
3.1 SHS Deneyleri Hammaddeleri, Teçhizatları ve Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmaların ilk aşaması olan SHS deneyleri için kullanılan hammaddeler B_2O_3 , C karası ve magnezyum metali tozlarıdır. B_2O_3 , Etibank A.Ş.'nin % 99,5 safiyetteki borik asidin (H_3BO_3) nikel pota içinde 800 °C'de iki saat süren kalsinasyonu ile üretilmiştir. Üretilen camsı yapıdaki B_2O_3 soğumasını takiben nikel potadan çıkartılıp öğütülmüş ve 53 μm 'lik elekten geçirilmiştir. B_2O_3 'ün içerdiği safsızlıklar Tablo 3.1'de verilmiştir. Magnezyum tozu safsızlık olarak % 0,3 Fe_3O_4 içermekte olup, % 99,7 safiyette ve % 97,48'i 150 μm tane boyutu altındadır.

Magnezyum tozunun X-ışını analizi Şekil 3.1’de tane boyutu dağılımı Tablo 3.2’de verilmiştir. Elftex 125 kalite olan karbon karası (C-black) en az % 98 C içermekte olup ağırlık kaybı % 0,1’den azdır. SHS deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmiştir.

Tablo 3.1: SHS deneylerinde kullanılan B_2O_3 ’in içerdiği safsızlıklar

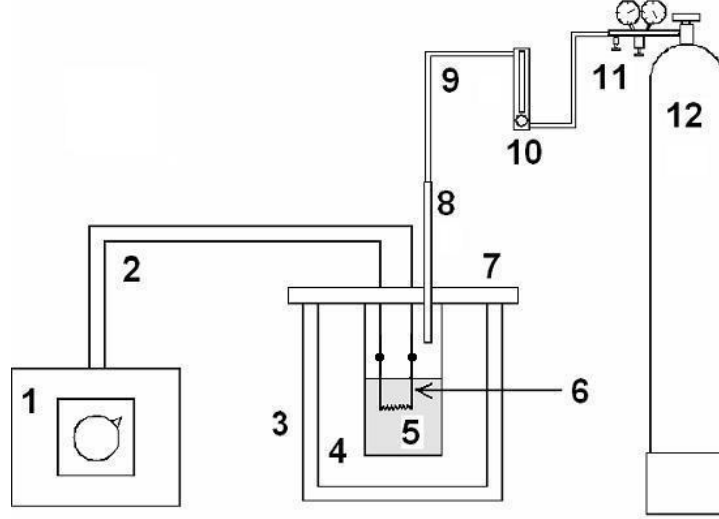
Element	Ağırlık Yüzdesi
Fe	105 ppm
Ca	1485 ppm
Mg	507 ppm
Ni	45 ppm
Co	58 ppm
H_3BO_3	% 1,2



Şekil 3.1: Magnezyum tozunun X-ışını analizi

Tablo 3.2: SHS deneylerinde kullanılan magnezyum tozunun elek analizi

Boyut aralığı (μm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
+ 150	2,52
150 – 125	4,92
125 – 106	13,28
106 – 75	30,02
75 – 53	29,43
– 53	19,83
Toplam	100

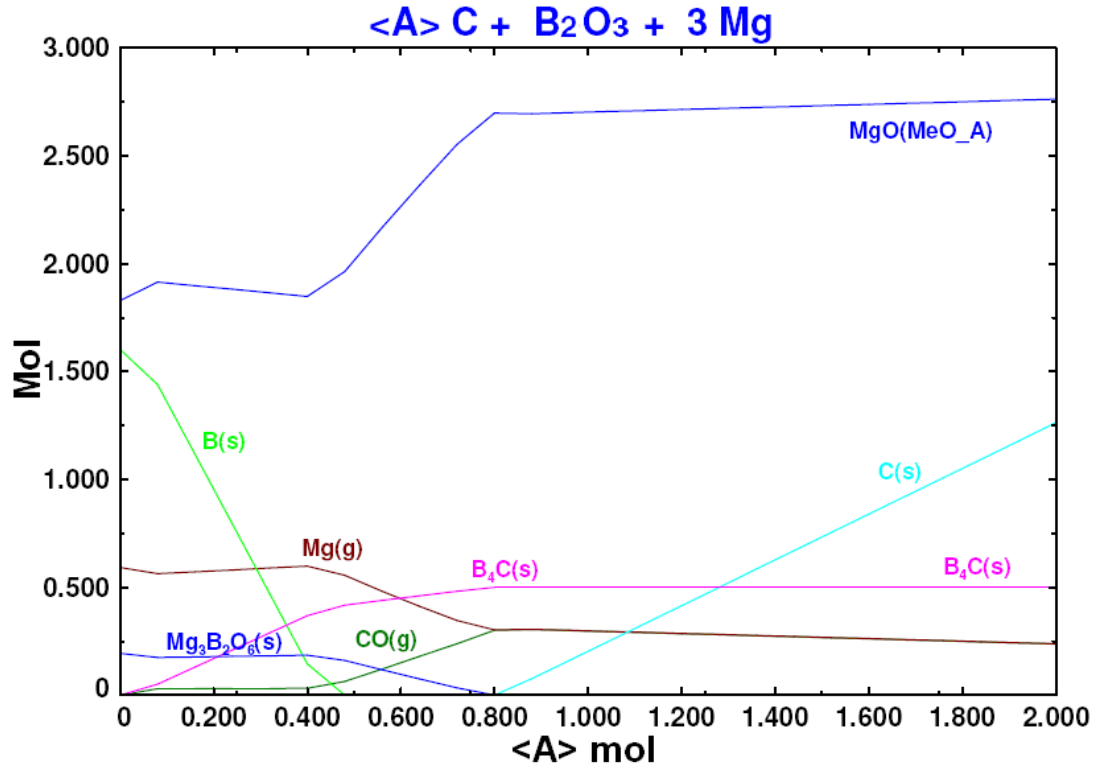


Şekil 3.2: SHS deney setinin şematik görünümü (1. Güç kaynağı, 2. Elektrik kablosu, 3. Reaksiyon potası, 4. MgO astar, 5. Şarj karışımı, 6. W direnç teli, 7. Paslanmaz çelik kapak, 8. Metal boru, 9. Plastik gaz hortumu, 10. Debi ölçer, 11. Regülatör, 12. Argon gaz tüpü)

SHS deneyleri öncesi magnezyum ve karbon karası tozları 105 °C’de 1 saat kurutulmuştur. B_2O_3 hidroskopik bir malzeme olduğu için silika jel içeren desikatörde tutulmuştur. Hammadde karışımı, yapılacak deney için gerekli B_2O_3 , Mg ve C tozları Sartorius marka 0,001 g hassasiyetdeki terazi ile tartılarak hazırlanmıştır. Oluşturulan harman plastik bir kap içine yerleştirilerek WAB marka turbula karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra hammadde harmanı çelik kasalı, MgO astarlı önceden oksii-asetilen alevi ile ısıtılarak hazırlanan metalotermi potasına dökülmüş ve sıkıştırılmıştır. W direnç teli pota içerisine dökülüp sıkıştırılan tozun üst kısmında açılan bir oyuga yerleştirilmiş, ardından direnç teli üzerine bir miktar 1:1 oranda hazırlanan Mg ve $KClO_3$ karışımı ilave edilmiş ve direnç teli şarj harmanı içerisine gömülmüştür. Direnç teli ile güç kaynağı arasındaki elektrik bağlantısı bakır kablo ile yapıldıktan sonra potanın ağzı paslanmaz çelik kapak ile kapatılmıştır. Deneye başlamadan önce pota atmosferi kapak üzerinde bulunan deliklerden metal boru kullanılarak 2 litre/dakika debide 5 dakika argon gazı üflenerek süpürülmüştür. Ardından güç kaynağından direnç teline elektrik verilip, direnç teli üzerine dökülen Mg ve $KClO_3$ karışımı reaksiyona girmiştir ve bu reaksiyon sonucu açığa çıkan yüksek seviyedeki enerji şarj harmanımızın reaksiyona başlamasını tetiklemiştir. Reaksiyon tetiklendikten sonra güç kaynağı kapatılmış ve 30 dakika süre ile 2 litre/dakika debi ile argon gazı

üflenmesine devam edilmiştir. Pota soğuduktan sonra siyah süngerimsi yapıda oluşan ürün kırılıp öğütülmüştür.

SHS deneylerinde kullanılan hammaddeler, literatürde sözü geçen (3.1) reaksiyonu ve FactSage 5.5 Termodinamik veritabanı ile hesaplanan (3.2) reaksiyonuna göre tartılıp hazırlanmıştır (Şekil 3.3). SHS deneylerinin hepsinde B_2O_3 miktarı (2 mol B_2O_3) sabit tutulmuştur. Her iki reaksiyon için gerekli stokiometrik B_2O_3 , C ve Mg ağırlıkları hesaplanmış ve bu değerler % 100 stokiometrik Mg ve C olarak kabul edilmiştir. SHS deneyleri üç seriden oluşmaktadır. İlk seride C miktarının değişiminin etkisi, ikinci seride ise Mg miktarının değişiminin etkisi incelenmiştir. Yapılan SHS deneylerinde kullanılan hammadde ağırlıkları ve mol oranları Tablo 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3: Hammaddede değişen C oranının SHS ürününde oluşması muhtemel fazlar üzerine etkisi [16]



Tablo 3.3: SHS deneylerinde kullanılan hammadde ağırlıkları ve mol oranları

DENEY ADI	B ₂ O ₃ (g)	Mg (g)	C (g)	B ₂ O ₃ /Mg/C (mol/mol/mol)
80.BC.1	140,000	144,000	12,000	2 / 6 / 1
80.BC.6	140,000	144,000	12,000	2 / 6 / 1
80.BC.9	140,000	144,000	12,000	2 / 6 / 1
80.BC.2	139,246	145,835	19,220	2 / 6 / 1,6
80.BC.7	139,246	145,850	19,230	2 / 6 / 1,6
80.BC.10	139,250	145,855	24,004	2 / 6 / 2
80.BC.3	139,250	153,200	19,200	2 / 6,3 / 1,6
80.BC.11	139,250	160,413	19,200	2 / 6,6 / 1,6

SHS ürünleri, içerdikleri fazların belirlenmesi amacıyla PANalytical PW3040/60 marka X-ışını analiz cihazı ile 5 ° – 80 ° tarama açısı aralığında analiz edilmiştir.

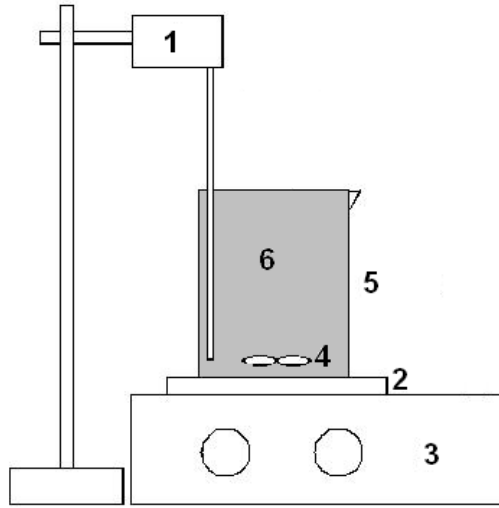
3.2 Çözümleme Deneyi Hammaddeler, Teçhizatlar ve Deneylerin Yapılışı

Çözümleme deneylerinde ilk başta (3.1) reaksiyonuna göre hazırlanıp SHS yöntemi ile üretilen MgO, Mg₃B₂O₆ ve B₄C ağırlıklı ürün karışımları çözümleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Optimum koşulların belirlenmesinin ardından, seçilen koşullarda diğer SHS ürünlerine de çözümleme işlemleri uygulanmıştır.

% 70,4 MgO, % 22,3 Mg₃B₂O₆ ve % 6,3 B₄C içeren SHS ürününün, öğütme sonrası toz boyut dağılımı Tablo 3.4'te verilmektedir. Şekil 3.4'te çözümleme deneylerinde kullanılan deney setinin şematik gösterimi verilmiştir.

Tablo 3.4: (3.1) reaksiyonu ile elde edilen SHS ürününün elek analizi

Boyut aralığı (µm)	Ağırlık Yüzdesi (%)
+ 500	0,256
- 500 + 250	0,815
- 250 + 150	2,890
- 150 + 125	1,703
- 125 + 106	2,641
- 106 + 75	14,215
- 75 + 53	15,155
- 53 + 45	21,517
- 45	40,808



Şekil 3.4: Çözündürme deneylerinde kullanılan deney setinin şematik gösterimi (1. 400 °C'lik kontak termometre, 2. Manyetik karıştırıcı, 3. Isıtıcı, 4. Magnet, 5. Cam beher, 6. Deney çözeltisi)

Çözündürme deneylerinde Merck kalite % 37'lik HCl asit kullanılmıştır. Deney çözeltisi hazırlanırken gerekli seyreltmeler saf su ile yapılmıştır. Çözündürme deneyleri, behere konan çözeltiye dökülen numunenin manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı ile karıştırılması ve ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Deney süresi numunenin tamamının çözeltiye döküldüğü anda başlatılmıştır ve deneyler esnasında sıcaklık değişimi 400 °C'lik kontak termometreden okunarak kaydedilmiştir. Deneylerin sonunda, katı sıvı ayrımı mavi bant filtre kağıdı ile vakum pompası ve nuçe erlen kullanılarak yapılmış, çözelti filtre edildikten sonra filtre kekinde asit kalmaması için filtre keki saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen çözeltiler balon jojelere stoklanıp çözelti asitlik değerleri pH metre ile ölçülmüştür. Filtre kekleri 105 °C etüvde gece boyunca kurutulup tartılmıştır. Çözündürme deneylerinde süre (0, 15, 30, 60, 120, 150 dakika), sıcaklık (oda sıcaklığı, 60 °C, 80 °C), katı/sıvı oranı (1/2, 1/5, 1/10), asit konsantrasyonunun (0 M, 4,06 M, 8,11 M, 8,93 M, 12,06 M) etkisi incelenmiştir. Bütün deneylerde karıştırma hızı, homojenizasyonu sağlamak ve sıçramaların olmaması için 400 devir/dakika, numune miktarı 25 g olmak üzere sabit tutulmuştur. SHS yöntemi ile üretilen tozların çok ince taneli olması ve bu tozlardan üretilecek B₄C miktarının belirli bir miktarda olmasından dolayı tane boyutunun çözünmeye olan etkisi incelenmemiştir. Sıcaklığın çözünmeye olan etkileri incelenirken, çözündürme reaksiyonlarının ekzotermik karakteri nedeniyle çözelti sıcaklığı en

yüksek değeri ulaştıktan sonra kontak termometre ve ısıtıcı ile sabit sıcaklık kontrolü sağlanmıştır.

Çözümleme deneyleri sonucunda elde edilen çözeltilere, gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra Perkin Elmer 3030 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile Mg, B, Fe analizleri yapılmıştır. Filtre keklerine ise PANalytical PW3040/60 marka X-ışını analiz cihazı ile $5^{\circ} - 80^{\circ}$ tarama açısı aralığında X-ışını analizi uygulanmıştır.

4. DENEY SONUÇLARI ve DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

4.1 SHS Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi

Kendiliğinden gerçekleşen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) kullanılan farklı oranlardaki hammaddelerin reaksiyonu sonucu oluşan ürün ağırlıkları Tablo 4.1’de verilmiştir.

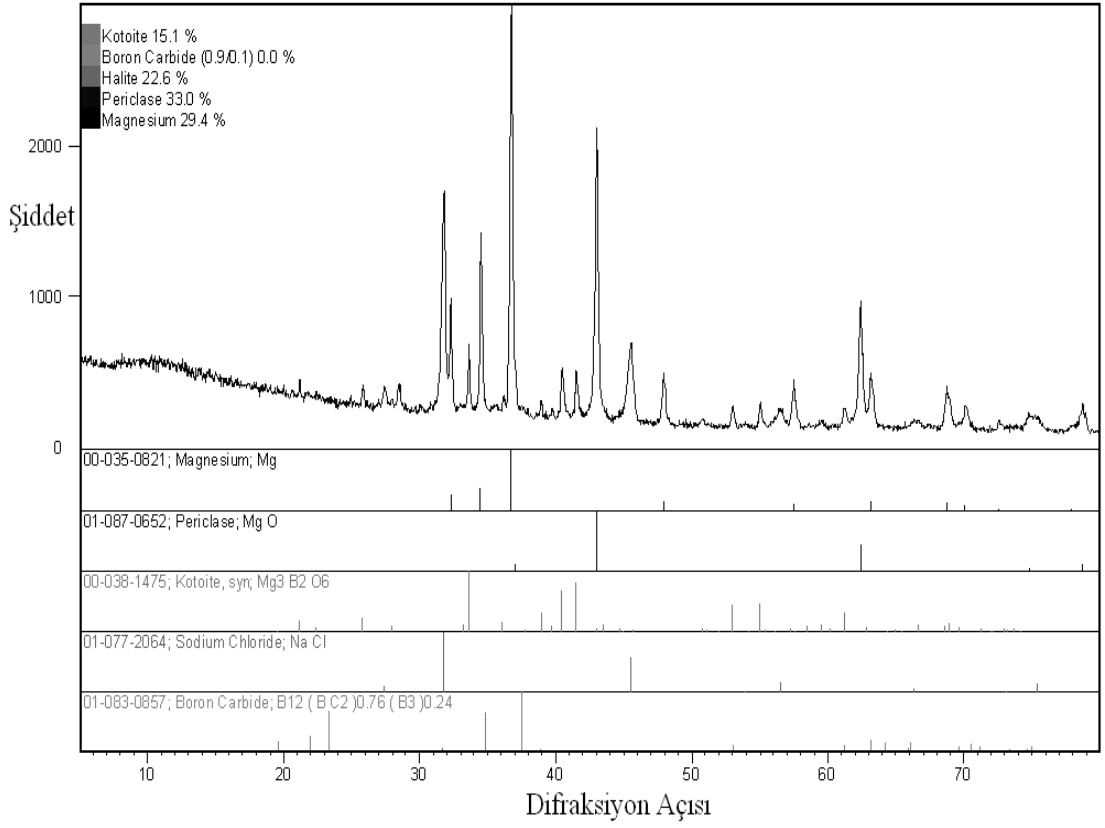
Tablo 4.1: SHS deneylerinde farklı oranlarda kullanılan hammaddelere göre oluşan ürünlerin ağırlıkları

DENEY ADI	B ₂ O ₃ /Mg/C (mol/mol/mol)	Ürün (g)
80.BC.1	2 / 6 / 1	269,5
80.BC.6	2 / 6 / 1	289,6
80.BC.9	2 / 6 / 1	273,0
80.BC.2	2 / 6 / 1,6	259,5
80.BC.7	2 / 6 / 1,6	220,5
80.BC.10	2 / 6 / 2	299,4
80.BC.3	2 / 6,3 / 1,6	271,8
80.BC.11	2 / 6,6 / 1,6	280,4

SHS deneyleri sonunda elde edilen ürünlerin hepsi siyah süngerimsi yapıdadır. SHS deneylerinin gerçekleştirildiği metalotermi potası, ekzotermik reaksiyon sonucu hızlı bir şekilde ısınmaktadır ve sıcaklığın artması bir miktar magnezyum tozunun süblimasyon ile gaz fazına geçmesine ve kapak üzerinde birikmesine neden olmaktadır.

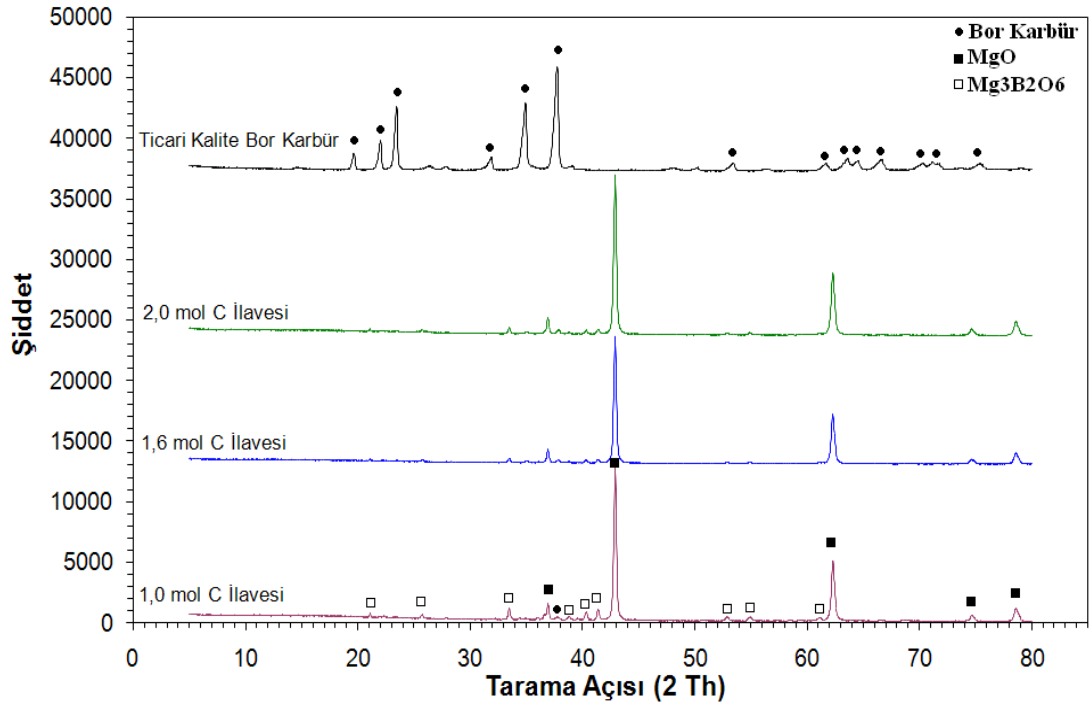
Şekil 4.1’de SHS deneyi sonucunda kapakta biriken numunenin X-ışını analizi verilmiştir. X-ışın analizi sonucunda görülmüş olduğu üzere kapakta ağırlıkça % 35 Mg bulunmaktadır. Kapakta oluşan bu birikme redükleyici olarak kullanılan magnezyum tozunun kaybına, dolayısıyla karışımda bulunan B₂O₃’in tamamının redüklenememesine ve de B₂O₃’in MgO ile birleşerek 3MgO.B₂O₃ (Mg₃B₂O₆) yapısı

oluşturmasına neden olmaktadır. Pota dizaynı yapılırken kapağın pota içerisine tamamen oturması sağlanmış olup saçılmaların en aza indirilmesi amaçlanmıştır.

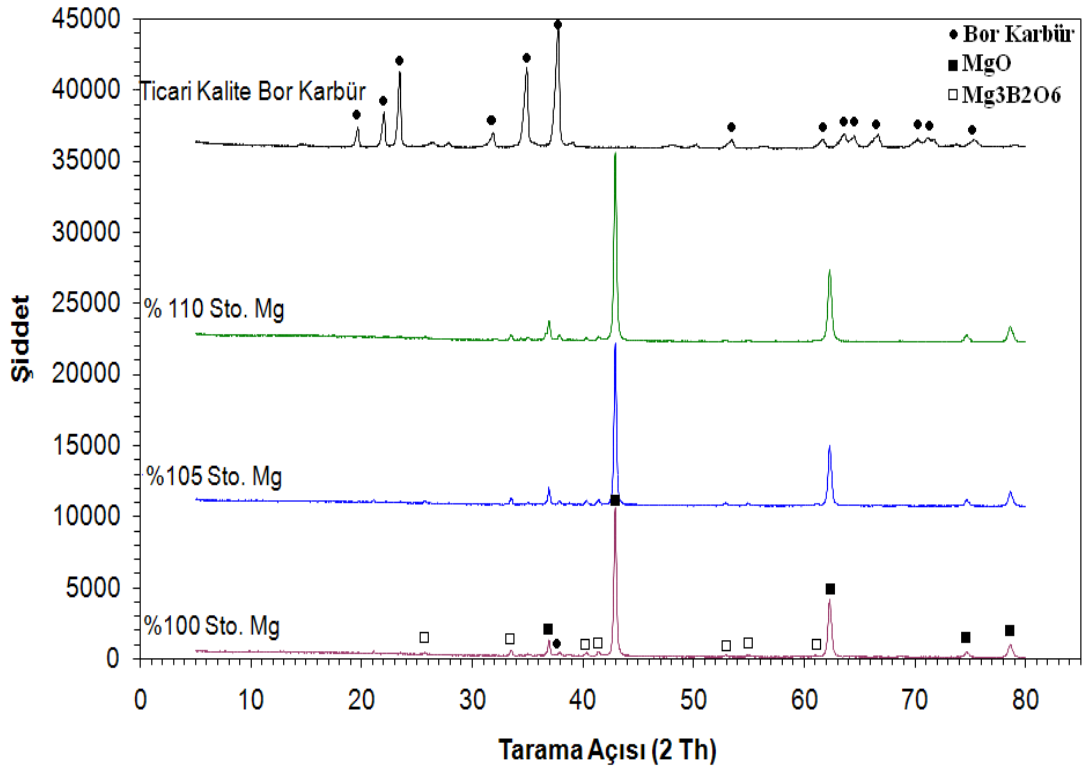


Şekil 4.1: SHS deneyi sonunda pota kapağına yapışan tozların X-ışını analizi

Farklı oranlarda yapılan karbon ilavesinin SHS ürününe etkisini incelemek üzere elde edilen X-ışınları analizi sonuçları Şekil 4.2’de, magnezyum ilavesinin etkisi Şekil 4.3’te verilmiştir. X-ışını analizlerinde çakışmanın önlenmesi için profiller sağa doğru 1 ° kaydırılıp ve şiddetleri 5000 değeri artırarak çizilmiştir.



Şekil 4.2: Değişen karbon ilavesinin denendiği SHS ürünlerinin X-ışını analizi



Şekil 4.3: Mg stokiyometrisinin denendiği SHS ürünlerinin X-ışını analizi

X-ışını profilleri birbirine benzemekle beraber ana fazı MgO olan 4 adet faz bulunmaktadır. Diğer fazlar reaksiyona girmemiş olan magnezyum, reaksiyona

girmemiş olan B_2O_3 ile MgO 'in oluşturduğu magnezyum borat ve bor karbürdür. Hammadde karışımında kullanılan B_2O_3 ve C karası amorf yapı gösterdiğinden dolayı sonuç ürünün X-ışını analizinde saptanamamıştır. Magnezyum borat fazı tepkimeye girmeyen B_2O_3 'in MgO ile bileşik yapması ile oluşmuştur. Birbirlerine benzeyen SHS ürünlerinin X-ışını analizlerine bakılarak verim hesabı yapmak doğru bir sonuç vermeyecektir. X-ışını faz analizini takiben yapılan kantitatif faz analizinde alınan sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 SHS ürünlerine yapılan Ritvelt faz analizi sonuçları

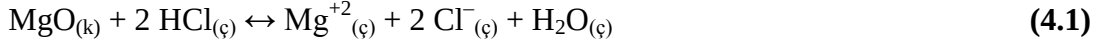
$B_2O_3/Mg/C$ (mol/mol/mol)	Ürün Miktarı (g)	Bileşim % Ağ.			
		B_4C	MgO	$Mg_3B_2O_6$	Mg
2 / 6 / 1	277.4	10.1	67.2	22.2	0.4
2 / 6 / 1,6	240.0	13.4	74.4	12.2	0.1
2 / 6 / 2	299.4	12.7	76.5	10.8	0
2 / 6,3 / 1,6	271.8	12.1	75.8	12.1	0
2 / 6,6 / 1,6	280.4	13.4	79.6	6.5	0.5

C ilavesinin etkisinin incelendiği deneylerde, FactSage 5.5 Termodinamik veritabanı kullanılarak yapılan simülasyon çalışmasıyla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 3.3). Simülasyona göre 1 mol B_2O_3 ve 3 mol Mg kullanıldığında üretilebilecek bor karbür oranı 0,8 mol C için en fazla olmaktadır. Deneysel çalışmalar sonucunda C miktarını arttırmak oluşan bor karbür miktarını 2/6/1,6 oranında $B_2O_3/Mg/C$ kullanıldığında arttırmakta, ancak C miktarının daha da artırılması bor karbür oluşumuna önemli bir etki sağlamamaktadır. SHS prosesinde magnezyumun etkisi de incelenmiştir. 2 mol B_2O_3 ve 1,6 mol C kullanılan deneylerde Mg ilavesinin 6 mol'den 6,6 mol'e çıkartılması ürünlerde $Mg_3B_2O_6$ miktarlarını azaltmış, buna karşılık MgO ve serbest Mg miktarlarını arttırmıştır. Bunun nedeni kullanılan Mg miktarı arttıkça redüklenen B_2O_3 miktarının da artmasıdır, dolayısıyla serbest B_2O_3 miktarı azalmış ve $Mg_3B_2O_6$ oluşumu da önlenmiştir. Tablo 4.2 ile verilen deney sonuçlarına göre en uygun SHS reaksiyonu şartı 2/6/1,6 oranında $B_2O_3/Mg/C$ kullanılarak sağlanmıştır.

4.2 Çözümleme Deneylerinin Sonuçları ve İrdelenmesi

SHS yöntemiyle elde edilen toz karışımından saf bor karbür elde edebilmek amacıyla % 37'lik HCl kullanılarak çözümleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tek aşamada yapılan çözümleme deneylerinde teorik olarak ulaşılabilecek en yüksek

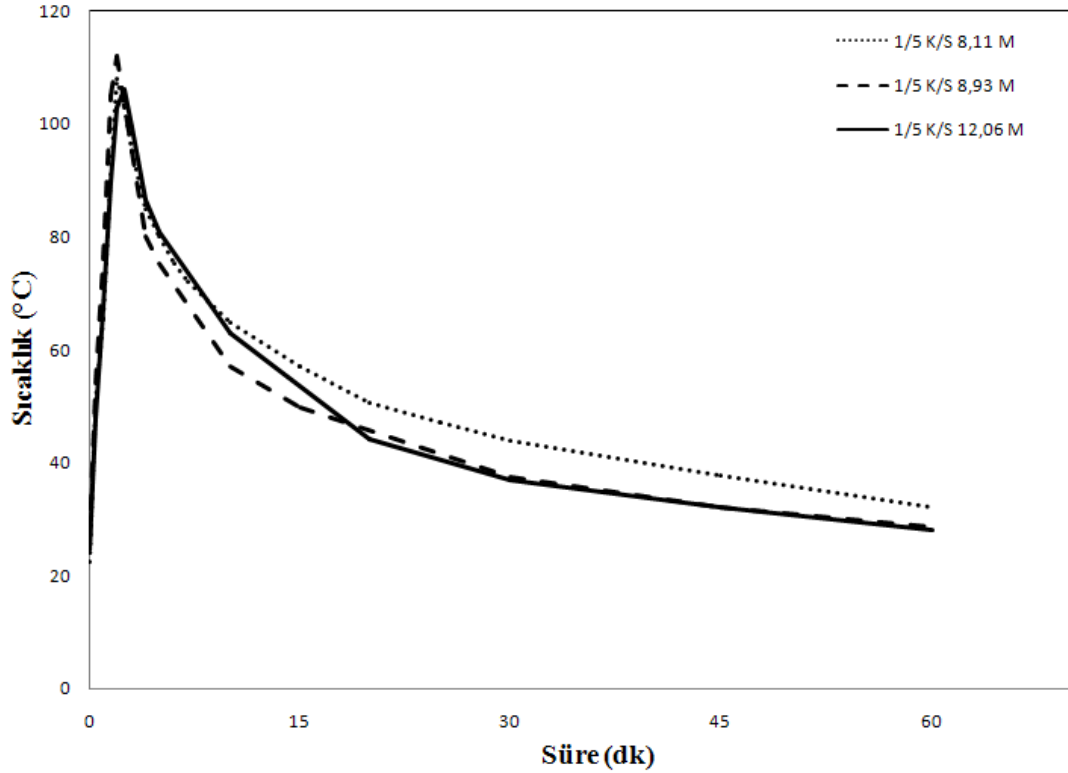
magnezyum çözünürlük değeri yaklaşık 90 g/lit Mg^{+2} 'dir. MgO 'ın HCl içinde çözünmesi (4.1) eşitliğine göre gerçekleşmektedir.



Yapılan çözümlendirme deneylerinde, kullanılan asit konsantrasyonunun, çözümlendirme süresi ve sıcaklığının, katı/sıvı oranının sonuç ürüne olan etkileri incelenmiştir.

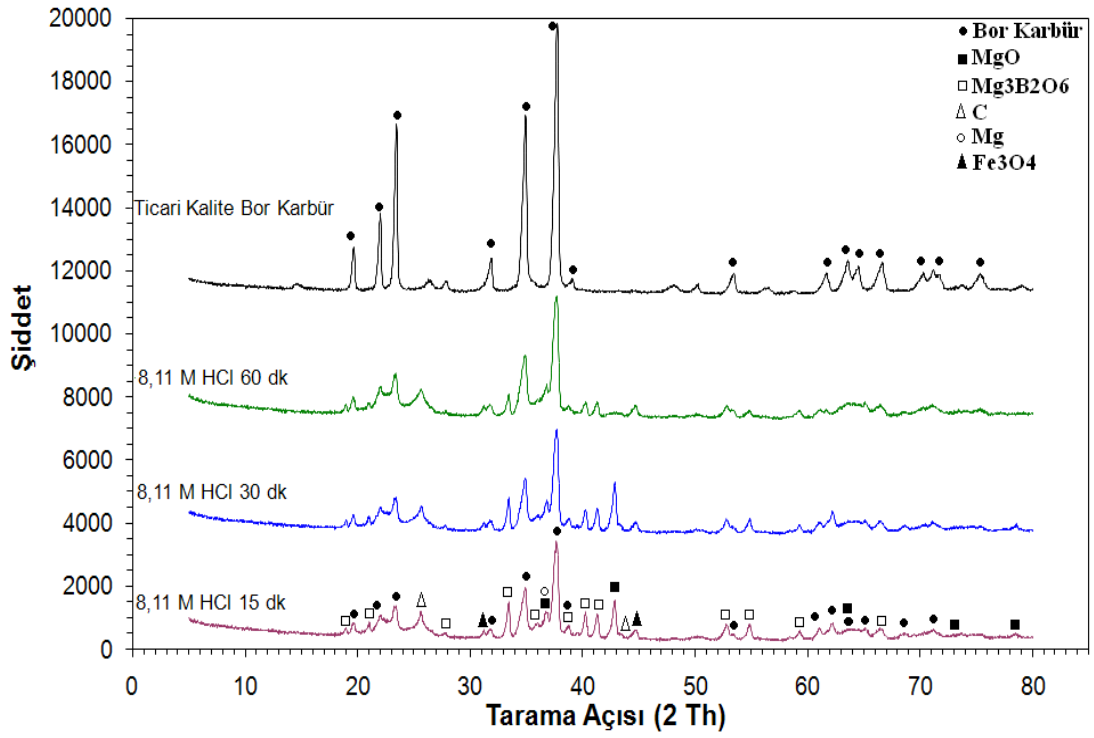
4.2.1 Süre ve Sıcaklığın Etkisi

Çözümlendirme süresinin MgO ve $Mg_3B_2O_6$ yapılarının çözümlendirmesine etkisinin incelendiği ilk seri deneylerde, 1/5 katı/sıvı oranına sahip, teorik olarak MgO yapısının tamamını çözebilecek miktarda HCl (8,11 M) içeren çözeltiler kullanılmıştır. Asit çözeltisi cam beher içerisine konulmuştur ve magnet ile manyetik karıştırıcı yardımı ile 400 devir/dakika sabit karıştırma hızında karıştırma işlemi başlatılmıştır. Sürenin incelendiği deneylerde ısıtıcı kullanılmamış olup çözelti sıcaklığında meydana gelen değişim kontak termometre ile kaydedilmiştir. 15, 30 ve 60 dakika sürelerin etkisinin incelendiği deneylerde, çözelti sıcaklığının zamanla değişimi Şekil 4.4'te verilmiştir. Süre numunelerin tamamının çözeltiliye dökülmüş olduğu zaman başlatılmıştır. Her üç deneyde de sıcaklık ilk üç dakika içinde maksimum değerlere (≈ 110 °C) ulaşmış olup 15 dakika sonunda 60 °C altına, 40 dakika sonrasında da 40 °C altına düşmüştür. Çözelti sıcaklığında meydana gelen artış, numunelerin çözeltiliye şarj edilme hızı ile de bağlantılıdır. Çözümlendirme deneylerinde gözlemlenen işlemin başlangıcındaki ani sıcaklık artışı Eşitlik (4.1) ile verilen reaksiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.4: Çözümleme deneylerinde çözelti sıcaklığının zamanla değişimi.

Sürenin etkisinin incelendiği deneylerde sonuç ürünlerin X-ışını analizi Şekil 4.5'te, Ritvelt analizi yöntemi ile hesaplanan % bileşimleri ise Tablo 4.3'te verilmiştir. Ekzotermik bir reaksiyon olan (4.1)'de MgO 'in çözünmesi ilk 15 dakikada çok hızlı gerçekleşmiş olup, çözeltideki serbest asit miktarı azaldıkça çözünürlük hızı da azalmaktadır. 60 dakika sonunda MgO miktarı tamamen tükenme noktasına gelmiştir. Çözümleme süresi arttıkça, sonuç ürünündeki $Mg_3B_2O_6$ içeriği de azalmış olup bor karbürün ağırlıkça yüzdesi artmaktadır, fakat sonuç ürünler ticari kalitedeki ürünün safiyetine yaklaşmamaktadır. Sonuç ürünlerdeki Mg ve C içeriğinin değişmesinin nedeni MgO ve $Mg_3B_2O_6$ yapılarının çözünerek yapıdan uzaklaşmasıdır. HCl 'in Mg ve C çözünmesine doğrudan bir etkisi bulunmamıştır. Magnezyum borat içeriğinin azaltılması diğer deneylerde incelenmiştir.



Şekil 4.5: Çözündürme süresinin sonuç ürüne etkisi

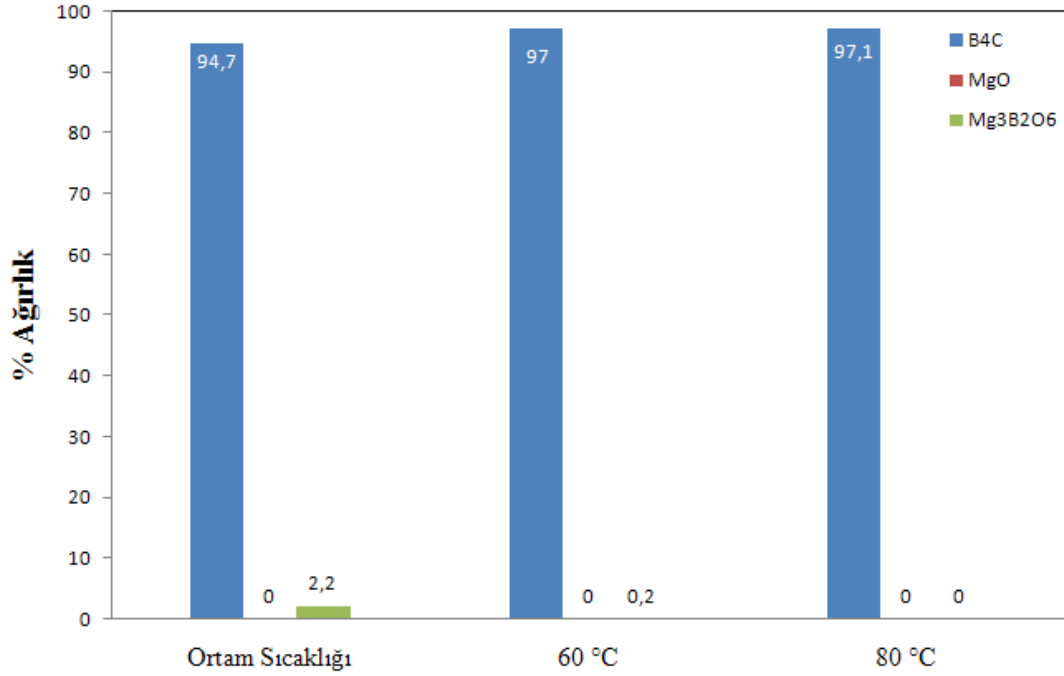
Tablo 4.3: 1/5 K/S, 8,11 M HCl asit kullanıldığı deneyler sonucunda çözündürme süresinin ürün kalitesine etkisi

Deney Adı	Süre (dk)	Ürün (g)	Bileşim % Ağ.				
			B ₄ C	MgO	Mg ₃ B ₂ O ₆	Mg	C
80-L-10	15	4,724	81,2	4,0	12,1	2,5	0,2
80-L-11	30	4,760	81,5	5,5	11,0	2,0	0
80-L-12	60	4,379	88,0	0,2	8,0	3,4	0,3

HCl ilavesi ve sürenin arttırılmasıyla MgO'nun tamamını çözünürken Mg₃B₂O₆ yapısının tamamının sistemden uzaklaşması ancak çözelti sıcaklığının arttırılması ile mümkün olmaktadır [30].

Ekzotermik olarak gerçekleşen reaksiyonun ilk dakikalarında meydana gelen sıcaklık artışı Mg₃B₂O₆'ın çözünmesine yardımcı olmakla birlikte çözelti sıcaklığı düştükçe sadece MgO'nun çözünmesi gerçekleşmektedir. Sıcaklığın MgO ve Mg₃B₂O₆'ın çözündürülmesine olan etkisinin incelendiği deneyler; oda sıcaklığında, 60 °C ve 80 °C sıcaklıklarda, 1/5 katı/sıvı oranı ve 12,06 M HCl ile 60 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen bütün çözeltiler 1000 ml'ye stoklanmıştır ve pH değerleri 0,15 – 0,32 arasında ölçülmüştür. Çözündürme sonrasında stoklanan çözeltilerin asidik olması fazla asit kullanıldığı öngörüsünü akla getirmekle birlikte MgCl₂'ün çözeltide kalma şartı ancak asidik ortamda

sağlanacağından istenen bir durumdur. 105 °C sıcaklıkta gece boyunca etüvde kurutulan filtre keklerinin X-ışını difraktometresi yardımıyla ölçülen kantitatif Ritvelt analizleri Şekil 4.6’da ve Tablo 4.4’te verilmiştir.



Şekil 4.6: Çözündürme sıcaklığının sonuç ürünündeki B₄C, MgO ve Mg₃B₂O₆ yapılarına olan etkisi

Tablo 4.4: 1/5 K/S, 12,06 M HCl asit kullanıldığı 60 dakikalık deneylerde çözelti sıcaklığının ürün kalitesine etkisi

Deney Adı	Sıcaklık (°C)	Ürün (g)	Bileşim % Ağ.				
			B ₄ C	MgO	Mg ₃ B ₂ O ₆	Mg	C
80-L-20	Oda Sıcaklığı	4,587	94,7	0	2,2	1,8	1,2
80-L-32	60	4,216	97,0	0	0,2	1,8	1,0
80-L-22	80	4,195	97,1	0	0	1,9	1,0

Çözündürme reaksiyonu sırasında çözelti sıcaklığı ancak 45 dakika sonunda 40 °C’nin altına indiğinden ortam sıcaklığı dışında 60 °C ve 80 °C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4). Stokiyometrinin % 50 fazlası oranında kullanılan HCl çözeltisi, MgO içeriğinin tamamının bertarafını sağlarken, Mg₃B₂O₆ fazının tamamı ancak çözelti sıcaklığının 80 °C’ye çıkartıldığında giderilmektedir. Bu bulgu literatürde belirtilen Mg₃B₂O₆ fazının kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çözünmesi mineral özelliklerinde verilen bilgi ile uyumludur.

1/5 katı/sıvı oranında, 80 °C sıcaklıkta 8,93 M HCl kullanılarak yapılan ve çözümlendirme süresinin etkisinin incelendiği deneylerde, süre artışı yaklaşık % 0,4 oranında yapıda kalan MgO ve Mg₃B₂O₆ fazlarının tamamen çözünmesini sağlarken Mg ve C çözünürlüklerini etkilememektedir. Yapılan bu çalışmada optimum süre 120 dk olarak kaydedilmiştir (Tablo 4.5). Çözümlendirme sırasında MgO çok kısa bir zaman içinde çözünürken Mg₃B₂O₆ fazının çözünmesi zaman almaktadır.

Tablo 4.5: 1/5 K/S, 80 °C’de 8,93 M HCl asit kullanıldığı deneyler sonucunda çözümlendirme süresinin ürün kalitesine etkisi

Deney Adı	Süre (dk)	Ürün (g)	Bileşim % Ağ.				
			B ₄ C	MgO	Mg ₃ B ₂ O ₆	Mg	C
80-L-19	60	4,244	96,7	0,2	0,2	1,9	1,0
80-L-21	120	4,197	97,0	0	0	1,9	1,1
80-L-28	150	4,186	97,1	0	0	1,9	1,0

4.2.2 Katı/sıvı Oranının Etkisi

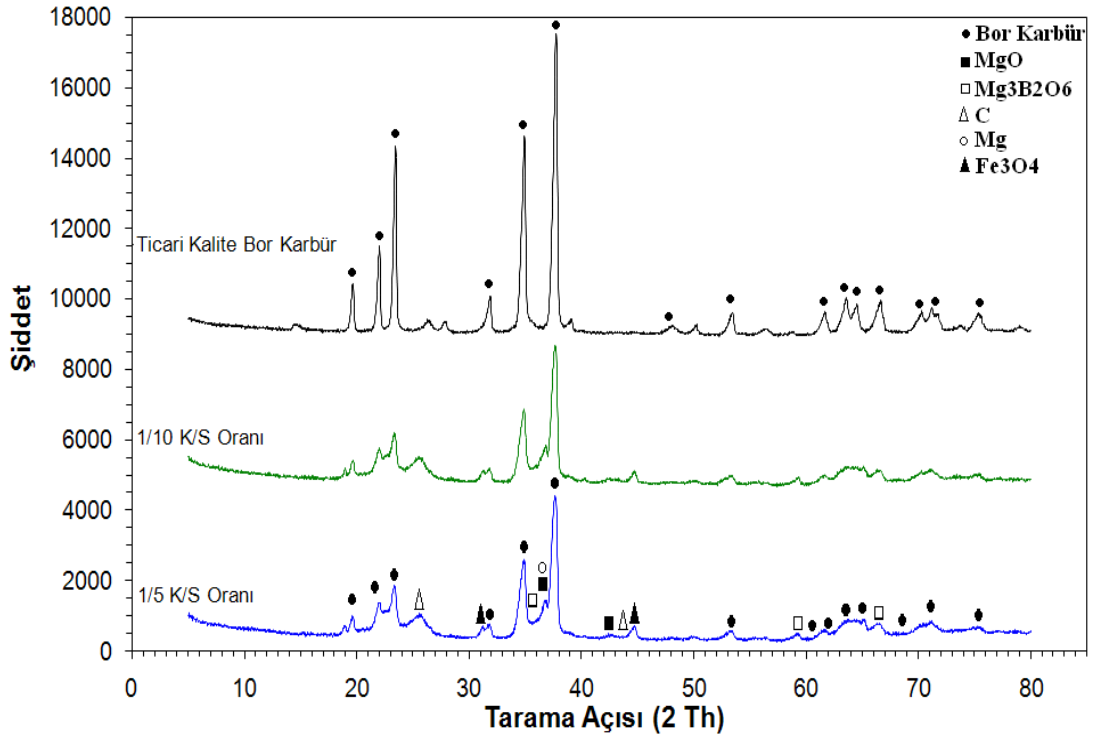
Katı/sıvı oranının çözümlendirmeye olan etkisinin incelenmesi amacıyla 1/2, 1/5, 1/10 katı/sıvı oranlarında, 8,11 M HCl asit ile çözümlendirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. 80 °C’de 60 dakika süresince gerçekleşen deneyler sonunda Tablo 4.6’da ve Şekil 4.7’de verilen sonuçlar elde edilmiştir. 8,11 M HCl’lik 1/5 katı/sıvı oranı ile hazırlanan çözelti numunedeki MgO’nin teorik olarak hepsini çözecek kadar, 1/10 katı/sıvı oranında ise gerekli asit stokiyometrisinin iki katını içermektedir.

Tablo 4.6: 80 °C’de 8,11 M HCl asit kullanıldığı 60 dakikalık deneyler sonucunda katı/sıvı oranının ürün kalitesine etkisi

Deney Adı	Katı/Sıvı oranı	Ürün (g)	Bileşim % Ağ.				
			B ₄ C	MgO	Mg ₃ B ₂ O ₆	Mg	C
80-L-35	1/2	0	-	-	-	-	-
80-L-33	1/5	4,230	96,9	0	0	2,0	1,1
80-L-31	1/10	4,147	97,1	0	0	1,9	1,0

Katı/sıvı oranının incelendiği bütün deneylerde çözünürlük birbirine benzer eğilim göstermiş, katı/sıvı oranı 1/10 olunca maksimum değerlere ulaşmıştır. Bunun nedeni fazla miktarda serbset asidin sistemde mevcut bulunmasından dolayıdır. Katı/sıvı oranı düştükçe diğer bir deyişle çözelti hacmi arttıkça çözelti sıcaklığındaki artış daha yavaş olmaktadır ve maksimum çözelti sıcaklıkları daha düşük seyretmektedir.

1/2 katı/sıvı oranının denendiği çalışmada, numune asit içerisine ilave edildikten hemen sonra reaksiyonun etkisi ile çözelti sıcaklığı artmaya başlamış ve çözelti kaynama noktasına ulaşarak numunenin ve çözeltinin taşmasına, saçılmasına neden olmuştur. Çözelti hacminin arttığı deneylerde çözelti sıcaklığının düşük kalması nedeni ile MgO'nun bir kısmı ve $Mg_3B_2O_6$ yapısının büyük bir kısmı çözömlendirilememiştir. Çözelti sıcaklığı artırılarak bu sorun giderilmiştir.



Şekil 4.7: 80 °C’de 8,11 M HCl asit kullanılan 60 dakikalık deneylerde K/S etkisi

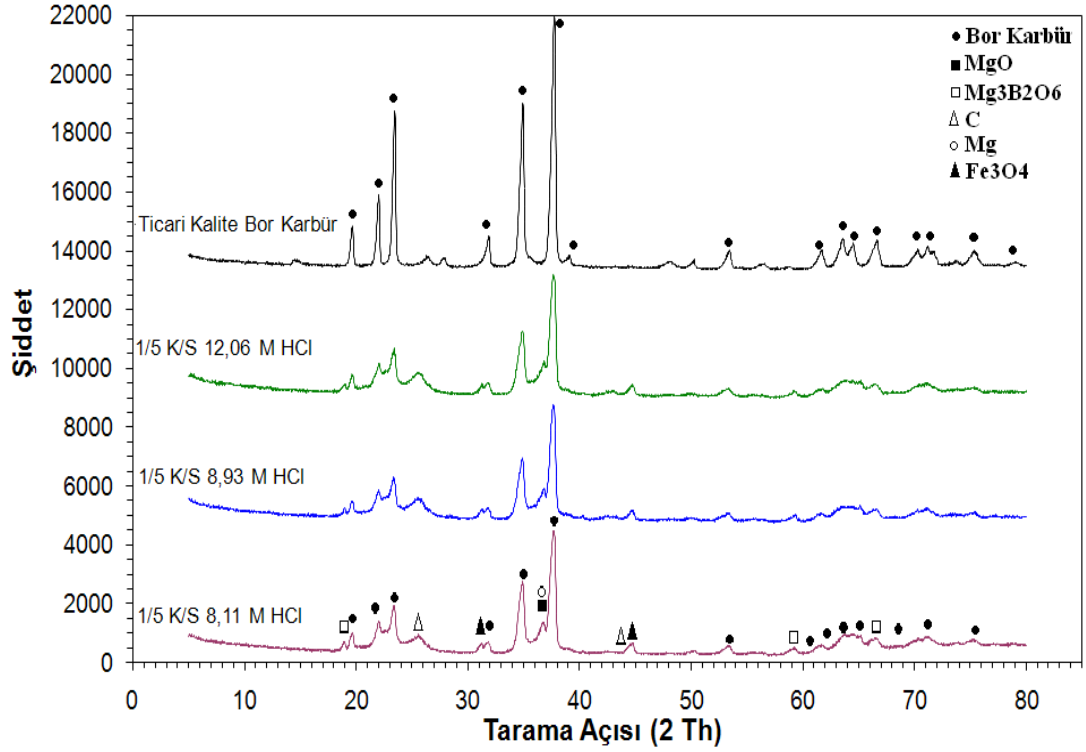
4.2.3 Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Asit konsantrasyonlarının incelenmesi amacıyla 1/5 katı sıvı oranında 0 M, 8,11 M, 8,93 M ve 12,06 M, 1/10 katı sıvı oranında 4,06 M, 8,11 M ve 8,93 M HCl çözeltileri ile çözömlendirme yapılmıştır. Bütün deneyler oda sıcaklığında başlatılmış olup, MgO’nun çözünmesi ile deney çözeltilerinin sıcaklıkları artmıştır (Şekil 4.4).

Saf su ile yapılan deneyde sıcaklık 100 °C’de sabit tutulmuştur. Deney sonucunda yapılan kimyasal analizler katı numunede çözünme meydana gelmediğini göstermiştir.

Çözömlendirme işlemi sonunda oluşan çözelti renksiz olup, -0,1 ile 0,2 arasında değişen pH oranlarına sahiptir.

Asit konsantrasyonunun çözünmeye olan etkisinin incelendiği deneylerin sonunda elde edilen filtre keklerinin X-ışını analizleri Şekil 4.8’de, sonuç ürün bileşimleri Tablo 4.7’de verilmektedir. Asit konsantrasyonunun artışı ile MgO’in çözünme miktarı artmış, X-ışınlarında MgO piklerinin şiddetlerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.8: 1/5 K/S oranı, 60 dakikalık deneylerde konsantrasyonun etkisi

Tablo 4.7: 1/5 K/S, 60 dakika, oda sıcaklığındaki konsantrasyon deneyleri sonuçları

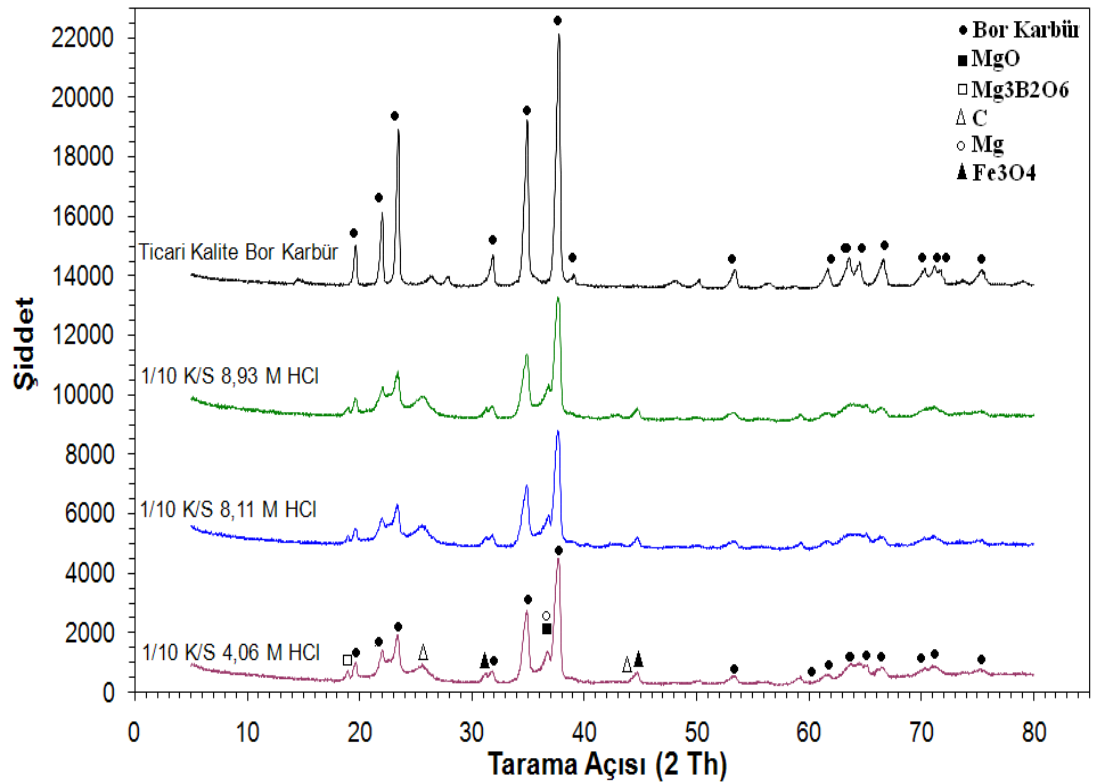
Deney Adı	Konsantrasyon (M HCl)	Ürün (g)	Bileşim % Ağ.				
			B ₄ C	MgO	Mg ₃ B ₂ O ₆	Mg	C
80-L-12	8,11	4,779	88,0	0,2	8,8	3,4	0,3
80-L-15	8,93	4,678	92,1	0,5	3,5	3,5	0,3
80-L-20	12,06	4,587	94,7	0	2,2	1,8	1,2

1/10 K/S oranı kullanılarak yapılan deneylerde, 4,06 M, 8,11 M, 8,93 M HCl konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. 4,06 M HCl teorik olarak gereken asit konsantrasyonudur. Yapılan deneylerde MgO ve Mg₃B₂O₆ yapılarının tamamiyle çözüldüğü, geriye safsızlık olarak Mg, C ve hammadde harmanında olmamasına rağmen metalotermi potasından gelen demirin kaldığı gözlenmiştir. Tozlara gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçlarına göre yapıda ortalama % 0,24 demir

bulunduğu tespit edilmiştir. Tablo 4.8 ve Şekil 4.9’da çözümlendirme sonrası filtre keklerinin analizleri yer almaktadır.

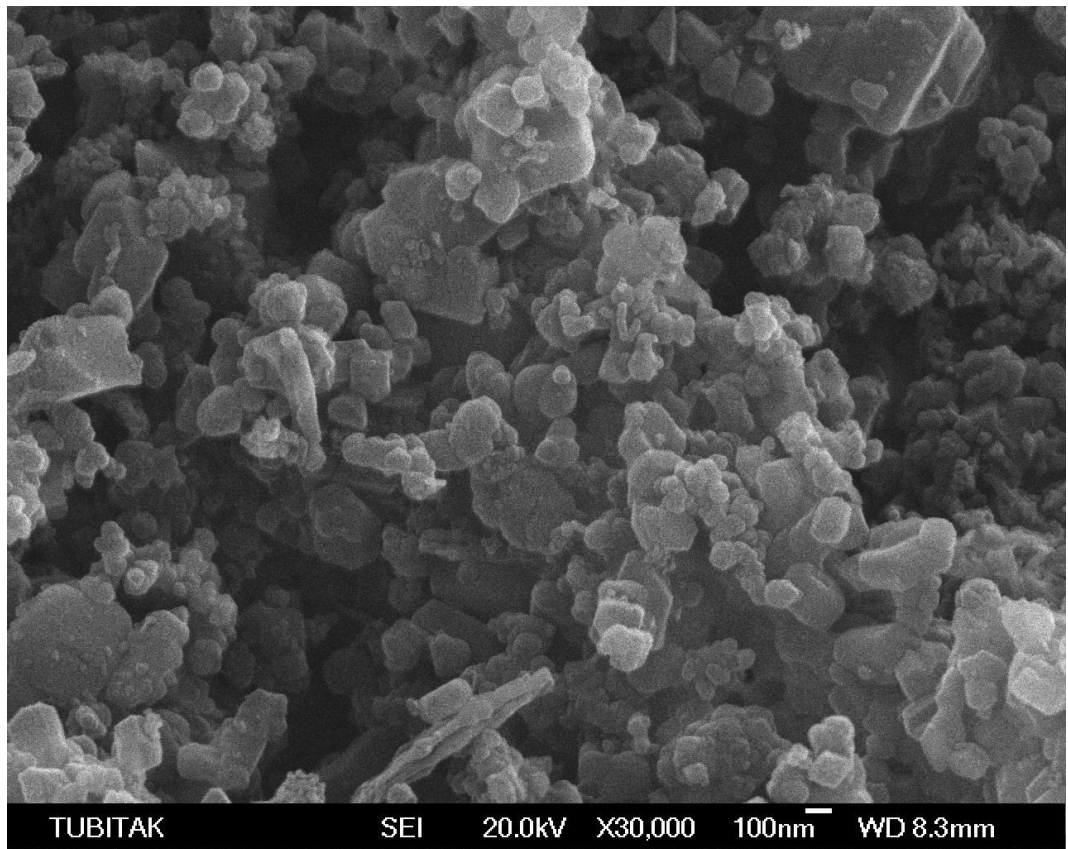
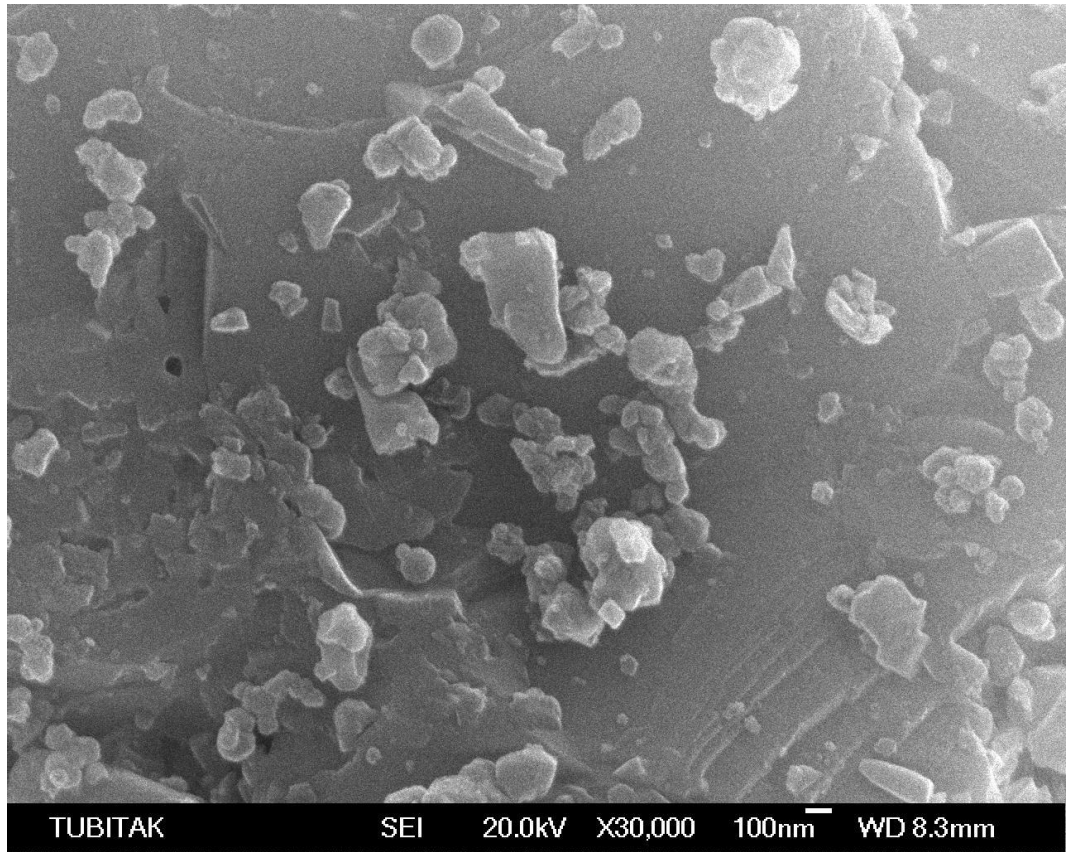
Tablo 4.8: 1/10 K/S, 60 dakika, 80 °C konsantrasyon deneyleri sonuçları

Deney Adı	Konsantrasyon (M HCl)	Ürün (g)	Bileşim % Ağ.				
			B ₄ C	MgO	Mg ₃ B ₂ O ₆	Mg	C
80-L-34	4,06	4,146	96,7	0	0	1,8	1,5
80-L-31	8,11	4,147	97,0	0	0	1,9	1,1
80-L-29	8,93	4,188	97,2	0	0	1,8	1,0



Şekil 4.9: 1/10 K/S, 60 dakika 80 °C deneylerde konsantrasyonunun etkisi

SHS ve 1/5 K/S, 8,93 M HCl asit, 80 °C, 120 dakika çözümlendirme işlemi sonunda elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10: Elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri SHS ürünü (Üst), Filtre keki (Alt)

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, ileri teknolojileri seramiklerinden biri olan bor karbür tozunun kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi (SHS) ile üretiminin koşulları araştırılmıştır. Deneyler SHS ve asitte çözündürme deneyleri olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.
2. Deneylerde B_2O_3 , karbon karası ve redükleyici olarak magnezyum tozu karışımları kullanılarak SHS yöntemi ile B_4C tozu üretilmiştir.
3. SHS deneyleri argon atmosferi altında MgO astarlı potada gerçekleştirilmiş deneylerin sonucunda süngerimsi sinterleşmiş siyah renkte ürünler elde edilmiştir.
4. Oluşan ürünün B_4C , MgO ve $Mg_3B_2O_6$ ağırlıklı bir toz karışımı olduğu tespit edilmiş ve bu karışım HCl ile çözündürülerek MgO ve $Mg_3B_2O_6$ içeriğinden arındırılmaya çalışılmıştır.
5. En uygun çözündürme şartları; 1/5 katı/sıvı oranında 8,93 M HCl çözeltisi kullanılarak 80 °C çözelti sıcaklığında 120 dakika sürede ve 1/5 katı/sıvı oranında 12,06 M HCl çözeltisi kullanılarak 80 °C çözelti sıcaklığında 60 dakika çözündürme süresinde olduğu tespit edilmiştir.
6. Çözündürme reaksiyonu ilk dakikalarda ani sıcaklık artışıyla ekzotermik olarak gerçekleşmekte ve bu sırada hızlı bir şekilde MgO 'in çözünmesi gerçekleşmektedir. Toz karışımında bulunan $Mg_3B_2O_6$ 'ın çözünmesi ise yüksek sıcaklık ve daha uzun sürede gerçekleşebilmektedir.
7. X-ışını analizi sonuçları, çözündürme sonrasında $B_{7,8}C$, $B_{6,5}C$ ve B_4C stokiyometrilere uyumlu bor karbür tozlarının üretildiğini göstermektedir.
8. Çözündürme deneyleri sonucunda, SHS ürünü yapısında bulunan MgO ve $Mg_3B_2O_6$ yapıları tamamen giderilmekle birlikte, reaksiyona girmemiş olan Mg ve C ile hammadde içerisinde safsızlık halde bulunan Fe 'in oluşturduğu Fe_3O_4

safsızlıklarının da uzaklaştırılması gerekmektedir. Yapıdaki Mg ve C vakum altında çalışan retort fırını kullanılarak giderilmeye çalışılmıştır. 700 °C’de 10^{-1} mbar vakum altında gerçekleştirilen deney sonucunda bor karbür yapısının sıcaklığın etkisi ile bozunarak bir kısmının B_2O_3 ’e dönüştüğü tespit edilmiştir. Eritiş yöntemi ile gerçekleştirilen kimyasal analiz sonucunda yapıdaki Fe oranının 240 ppm olduğu tespit edilmiştir.

9. Farklı stokiyometrik oranlarda Mg ve C kullanılarak gerçekleştirilen SHS deneyleri sonrasında üretilen tozlara yukarıda belirtilen en iyi şartlarda çözündürme deneyleri yapılmış olup sonuç üründen yola çıkılarak yapılan hesaplamalar B_4C elde etme veriminin % 85’den % 90,7’ye

10. Çözündürme işlemi sonunda oluşan yüksek konsantrasyonda Mg ve B iyonları içeren çözeltinin atılabilir şartlara getirilmesi amacıyla çeşitli değerlendirme/geri kazanım yöntemleri üzerinde çalışılmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Srinivasan, M. and Rafaniello, W.**, 1997. Non-oxide materials: applications and engineering, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 3-43, Chapman & Hall, London, UK.
- [2] **Hadian, A.M. and Bigdeloo, J.A.**, 2008. The effect of time, temperature and composition on boron carbide sythesis by sol-gel method, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **17**, 44-49.
- [3] **Lyday, P.A.**, 2007. Boron, in *Mineral Commodity Summaries 2007*, pp.34-35 United States Government Printing Office, Washington, USA
- [4] **He, J.L., Shen, Z.Q., Wu, E., Liu, Z.Y., He, L.L., Yu, D.L., Guo, L.C., Wu, Q.H., Luo, X.G., Hu, Q.K., Li, D.C., Yanagisawa, O. and Tian, Y.J.**, 2006. Carbon-rich boron carbide in the eutectiv product synthesized by resistance heating of B₂CN in graphite, *Journal of Allys and Compounds*, in press.
- [5] **Mohanty, R.M., Balasubramanian, K. and Seshadri, S.K.**, 2007. Multiphase formation of boron carbide in B₂O₃-Mg-C based micropyretic process, *Journal of Alloys and Compounds*, **441**, 85-93.
- [6] **Lee, J.H., Won, W., Joo, S.M., Maeng, D.Y. and Kim, H.S.**, 2000. Preparation of B₄C powder from B₂O₃ oxide by SHS process, *Journal of Materials Science Letters*, **19**, 951-954.
- [7] **Weimer, A.W.**, 1997. Selected property data, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp.637-665, Chapman & Hall, London, UK.

- [8] **Cho, N.**, 2006. Processing of Boron Carbide, *PhD Thesis*, Georgia Institute of technology, School of Materials Science and Engineering, Atlanta, USA.
- [9] **Welna, D.T., Bender, J.D., Wei, X., Sneddon, L.G. and Allcock, H.R.**, 2005. Preparation of boron-carbide/carbon nanofibers from a poly(norbornenyldecaborane) single-source precursor via electrostatic spinning, *Advanced Materials*, **17**, 859-862.
- [10] **Niihara, K., Nakahira, A. and Hirai, T.**, 1984. The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide, *Journal of American Ceramic Society*, **67**, C13-C14.
- [11] **Abramshe, R.**, 2006. Improving ceramic armor performance with better materials, *Ceramic Industry*, **156**, 14-18.
- [12] **Karabaş, K.**, 2006. Bor Karbür Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [13] **Weimer, A.W.**, 1997. Thermochemistry and kinetics, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 79-114, Chapman & Hall, London, UK.
- [14] **Puszynski, J.A.**, 1997. Thermochemistry and kinetics, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 183-228, Chapman & Hall, London, UK.
- [15] **Bor, F.Y.**, 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri II, İ.T.Ü. İstanbul.
- [16] *FactSage 5.5, Thermochemical Software for WindowsTM*. Thermfact Ltd. – GTT Technologies.
- [17] **Chang, B., Gersten, B.L., Szewczyk, S.T. and Adams, J.W.**, 2007. Characterization of boron carbide nanoparticles prepared by a solid state thermal reaction, *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, **86**, 83-87.

- [18] **Wilson, W.S. and Guichelaar, P.J.**, 1997. Electric arc furnace process, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 131-136, Chapman & Hall, London, UK.
- [19] **Scott, J.J.**, 1964. Arc furnace process for the production of boron carbide, *United States Patent*, No:3161471 dated 15.12.1964.
- [20] **Schroll, F.**, 1939. Electrothermic production of boron carbide, *United States Patent*, No:2163293 dated 20.06.1939.
- [21] **Rafaniello, W. and Moore, W.G.**, 1990. Method of production boron carbide, *World Intellectual Property Organization*, No: 90/09348 dated 23.08.1990.
- [22] **Moore, W.G.**, 1990. Method and apparatus for production boron carbide crystals, *World Intellectual Property Organization*, No: 90/08102 dated 26.07.1990.
- [23] **Muta, A., Gejo, T. and Shiozawa, M.**, 1967. Production of boron carbide, *United States Patent*, No:3328129 dated 27.06.1967.
- [24] **Gray, E.G.**, 1958. Process for the production of boron carbide, *United States Patent*, No: 2834651 dated 13.05.1958.
- [25] **Kabushiki Kaishi Hitachi Seisakusho Co.**, 1966. Production of boron carbide, *British Patent*, No: 1023292 dated 23.03.1966.
- [26] **Muta, A., Gejo, T. and Shiozawa, M.**, 1967. Method for producing boron carbide, *United States Patent*, No:3338679 dated 29.08.1967.
- [27] **Weimer, A.W.**, 1997. Gas phase synthesis process, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 273-274, Chapman & Hall, London, UK.
- [28] **Akhtar, M.K. and Pratsinis, S.E.**, 1997. Thermal aerosol processes, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 307-342, Chapman & Hall, London, UK.

- [29] **Knudsen, A.K. and Langhoof, C.A.**, 1986. Process for the preparation of submicron-sized boron carbide powders, *World Intellectual Property Organization*, No: 86/04524 dated 14.08.1986.
- [30] Mindat.org İnternet Sayfası, <http://www.mindat.org>, *Kotoite*, 23.12.2007.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul’da doğmuştur. Lise öğrenimini Beyoğlu Fındıklı Lisesi’nde tamamladıktan sonra 2001 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’ne girmiştir. 2006 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisi olarak mezun olduktan sonra aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi Mühendisliği programında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. Halen İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.