

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİKEL BOR MASTER ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kerem Can TAŞYÜREK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİKEL BOR MASTER ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kerem Can TAŞYÜREK
(506111230)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111230 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Kerem Can TAŞYÜREK'in**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**NİKEL BOR MASTER ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof.Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç.Dr. Cevat Bora DERİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **2 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **4 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

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

Tezin oluşturulmasındaki maddi katkılarından ötürü Sentes-BİR A.Ş.'ye ve İzmir Kalkınma Ajansına,

Çalışmalarım sırasında yardımları ile bana destek olan ve deneylerimi gerçekleştirmemde büyük emekleri olan Araş. Gör. Murat ALKAN, Araş. Gör. Mehmet BUĞDAYCI ve Yük. Met. Müh. Ahmet TURAN'a,

Deneylerdeki kimyasal analizlerin yapılmasında büyük emeği geçen kimyager İnci KOL'a ve Hakan MORCALI'ya,

Hayatım boyunca bana destek olan, herşeyden çok ben ve kardeşimi düşünen, hayatlarındaki en büyük amaç bizi mutlu ve başarılı görmek olan annem Tülay TAŞYÜREK'e ve babam Kadim TAŞYÜREK'e ayrıca bir abinin sahip olabileceği en harika kız kardeş olduğu için kız kardeşim Elif Dilan TAŞYÜREK'e,

Sonsuz teşekkürleri bir borç bilirim.

Haziran 2013

Kerem Can Taşyürek
(Metalurji ve Malzeme Müh.)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ixi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	3
2.1 Nikel Esaslı Alaşımlar.....	3
2.1.1 Nikel esaslı alaşımların kullanım alanları	3
2.1.2 Nikel esaslı alaşım örnekleri	4
2.1.3 Nikel oksit (NiO)	4
2.2 Bor Minerali	5
2.2.1 Bor mineralinin özellikleri	5
2.2.2 Bor minerallerinin kullanım alanları	6
2.2.3 Bor trioksit (B_2O_3)	7
2.3 Nikel Bor Alaşımlarının Kullanım Alanları ve Ticari Şekilleri	8
3. NİKEL BOR ALAŞIMLARININ ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	9
3.1 Genel Yöntemler	9
3.2 Karbotermik Yöntem.....	9
3.3 Ergitme İşleminde Daldırılmalı Tip Doğru Akım Elektrik Ark Fırını Kullanımının Avantajları	10
4. TERMODİNAMİK VE KİNETİK İNCELEMELER.....	11
4.1 Nikel Oksit ve Bor Oksitlerin Redüklenme Koşullarının İncelenmesi	11
4.1.1 Termodinamik inceleme	11
4.1.1.1 Borik asitten bor oksite geçiş şartlarının belirlenmesi	12
4.1.2 Kinetik inceleme	13
4.2 Alaşım ve Karbür Oluşum Şartlarının Teorik İncelemesi.....	14
4.3 Nikel Bor Denge Diyagramı	14
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	17
5.1 Kullanılan Hammadde, Cihaz ve Aletler	17
5.1.1 Hammaddeler	17
5.1.2 Cihaz ve aletler	19
5.1 Nikel Bor Deneyinin Yapılışı.....	21
6. DENEY SONUÇLARI.....	23
6.1 Ergitme Deney Sonuçları	23
6.1.1 Odun kömürü ilavesinin nikel bordaki bor konsantrasyonuna etkisi.....	25
6.1.2 Odun kömürü ilavesinin nikel bordaki karbon konsantrasyonuna etkisi ...	25
6.1.3 Nikel bor deneylerinin elektriksel karakteristikleri.....	26
6.1.3.1 Voltaj değerlerindeki değişimler	26

6.1.3.2 Akım değerlerindeki değişimler	26
6.1.3.3 Güç değerlerindeki değişmeler	26
6.1.4 Elektrot hareketi ve tüketimi	27
6.2 Fırın Sütunu ve Üst Elektrot Altında Gelişen Olaylar.....	28
6.2.1 X-Işınları analizler ve sektörlerin karakterizasyonu.....	29
7. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	41
7.1 Nikel Borda Bor Konsantrasyonu ile Enerji Tüketimi Değerleri Arasındaki İlişkinin İrdelenmesi	41
7.2 Nikel Borda Bor Konsantrasyonu ile Karbon Konsantrasyonu Arasındaki İlişkinin İrdelenmesi	42
7.3 Fırın Potası İçinde Nikel Bor Oluşum Mekanizmasının İrdelenmesi	43
8. GENEL SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR.....	47
EKLER.....	51
ÖZGEÇMİŞ	65

KISALTMALAR

EAF	: Elektrik Ark Fırını
XRD	: X-ışınları Difraksiyonu Analizi
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
DC	: Doğru Akım
AC	: Alternatif Akım

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri.....	6
Çizelge 2.2 : Bazı önemli ham bor ve rafine bor bileşiklerinin kullanım alanları.....	7
Çizelge 2.3 : Standardize edilmiş ticari nikel bor alaşımlarının bileşimleri.....	8
Çizelge 3.1 : Karbotermik yöntemle üretilmiş bor alaşımlarının bileşimleri	10
Çizelge 5.1 : Deneylerde kullanılan NiO'nun kimyasal analiz sonuçları.....	17
Çizelge 5.2 : Deneylerde kullanılan odun kömürü ve odun talaşındaki kül, uçucu ve sabit karbon yüzdeleri.....	17
Çizelge 6.1 : Deneylerde kullanılan hammaddelerin yüzde cinsinden miktarları.	23
Çizelge 6.2 : Nikel bor deney sonuçları.....	23
Çizelge 6.3 : Üretilen nikel bor metallerinin deney sonuçları	24
Çizelge 6.4 : Nikel bor metallerinin kimyasal analiz sonuçları.....	24
Çizelge 6.5 : Şarja ilave edilen odun kömürüne bağlı olarak elektrod tüketimi ve hareketi	27
Çizelge 6.6 : Deney 1'de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi.....	39
Çizelge 6.7 : Deney 2'de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi.....	39
Çizelge 6.8 : Deney 3'de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi.....	40
Çizelge 6.9 : Deney 4'de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi.....	40
Çizelge 6.10 : Deney 5'de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi	40
Çizelge 6.11 : Deney 6'da oluşan bileşiklerin sektörel değişimi	40
Çizelge 6.12 : Deney 7'de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi	40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1 : Oksidlerin serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi	12
Şekil 4.2 : $B_2O_3-H_2O$ denge diagramı	13
Şekil 4.3 : Nikel bor ve bor karbür oluşumu serbest enerji-sıcaklık değişimi.....	14
Şekil 4.4 : Ni – B ikili faz denge diyagramı	15
Şekil 5.1 : Hammaddelerden H_3BO_3 ’ün XRD incelemesi.....	18
Şekil 5.2 : Hammaddelerden NiO‘in XRD incelemesi.....	18
Şekil 5.3 : Elektrik ark fırını potasının kesiti.....	23
Şekil 6.1 : Nikel borda bor konsantrasyonunun şarjdaki sabit karbon miktarına bağlı olarak değişimi	25
Şekil 6.2 : Nikel borda karbon konsantrasyonunun şarjdaki sabit karbon miktarına bağlı olarak değişimi.....	26
Şekil 6.3 : Ark fırını potasından numune alınan sektörler.....	28
Şekil 6.4 : Deney 1’de birinci döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi.....	29
Şekil 6.5 : Deney 1’de ikinci döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi.....	30
Şekil 6.6 : Deney 1’de döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısımın sinterlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi	30
Şekil 6.7 : Deney 1’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi	31
Şekil 6.8 : Deney 2’de döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi.....	31
Şekil 6.9 : Deney 2’de döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısımın sinterlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi	32
Şekil 6.10 : Deney 2’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi	32
Şekil 6.11 : Deney 3’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi	33
Şekil 6.12 : Deney 4’de döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi.....	33
Şekil 6.13 : Deney 4’de döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısımın sinterlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi.....	34
Şekil 6.14 : Deney 4’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi	34
Şekil 6.15 : Deney 5’de döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısımın sinterlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi.....	35
Şekil 6.16 : Deney 5’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi	35
Şekil 6.17 : Deney 6’da döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi.....	36
Şekil 6.18 : Deney 6’da döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısımın sinterlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi.....	36
Şekil 6.19 : Deney 6’da EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi	37

Şekil 6.20 : Deney 7’de döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi	37
Şekil 6.21 : Deney 7’de döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısmın sinterlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi.....	38
Şekil 6.22 : Deney 7’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi	38
Şekil 7.1 : Nikel bor alaşımında bor konsantrasyonu ile enerji tüketimi arasındaki ilişki	42
Şekil 7.2 : Nikel bor alaşımında bor konsantrasyonunun karbon konsantrasyonu ile değişimi	43

NİKEL BOR MASTER ALAŞIMLARININ ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Nikel esaslı alaşımların oldukça geniş bir yelpazede kullanım alanları vardır. Bunların başında üretim metalürjisinde, yüksek sıcaklık, korozyon, basınç ve aşınma uygulamaları gelmekle beraber havacılıkta türbin kanatlarında, enerji sektöründe kullanılan birçok parçada, çelik kalitesini artırıcı ilaveler gibi temel uygulamalarda, ferro manyetik hafızalı alaşımlarda ve termal kaplama tozu olarak kullanımıilmektedir.

Nikel bor alaşımlarının üretimleri konusunda çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en avantajlı olanı karbotermik redüksiyon metodu ile derin daldırmalı ark ocağında üretimidir. Bu yöntemle odun kömürü, odun talaşı, borik asit ve nikel oksit ark ocağında doğrudan indirgenmektedir. Odun talaşı fırın içinde gaz geçirgenliği sağlayabilen bir şarj sütunu oluşturmaktadır ve odun kömürü redüksiyon için karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Çalışma konusu kapsamında, ergitme işleminde daldırmalı tip doğru akım elektrik ark fırını kullanımının avantajı ise küçük tane boyutuna sahip cevher ya da konsantrelerin kolaylıkla işlenebilmesi ve metalin yüksek oranda kazanılabilmesidir. Daldırmalı tip fırınlarda yükseklik artırılarak ark bölgesinde oluşan ısı ve redükleyici gazların şarj sütunu içinde kalması sağlamaktadır.

Tek fazlı elektrik ark fırınlarına, doğru akım (DC) trafolarından güç beslenmeye başlanması önemli bir gelişme olarak kabul edilmektedir. DC ark fırınlarının, üç elektrotlu AC (alternatif akım) fırınlarına göre avantajları elektrot tüketiminin %40-50 oranında daha az olması elektrik enerjisinin ve refrakter aşınmasının daha az olması, şarj içinde ısı dağılımının daha homojen olması ve ergimiş fazın daha hareketli olması nedeniyle homojen ürün elde edilmesi şeklinde sıralanabilir.

Bu çalışmada bor kaynağı olarak borik asit, nikel kaynağı olarak nikel oksit, redükleyici madde olarak odun kömürü, şarj yoğunluğunu azaltıcı ve sinter yapıcı olarak odun talaşı kullanılmıştır. Farklı oranlarda şarj harmanları hazırlanarak nikel bor master alaşımı üretmek amacı ile 270 kVa'lık daldırmalı tip, tek fazlı ve doğru akım elektrik ark fırını kullanılarak ergitilmiştir.

Deneyisel çalışmalar sonucunda şarj bileşimi, enerji-elektrot tüketimleri, fırının elektriksel karakteristikleri ve ayrıca fırın içinde gelişen olaylar nikel bor master alaşımlarının oluşum mekanizmasını açıklamak üzere incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında elde edilen ürünlere AAS/ICP ve XRD teknikleri uygulanmıştır.

Deneylerde farklı oranlardaki başlangıç karışımı ve sabit karbon oranları denenmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere standart kalitede lehim malzemesi üretilmiş olup içeriğinde ağırlıkça % 84,12 Ni, % 15,08 B, % 0,11 Al, % 0,005 S, % 0,15 Si, % 0,40 Fe, % 0,18 C bulunmaktadır, nikel verimi % 88 ve bor verimi % 84 olarak hesaplanmıştır.

PRODUCTION AND DEVELOPMENT OF NICKEL BORON MASTER ALLOYS

SUMMARY

Nickel based alloys have a wide range of areas. The primary usage areas of nickel based alloys are production metallurgy, high temperature, corrosion, pressure and wear applications in aviation turbine wings coming together, many track used in the energy sector, such as steel additions to improve the quality of basic applications, is the use of ferromagnetic memory alloys and thermal coating powder.

In nickel boron metal alloys, boron is an essential alloying element in numerous nickel alloys used in thermal spraying for hardfacing purposes. It provides significant reduction of the melting point of pure nickel and allows production of dense, hard coatings. An additional feature of technical importance in ternary alloys is its tendency to form complex borides having a high hardness.

Various methods have been developed in the production of nickel-boron alloys. The most advantageous method for the carbothermic reduction of these methods arc furnace production of deep immersion.

In this method, charcoal, wood flour, boric acid and nickel oxide is reduced directly to the arc furnace. A charging column in the oven can provide gas permeability of wood shavings and wood charcoal is used as a carbon source for the reduction.

It is known to carbothermally reduce oxidic boron raw materials in a low shaft electric arc furnace whose electrodes reaches toward the furnace bottom from above and are of adjustable height so that close to the furnace bottom, upon which melt of the alloy is formed, a reducing zone is constituted into which the electrode extend.

The burden or charge above this zone consists of fine grained boron containing raw material, fine grained oxides of the basic metal and small pieces of the basic metal as well as carbon carriers. Above the reducing zone, this charge or burden is constituted as a gas permeable burden layer.

In general, the electrodes are raised and lowered in accordance with the conductivity of the burden, usually with an automatic control system.

The scope of the study, dipped type direct current electric arc furnace smelting process, the advantage of the use of the small grain size and metal ores or concentrates can be processed easily gained a high rate. Dip type furnaces in height by increasing the arc column to remain in charge of providing heat and reductant gases.

DC arc furnace, the three-electrode AC (alternating current) electrode advantages over furnaces of electric power consumption is less than % 40-50 and is less refractory wear, a more uniform heat distribution to be charged and melted in phase due to a more homogeneous product from moving be listed as.

Single-phase electric arc furnaces, direct current (DC) power transformers feeding initiation is considered to be an important development.

Nickel boron master alloys can be produced with three main process; aluminothermic, silicothermic and carbothermic methods. Production of nickel boron with either aluminothermic method or silicothermic method, concentration of Al or Si impurities exceed limits for manufacture of metal alloys.

The carbothermic method of nickel boron production yields a better product, which satisfies the impurity limits set by the metal alloys industry.

High temperature brazing with nickel based filler metal, which has been widely used as a cost effective means in high technology industries, has been demonstrated to be able to produce high performans joints with excellent static and dynamic load resistance as well as high corrosion resistance.

In brazing, the fusing dissolution of solid base metal in the molten liquid brazing filler metal is inevitable, in particular for high temperature brazing. The main beneficial aspect of the dissolution of base metal is that it can enhance the alloying process of the brazed welds, thus improving the mechanical properties of the brazed joints. When using nickelbased brazing filler metals to join stainless steels and high temperature alloys, at high brazing temperatures (usually from 900 to 1200 °C).

Joints made with nickel based filler metals tend to be more brittle than joints made with other filler metals. Care must be taken when using nickel filler metals containing boron on thin sections due to the erosive nature of the molten filler metal and the ability of this material to alloy with the base metal. Time and temperature must be monitored very carefully to prevent the molten filler metal from perforating the base metal.

Thermodynamic consideration of the reduction of NiO and B₂O₃ in the presence of carbon shows that reduction sequence with solid carbon includes NiO, B₂O_{3(g)} and B₂O_{3(l)}. Nickel is reduced prior the boron, and the reduction of gaseous boron starts at 1650 K. Reduction of the liquid phase starts at 1900 K.

Nickel is an element that can be alloyed with a variety of elements such as: iron, chromium and cobalt having a high solubility. Ni-based alloys are used in several industrial applications gas turbine parts, medical applications and nuclear systems, which mainly solve wear resistance, corrosion and thermal fatigue problems. These features lead the development of new Ni-based alloys with mechanical properties that prolong the lifespan.

Nickel based filler metals are used to braze ferrous and nonferrous high temperature base metals. These braze filler metals are generally used for their strength, high temperature properties and resistance to corrosion.

Some filler metals can be used up to 1800 °F (980 °C) for continuos service and 2200 °F (1205 °C) for short time service. Nickel based filler metals melt in the range of 1630 to 2200 °F (890 to 1205 °C), but can be used at the higher temperature due to diffusion of the melting point depressant elements from the filler metal into the base metal.

Under these conditions, vapour pressure of B₂O₃ is 10 mm Hg. For this reason, it can be concluded that the reduction of boric oxide with solid carbon take place preferebtially in the gaseous phase.

The affinity of boron for nickel is also higher than its affinity for carbon. Consequently, at a high nickel concentration, the possibility of the formation of nickel boron is higher than the possible formation of boron carbide.

The charcoal and wood chips in selected ratios of H_3BO_3 and NiO were mixed, and mixture was fed to furnace which open heated arc. After 1-2 hours from start of experimental run, the liquid metal was removed from the tapped hole at the bottom and the arc was stopped.

When liquid metal was removing the furnace, its temperature was measured with a optic pyrometer. And then the furnace left to cool for inspection. In the experimental, evaluation, the metal boron that remained in the furnace were taken into consideration.

The energy consumption was also evaluated accordingly. The changes in the electrodes such consumption, erosion, shape and dimension were carefully inspected and quantified.

H_3BO_3 and NiO ratios were used 1,11 and 1,3. These ratios changed the content of carbon in the furnace. The production conditions of nickel boron were determined, with the charge composition, applied voltage and current, resistance, energy and electrode consumption.

The boric acid used was % 99,5 pure. The nickel oxide was more than % 99 pure. The particle size of the charcoal and wood chips were 1 to 3 mm and 5 to 20 mm, respectively.

In this study, a source of boron as boric acid and as a source of nickel, charcoal as reductant material, the charge density of the wood shavings are used as constructive reduction and sintering. Nickel boron master alloy prepared by charging different rates in order to produce blends dipped type 270 kVA, single-phase, direct current electric arc furnace melted.

As a result of experimental studies, the composition of charge, energy and electrode consumption and electrical characteristics of the furnace were investigated. The events also nickel-boron master alloys in the oven in order to explain the mechanism of formation were investigated.

From the study we observed that nickel boron (NiB) alloys is produced with regular grade standards via carbothermic reduction starting from boric acid (H_3BO_3) together with high purity nickel oxide (NiO), charcoal and sawdust by using DC arc furnace.

Experiments have been carried out with using different initial mixture ratios (H_3BO_3 /NiO, etc.), with using different ratios of fixed C to initial mixtures. And the analysis showed that the useful brazing alloy has produced and the alloy had a composition of % 84,12 Ni, % 15,08 B, % 0,11 Al, % 0,005 S, % 0,15 Si, % 0,40 Fe, % 0,18 C by weight.

1. GİRİŞ

Yüksek teknoloji içeren endüstrilerde maliyet düşürmek amaçlı etkin bir araç olarak kullanılan nikel esaslı dolgu malzemeleri, yüksek sıcaklıklarda yapılan lehimleme işlemlerinde, mükemmel statik ve dinamik yük direncinin yanı sıra, yüksek korozyon direncine sahip yüksek performanslı lehim olanağı sunmaktadır. [1].

Nikel esaslı alaşımların oldukça geniş bir yelpazede kullanım alanları vardır. Bunların başında üretim metalurjisinde, yüksek sıcaklık, korozyon, basınç ve aşınma uygulamaları gelmekle beraber havacılıkta türbin kanatlarında, enerji sektöründe kullanılan birçok parçada, çelik kalitesini arttırıcı ilaveler gibi temel uygulamalarda, nükleer, kimyasal ve petrokimyasal uygulamalarda, ferromanyetik hafızalı alaşımlarda ve termal kaplama tozu olarak kullanımı gelmektedir [2-3].

Bor bileşiklerinin çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, elde edilen bu bileşiklerin birçok endüstride kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [4].

Günümüzde ferro bor ön alaşımlarının üretimi konusunda çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu üretim yöntemlerinden en avantajlı olanı karbotermik metotla derin daldırmalı ark ocağında ferro bor üretimidir. Bahsedilen bu yöntemle odun kömürü, odun talaşı, borik asit ve demir oksit ark ocağında doğrudan indirgenmektedir. Odun talaşı fırın içerisindeki gaz geçirgenliğini sağlayabilen bir şarj sütunu oluştururken, odun kömürü ise redüksiyon için karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır [5-6]. Bu üretim yöntemi aynı şekilde nikel bor master alaşımları için de uygulanabilmektedir [7].

Nikel esaslı yüksek sıcaklık alaşımları için deoksidan olarak da nikel bor kullanılmaktadır [8]. Nikel esaslı bor alaşımları, kabuk kalıba döküm yöntemi kullanılarak kap ve saat kordonu olarak kullanılabilir [9]. Benzer şekilde nikel

bor master alaşımlarında % 60-70 Ni, % 20-30 B ve % 5-20 Al içeren alaşımlar traşbıağı, yarı iletken ve otomobil lastikleri için kayış üretiminde kullanılmaktadır. Ağırlıkça % 96'sını demir, nikel yada kobaltın oluşturduğu bor alaşımları vakum sistemlerinde lehim ve sızdırmazlık malzemesi olarak kullanılmaktadır [5].

Bu çalışmada bor kaynağı olarak borik asit, nikel kaynağı olarak nikel oksit, redukleyici madde olarak odun kömürü, şarj yoğunluğunu azaltıcı ve sinter yapıcı olarak odun talaşı kullanılmıştır. Farklı oranlarda şarj harmanları hazırlanarak nikel bor master alaşımı üretmek amacı ile 270 kVa'lık daldırmalı tip, tek fazlı ve doğru akım elektrik ark fırınında ergitilmiştir.

Deneyler sonunda şarj bileşimi, master alaşımlardaki bor ve empürite konsantrasyonları, enerji ve elektrik tüketimleri ve fırının elektriksel karakteristikleri incelenmiştir. Ayrıca fırın içinde gelişen olaylar master alaşımların oluşum mekanizmasını açıklamak üzere incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Nikel Esaslı Alaşımlar

Nikel doğada en yüksek konsantrasyona sahip 5. element olarak bilinmektedir. Atom numarası 28 olan element, geçiş metallerinin ilk periyodunda, kobalt ve demir arasında bulunmaktadır. Atom ağırlığı 58,6934 g olan nikelin, kristal yapısı yüzey merkezli kübik yapıdır (1455 °C ergime noktasına kadar). En dış yörüngesinde bulunan d elektronları ile geçiş metallerinin sağladığı güçlü kohezyon kuvvetinden kaynaklanan atomlar arası kısa mesafenin bir sonucu olarak ortam koşullarında yoğunluğu 8907 kg/m³'dur. Bu özelliği ile nikel, uzay uygulamalarında kullanılan diğer metallerle karşılaştırıldığında, örneğin titanyum (4508 kg/m³) ve alüminyum'a göre (2698 kg/m³) çok daha yoğun bir metaldir [10-11].

Nikel endüstride, saf halde olduğu kadar farklı elementlerle de alaşımlandırılmış halde kullanılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda nikel ile alaşımlandırılan başlıca elementler demir, krom, bakır, molibden ve kobalt ile birlikte bazı intermetaliklerdir. Bu bahsi geçen elementler yapıya mukavemet, yüksek sıcaklık dayanımı, esneklik, korozyon direnci gibi önemli mekanik özellikler kazandırmaktadır [10-12-13].

2.1.1 Nikel esaslı alaşımların kullanım alanları

Nikel ve nikel esaslı alaşımlar başta korozyon direnci ve yüksek ısı dayanımı gerektiren uygulamalar olmak üzere, aşağıda sıralanan birçok alanda kullanılmaktadır [12]:

- Kimya ve petro kimya endüstrisi: fanlar, valfler, pompalar, reaksiyon tankları, boru sistemleri & transfer boruları,
- Selüloz ve kağıt fabrikaları: boru takımları, sıyırma bıçakları, beyazlaştırma elemanları, temizleyiciler,
- Katot vidaları, floresan lambaları, anot ve pasif katotlar, ısı değiştiriciler, sıcaklık kalkanları,
- Uzay endüstrisi: nükleer reaktörler, roket motorları, uçak parçaları [12-13].

Ayrıca yüksek nikel esaslı alaşımlar, bazı önemli fiziksel özellikleri sayesinde gelişmiş uygulamalarda da kullanılmaktadır [13].

- Nikel-krom veya nikel-krom-demir alaşımları: elektrik uygulamaları,
- Nikel-demir: manyetik ve düşük süneklik gerektiren uygulamalar,
- Nikel-titanyum: şekil hafızalı alaşımlar olarak kullanılmaktadır.

2.1.2 Nikel esaslı alaşım örnekleri

Nikel çok geniş bir yelpazede alaşımlandırılan bir metaldir ve bu alaşımlandırma için bazı ön şartlar mevcuttur. Bilindiği üzere birçok nikel alaşımı yüksek oranlarda krom ve kobalt içermektedir.

Nikel esaslı süperalaşımlar ana element olarak ağı. %30 ile ağı. %70 arasında değişen oranlarda nikel ve önemli miktarda (ağı. %30 ve üstü) krom içermektedir. Nikel alaşımlarında ayrıca düşük oranlarda bor, zirkonyum ve karbon kullanımına da rastlanmaktadır.

Bazı nikel esaslı alaşımlar, dayanım direnci ve korozyon direnci için az miktarda alüminyum, titanyum, niyobyum, molibden ve tungsten de içerebilmektedir [11].

2.1.3 Nikel oksit (NiO)

Dünya nikel oksit üretimi 2011 yılı itibarıyla 1,8 milyon ton civarına ulaşmıştır. Bu hammadde çoğunlukla nikel alaşımların üretiminde kullanılan bir ara ürün olarak tüketilir.

Nikel oksit çoğunlukla nonstokiyometrik bir yapıya sahiptir ve siyah renklidir. Ancak yapısı stokiyometrik yapıda olduğunda ise rengi yeşildir. Ergime sıcaklığı 1455 °C dir [14].

Sadece metal sektöründe kullanılmayıp aynı zamanda seramik endüstrisinde frit ve porselen sırlar yapmak için kullanılırlar. Sinterlenmiş nikel oksit ise alaşımlı çeliklerin üretiminde kullanılır.

Nikel metali normal koşullar altında hava ile reaksiyon vermez. Yüksek sıcaklıklarda nikel ile oksijen arasındaki reaksiyon sonucunda nikel (II) oksit oluşur.

Nikel oksitin hidrojen, karbon veya alüminyum ile yüksek sıcaklık altında girdiği tepkimelerde metalik nikel oluşumu gözlenir [14].

2.2 Bor Minerali

Yerkabuğunda 51. en yaygın element olan borun kimyasal sembolü “B” olup, periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir [15-16]. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 g/mol, yoğunluğu 2,84 gr/cm³, ergime noktası 2092 °C ve kaynama noktası 2550 °C olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir [15-17]. Diğer fiziksel özellikleri; ısı genleşme katsayısı: 5-7 µm/(m·K) (25 °C'de), knoop sertliği: 2100–2580 HK, Vickers sertliği: 5000 HV'dir [18].

2.2.1 Bor mineralinin özellikleri

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, bor bileşiklerinin birçok endüstride kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir [2]. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral kristal yapı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür [19].

Doğada en az bulunan elementlerden birisi olan bor, yer kabuğundaki ortalama miktarının 10 ppm'den az olduğu öngörülmüştür. Buna karşın bor, her türlü jeolojik ortamda oluşan minerallerde bulunur. Bor elementinin çift yönlü özelliği, olağan sayılmayan ender bileşiklerin oluşmasına neden olur. Üç değerli bor (B³⁺) yüksek iyonik potansiyelinden (i=13.0) dolayı doğada serbest olarak bulunmaz, daima oksijene bağlı haldedir. Ortoborik asit halinde veya alkali metal ve alkali nadir metal boratlar halinde bulunur. Bu kovalent bağlı bor–oksijen bileşiklerinin yapıları hem bağlarla 120° açı yapan BO₃'leri, hem de tetrahedral BO₄'leri içerir. Borun çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir. Doğada yaklaşık olarak 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir [20].

Ancak 15 kadarı ekonomik değere sahiptir (Çizelge 2.1). Yeryüzünde bor yatakları birkaç yerde yoğunlaşmıştır ve bunların yaklaşık % 60'ı Türkiye'dedir [21].

Çizelge 2.1 : Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri [18-22].

Mineral	Formülü	%B ₂ O ₃	%H ₂ O	Bulunduğu Yer
Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	47,2	Kırka, Emet, Bigadiç
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	50,9	26,4	Kırka, ABD, Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43	35,6	Kırka, Emet, Bigadiç
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	18,1	Sultançayırı, Bigadiç
Hidroborsit	CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O	50,5	26,2	Emet, Rusya, Kafkasya
Inyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37,6	42,2	Kazakistan, Arjantin
Aşharit	Mg ₃ B ₂ O ₅ .H ₂ O	41,4	10,7	Rusya, Çin
Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	21,8	5,6	Kazakistan
Meyerhoffenite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O	46,7	28,2	Türkiye
Inderite	Mg ₃ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37,3	48,3	Arjantin
Hovlit	Ca ₄ B ₁₀ Si ₂ O ₂₁ .5H ₂ O	44,4	11,5	Meksika, Türkiye
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	25,6	ABD
Sassolin	H ₃ BO ₃	56,3	47,3	İtalya
Borasil	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	-	Türkiye

2.2.2 Bor minerallerinin kullanım alanları

Bor mineralleri, eser miktarlarda dünyanın birçok yerinde gözlenir. Öte yandan, ekonomik boyuttaki bor yataklarına Türkiye, ABD, Rusya, Kanada, Arjantin, Şili, Bolivya, Peru, Tibet, Çin, Hindistan, İran, Suriye, Yeni Zelanda, İtalya, Japonya, Almanya ve Britanya adalarında rastlanmıştır.

Türkiye'nin bilinen borat yataklarının tümü Batı Anadolu'da yer almaktadır. Günümüze kadar saptanmış olan borat yatakları, Marmara Denizi'nin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km'lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km'lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır.

Türkiye borat yatakları, dünyanın en büyük ve yüksek tenörlü(sırasıyla % 30, % 29 ve % 25 B₂O₃) kolemanit, üleksit ve boraks (tinkal) yatakları olup, dünya ihtiyacının büyük bir kesimini uzun yıllar karşılayacak boyuttadır [20].

Çizelge 2.2 : Bazı önemli ham bor ve rafine bor bileşiklerinin kullanım alanları [23].

Ürün	Kullanım Alanları
Kolemanit	Tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, nükleer atık depolama, metalurjik curuf yapıcı
Uleksit ve Probertit	Yalıtım cam elyafı, borosilikat camlar
Borik asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer uygulamalar, yangın geciktiriciler, naylon, tekstil, fotoğrafçılık, gübre, katalistler, emaye, sır, cam elyaf
Susuz boraks	Gübreler, cam elyaf, cam, metalurjik curuf yapıcılar, emaye, sır, yangın geciktiriciler
Sodyum perborat	Deterjan ve beyazlatıcılar, tekstil, dezenfektan, bazı diş macunları
Sodyum metaborat	Yapıştırıcı, deterjanlar, zirai ilaçlama, tekstil, fotoğrafçılık
Sodyum pentaborat	Yangın geciktiriciler, gübreler
Rafine boraks dekahidrat	Yapıştırıcılar
Rafine boraks pentahidrat	Çimento, ilaç ve kozmetikler, korozyon önleyici, böcek ve mantar zehirleri, elektrolitik rafinasyon, gübreler, yangın geciktiriciler, cam, cam elyafı, deri ve tekstil

2.2.3 Bor trioksit (B₂O₃)

Bor trioksit beyaz renklidir ve camsı yapıya sahiptir. Susuz borik asit olarak adlandırılır. Borik asidin basınç ve vakum altında 300 °C ye kadar ısıtılması ile elde edilir [24].



Ergime sıcaklığı trigonal yapıdaki bor trioksit için 450 °C iken, tetrahedral yapıdaki bor trioksit için 510 °C dir. Kaynama noktası ise 1860 °C olmakla birlikte 1500 °C de süblimleşmeye başlar.

Bor trioksit; bor ve bor karbür gibi bor bileşiklerinin elde edilmesini sağlayan reaksiyonlarda başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır [24].

2.3 Nikel Bor Alaşımlarının Kullanım Alanları ve Ticari Şekilleri

Nikel bazlı yüksek sıcaklık alaşımları için deoksidan olarak da nikel bor kullanılır [8]. Nikel bazlı kristal yapılu bor alaşımları, kabuk kalıba döküm yöntemi kullanılarak kap ve saat kordonu olarak kullanılmaktadır [9].

Nikel bor master alaşımlarında % 60-70 Ni, % 20-30 B ve % 5-20 Al içeren alaşımlar traşbıçağı, yarı iletken ve otomobil lastikleri için kayış üretiminde kullanılmaktadır. Ağırlıkça % 96'sını demir, nikel yada kobaltın oluşturduğu bor alaşımları vakum sistemlerinde lehim ve sızdırmazlık malzemesi olarak kullanılmaktadır [5]. Nikel bor alaşımları normal, düşük karbonlu ve çok düşük karbonlu olarak gruplara ayrılmıştır (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3 : Standardize edilmiş ticari nikel bor alaşımlarının bileşimleri [25].

Element	Değer	Normal (Ağ.%)	Düşük Karbonlu (Ağ.%)	Çok Düşük Karbonlu (Ağ.%)
Bor	Arası	15-20	14-18	14-18
Silisyum	Maksimum	0,60	0,50	0,50
Alüminyum	Maksimum	0,20	0,20	0,20
Demir	Maksimum	3,0	3,0	3,0
Kükürt	Maksimum	0,005	0,005	0,005
Fosfor	Maksimum	0,02	0,02	0,02
Karbon	Maksimum	1,0	0,15	0,05
Nikel	Maksimum	Geri Kalan	Geri Kalan	Geri Kalan

3. NİKEL BOR ALAŞIMLARININ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1 Genel Yöntemler

Nikel bor master alaşımları üretim yöntemleri redükleyici madde olarak kullanılan elementin adıyla anılır. Redüktant olarak alüminyum, silisyum, zirkonyum, titanyum ve karbon kullanılabilir [5-26-27].

Bor içeren alaşımların üretiminde en yaygın olarak kullanılan silisyum, alüminyum ve karbondur. Alüminotermik veya silikotermik yöntemlerle elde edilen alaşımlar yüksek oranda alüminyum ve silisyum içermektedir.

Karbotermik yöntemle üretilen alaşımlarda ise minimum empürite içeriği söz konusudur [5]. Bu sebeple, tez çalışması sırasında yapılan bu deneylerde nikel bor master alaşımları üretimi için karbotermik yöntem seçilmiştir.

3.2 Karbotermik Yöntem

Alüminotermik ve silikotermik yöntemlerle elde edilen alaşımların empürite açısından zengin olması, özellikle redükleyici madde olarak kullanılan alüminyum ve silisyumun, alaşımların kullanımını sınırlayan boyutlara çıkması durumunda karbotermik yöntemin kullanılmasını zorunlu olmaktadır [28].

Hahn ve arkadaşarı tarafından karbotermik metodla, ark fırınında tek kademede nikel bor alaşımı üretilmiştir. Yapılan bu çalışmada nikel bor üretmek amacıyla hammadde olarak nikel, borik asit, odun kömürü ve odun talaşı kullanılmıştır.

Hammaddelerin şarj harmanı yapıp ark fırınında ergitilmesi sonucu üretilen nikel bor % 17,7 B, % 0,15 C ve % 0,1 Al içermektedir.

Enerji tüketimi ise 36 kWh/kg olarak gerçekleşmiştir. Bor kazanım verimi % 91,5 olarak gerçekleşmiştir [27].

Aynı yöntem İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesinde ferro bor üretmek amacıyla uygulanmış, borik asit, hematit, odun kömürü ve odun talaşından oluşan şarj harmanı 100 kVa'lık tek fazlı daldırmalı tip doğru akım ark fırınında ergitilmiştir.

Karbotermik yöntemle üretilen ferro bor % 18 B, % 4 Si, % 0,2 C ve % 0,3 Al içermektedir. % 95 Bor kazanım randımanına ulaşılmıştır. Enerji tüketimi 35.5 kWh/kg olarak gerçekleşmiştir [29].

Çizelge 3.1 : Karbotermik yöntemle üretilmiş bor alaşımlarının bileşimleri (ASTM A323-05) [7].

Alaşım	B(%)	C(%)	Al(%)	Si(%)
Nikel Bor	16-18	0,10-0,20	0,02-0,05	0,2-0,5
Kobalt Bor	16-18	0,10-0,20	0,02,-0,08	0,2-0,5
Ferro bor	18-20	0,10-0,20	0,02-0,05	0,2-0,5

3.3 Ergitme İşleminde Daldırmalı Tip Doğru Akım Elektrik Ark Fırını Kullanımının Avantajları

Küçük tane boyutundaki cevher yada konsantreler ark fırınında kolaylıkla işlenebilir. Operasyon şartlarının kolay olması ve üretimi amaçlanan metalin yüksek oranda kazanımı ark fırınlarının avantajıdır. Bu tip fırınlarda yükseklik arttırılarak ark zonunda oluşan ısı ve redükleyici gazların şarj sütunu içinde kalması sağlanabilir [30-31].

Tek fazlı elektrik ark fırınlarına, doğru akım (DC) trafolarından güç beslenmeye başlaması önemli bir gelişme olarak kabul edilmektedir. DC ark fırınlarının, üç elektrotlu AC (alternatif akım) fırınlarına göre avantajları elektrot tüketiminin %40-50 oranında daha az olması, şarj içinde ısı dağılımının daha homojen olması ve ergimiş fazın daha hareketli olması nedeniyle homojen ürün elde edilmesi şeklinde sıralanmaktadır [29].

4. TERMODİNAMİK VE KİNETİK İNCELEMELER

4.1 Nikel Oksit ve Bor Oksitlerin Redüklenme Koşullarının İncelenmesi

Bor içeren alaşımlar oksitli bileşiklerinden redüksiyon ile üretilmektedir. Kullanılan redükleyici madde miktarı ürün kalitesini ve metal verimi doğrudan etkilemektedir. Nikel oksit ve bor oksit redüksiyonlarının koşullarını belirlemek amacıyla yapılan termodinamik ve kinetik inceleme aşağıda verilmiştir.

4.1.1 Termodinamik inceleme

Nikel oksit ve bor oksitin serbest enerjilerinin, sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi ve CO, CO₂ ile redüklenmelerine ilişkin grafik Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi mevcut oksitler arasında bor oksit, nikel oksitten daha karardır [40].

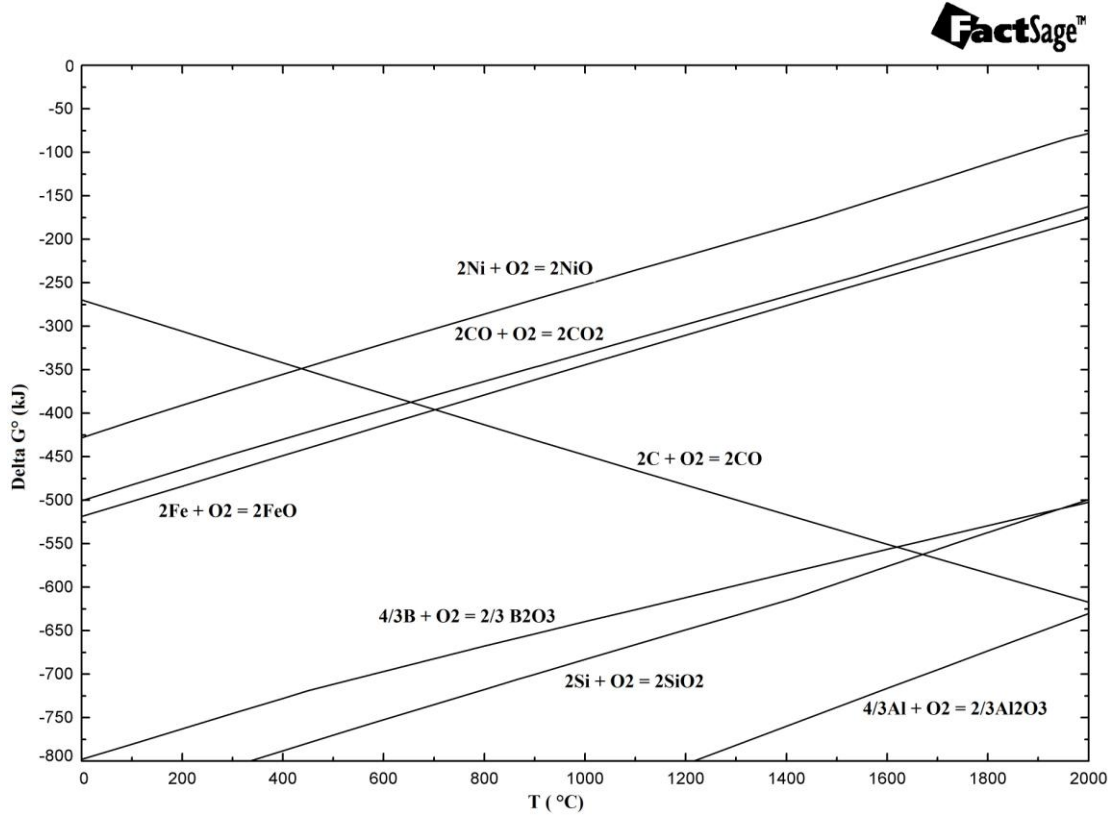
Karbonmonoksit haricinde bütün oksitlerin kararlılığı artan sıcaklıkla azalmaktadır. Bu şekil nikel ve bor oksitlerinin redüksiyonunda redükleyici madde seçimi için kullanılabilir. Uygun şartlar yaratıldığında oksijene ilgisi daha fazla olan element, daha zayıf oksitler için redüktant olarak kullanılabilir.

Redüksiyon reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için oksitlerin oluşum serbest enerjilerinin arasında en az 40 kJ değerinde bir farkın bulunması gerekmektedir [33]. Bu nedenle nikel ve bor oksitler için uygun redükleyici maddeler alüminyum, silisyum ve karbondur.

Redükleyici madde olarak katı karbonun kullanıldığı şartlarda oksitlerin redüklenme sırası NiO ve B₂O_{3(s)}’dır. Nikel 450 °C’de bordan önce redüklenirken sıvı boroksin redüksiyonu 1627 °C’de gerçekleşmektedir [32].

Nikel oksitin redüklenmesi için gerekli olan serbest enerji -350 kJ ve bor oksitin redüklenmesi için gerekli olan serbest enerji -550 kJ dur.

Nikel ve borun redüksiyon reaksiyonlarının oluşum serbest enerjileri arasında 200 kJ’luk bir fark vardır. Bu fark karbotermik redüksiyon yolu ile nikel bor master alaşımları üretimi için uygundur.



Şekil 4.1 : Oksidlerin serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi [40].

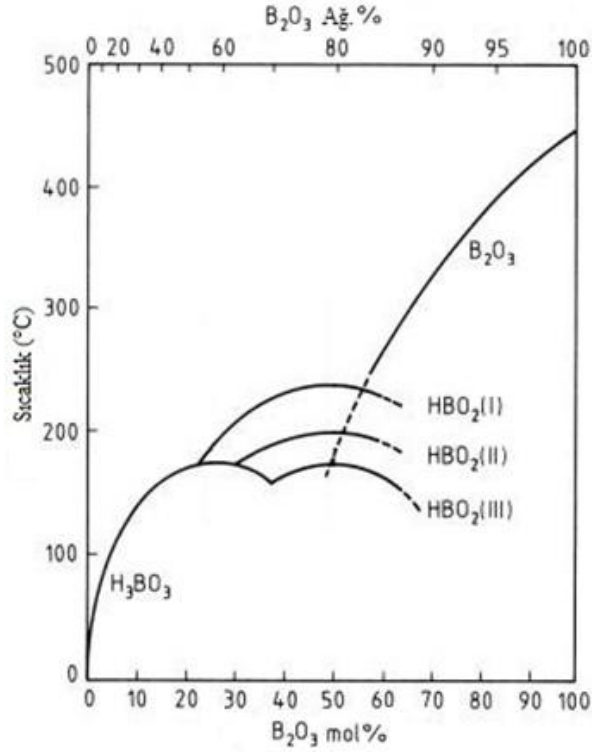
4.1.1.1 Borik asitten bor okside geçiş şartlarının belirlenmesi

Borik asit, kokusuz, tatsız, havada kararlı, beyaz kristaller şeklinde bir maddedir. Molekül ağırlığı 61.83 g, erime noktası 169 °C ve kaynama noktası 300 °C'dir. Özgül ağırlığı 1.46 g/cm³tür. Borik asit suda orta derecede çözünür. Sıcak sudaki çözünürlüğü soğuk sudakinden fazladır. Alkol ve gliserinde çözünür. Borik asit bir lewis asidi vazifesi yapan ve bir hidroksil iyonu olan çok zayıf mono bazik asittir.

Nikel bor üretiminde bor kaynağı olarak borik asitin seçildiği durumda, artan sıcaklıkla borik asit nemini kaybederek boroksit dönüşmektedir (Şekil 4.2). Borik asit 175 °C'ye kadar ısıtılırsa su kaybederek metaborik asit (HBO₂) şeklini alır.

Susuz borik asit olarak da adlandırılan bor oksit, ortoborik asidin dehidrasyonu ile üretilmektedir.

Bu dönüşüm esnasında sıcaklığa bağlı olarak HBO₂ şeklinde bileşiklerde oluşabilmektedir. Ortamdan uzaklaşan su buharı miktarının artması sıvılaşma sıcaklığını artırmaktadır. 450 °C'den itibaren nem içermeyen boroksit viskozitesi yüksek kovalent bağlı bir sıvı olarak tanınmaktadır [34].



Şekil 4.2 : B₂O₃-H₂O denge diagramı [34].

4.1.2 Kinetik inceleme

Literatür araştırmalarında boroksit redüksiyonu kinetiği hakkında bilgi bulunamamıştır. Nikel oksitin redüksiyon kinetiği hakkında ise oldukça az bilgi bulunmaktadır.

Nikel oksitin karbotermal redüksiyonu demir oksitin karbotermal redüksiyonuna oldukça benzemektedir. Genel nikel oksit redüksiyonu;

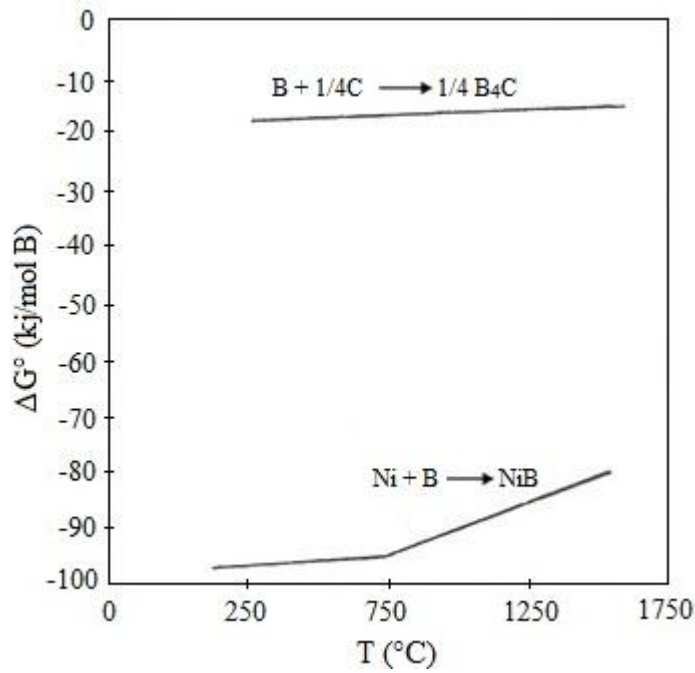


olarak verilebilir [34].

Artan sıcaklığın redüksiyon hızını arttırdığı görülmüştür. 74 µm tane boyutundaki saf NiO, ortalama 353 µm tane boyutundaki odun kömürü ile farklı sıcaklıklarda reaksiyona sokulmuştur. 760 °C’de yapılan deneyin 15. dakikasında NiO’nun % 40’ı redüklenirken, 900 °C’de yapılan deneyin 15. dakikasında NiO’nun % 95’i redüklenmiştir [35].

4.2 Alaşım ve Karbür Oluşum Şartlarının Teorik İncelemesi

Bor oksitin redüklenmesi sonucu elde edilen elementel borun sistemde karbon ile nikelin bulunması durumunda, alaşım yada karbür oluşturmaya olan ilgisi Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Nikel bor, bor karbür oluşum serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişiminin verildiği bu şekilde görülebileceği gibi, alaşım oluşum serbest enerjileri, karbür oluşum serbest enerjilerinden beş kez daha büyüktür. Bu sebeple nikelin bulunduğu şartlarda, karbür oluşmayıp alaşım oluşması kuvvetle muhtemeldir.

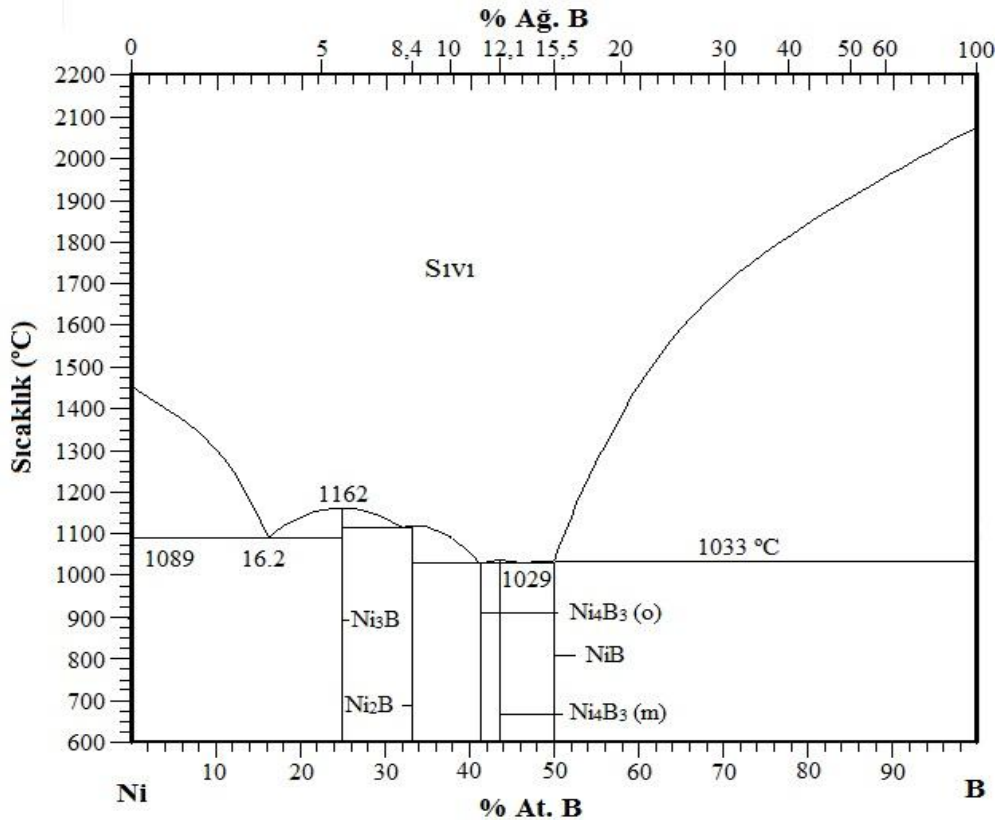


Şekil 4.3 : Nikel bor ve bor karbür oluşum serbest enerjisi ve sıcaklık değişimi [32].

4.3 Nikel Bor Denge Diyagramı

Ni-B ikili faz denge diyagramını ilk olarak Schöbel ve Stadelmaier gerçekleştirmiş oldukları deneysel çalışmaların sonuçları üzerine oluşturmuşlar ve 90’lı yılların sonunda gerçekleştirilen termodinamik yaklaşımlar sonucunda tekrardan derlenip kabul edilmiştir.

Şekil 4.4’te verilen ikili faz denge diyagramına bakıldığında, nikel borürlerin stokiometrik oranlarda yer aldığı görünmektedir. Sadece Ni_4B_3 nikel-borür yapısının ortorombik ve monoklinik olmak üzere iki farklı kristal sistemine sahip olduğu ve atomca % 41,4 – 43,6 arasında B içeriğinin bulunduğu gösterilmiştir. Nikel içinde minimum bor çözünürlüğü % 0,083 B olarak belirlenmiştir. Nikelin ergime sıcaklığı 1455 °C, borun ergime sıcaklığı 2092 °C’dir [36].



Şekil 4.4 : Ni – B ikili faz denge diyagramı [36].

Termal döngü esnasında herhangi bir faz dönüşümü, alaşımın yüksek sıcaklık özelliklerinin zayıflamasına sebep olacağından, YMK fazının matris formunu oluşturması büyük önem arz etmektedir.

Bu durum ayrıca alaşımların mikroyapısal kararlılığını analiz etmek için faz diyagramı bilgileri ve termokimyasal verilerle de ilişkilendirilebilmektedir. Matris fazının YMK kristal yapısına sahip olmasının yanında alaşım elementleri sonucu çözünmüş ya da çökelmiş fazın kristal yapısı da alaşımın mikroyapısal kararlılığını belirlemek açısından önemlidir [37].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Hammadde, Cihaz ve Aletler

5.1.1 Hammaddeler

Nikel bor master alaşımlarının doğru akım elektrik ark fırınında karbotermik redüksiyonla üretilmesi amacıyla yapılan deneylerde bor kaynağı olarak % 99.5 safiyette borik asit (H_3BO_3) ve % 77.87 nikel içeren nikel oksit kullanılmıştır (Çizelge 5.1).

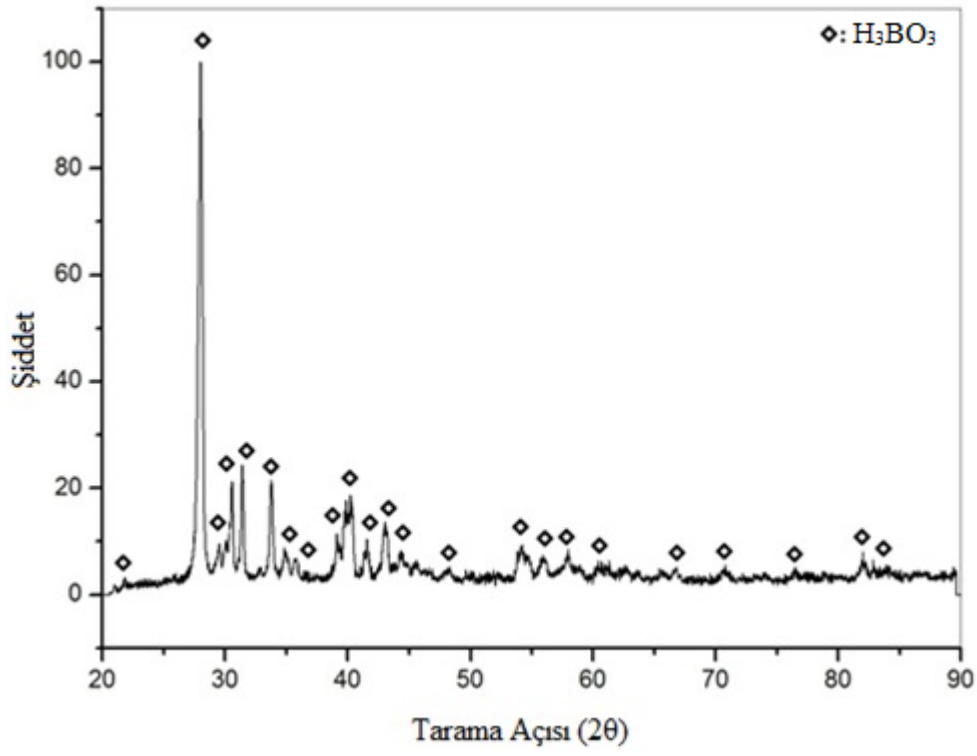
Bunlara ilaveten odun talaşı fırın içinde gaz geçirgenliği sağlayabilen bir şarj sütunu oluştururken, odun kömürü redüksiyon için karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kullanılan odun talaşı ve odun kömürü kimyasal analizleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. Hammaddelerin XRD incelemesi ise Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Deneylerde kullanılan NiO’nun kimyasal analiz sonuçları.

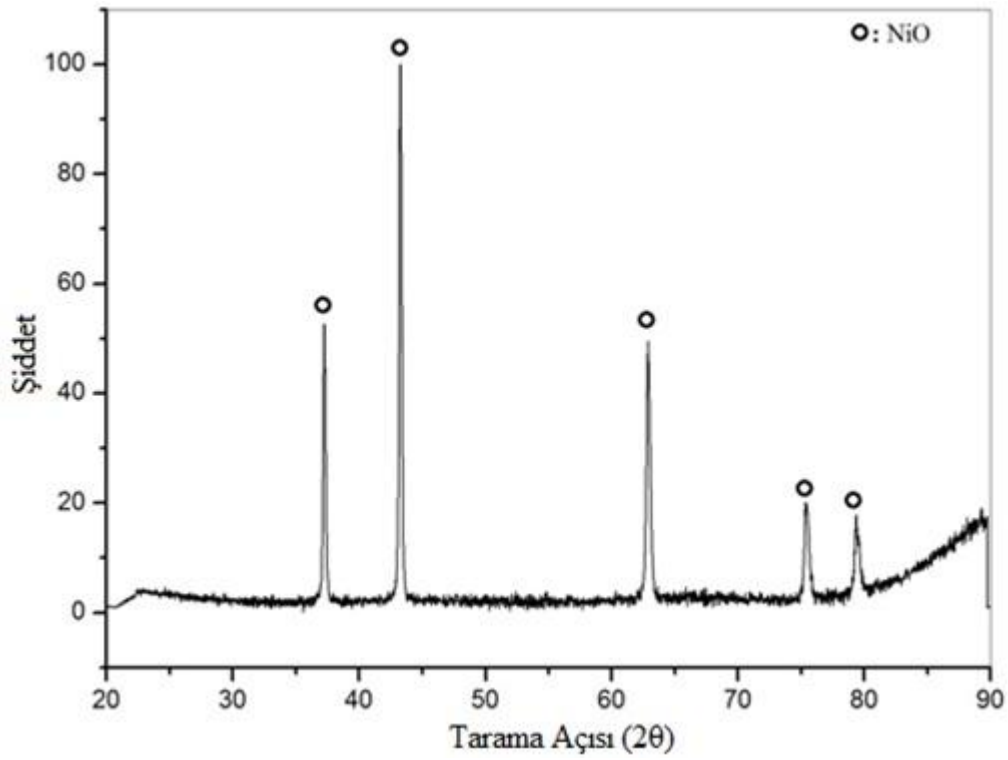
Element	Ağ.(%)
NiO / Ni	99,03 / 77,87
Fe	0.008
Ca	0.009
Mg	0.020
Co	0.045
Na	0.008
Si	0.011

Çizelge 5.2 : Deneylerde kullanılan odun kömürü ve odun talaşında kül, uçucu ve sabit karbon miktarları (Ağırlıkça %).

Analiz	Odun Kömürü 1	Odun Kömürü 2	Odun Kömürü 3	Odun Talaşı
Kül	9,52	10,61	4,33	0,35
Uçucu	25,30	29,94	15,79	89,49
Sabit C	65,18	59,45	79,88	10,16



Şekil 5.1 : Hammaddelerden H_3BO_3 'ün XRD incelemesi.



Şekil 5.2 : Hammaddelerden NiO 'in XRD incelemesi.

5.1.2 Cihaz ve aletler

Bu çalışmada nikel bor master alaşımları üretimine yönelik karbotermik redükleyici ergitme deneyleri daldırmalı tip doğru akım elektrik ark fırınında pilot çapta yapılmıştır.

Üretilen metal, curuf ve sinter fazları ile şarjın kimyasal analizleri Permin Elmer marka Analyst 800 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile yapılmıştır. AAS sisteminin temel çalışma prensibi gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, mor-ötesi ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanmaktadır.

AAS’de elementler, elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılmakta, ışıma şiddetindeki absorpsiyondan kaynaklanan azalmalar hesaplanarak çözelti içerisindeki elementlerin konsantrasyonları hesaplanmaktadır.

XRD analizleri ise Rigaku, CuK α tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anot malzemesi bakır olan ve 30 kV – 15 mA güçte çalışan X-ışınının kullanıldığı analizlerde tarama açısı 20°–90° olarak seçilmiş olup 7° adım aralıklarında değerler alınarak 1°/dakika hızlarda analizler tamamlanmıştır.

Analiz için numuneler 16 mm çapı ve 3 mm derinliği olan numune tutucuları içerisine yerleştirilmiş olup, numune tutucuları 15 devir/dakika hızla dönüş yapabilen bölmeye konularak çekimler yapılmıştır. Elde edilen analiz çıktıları X’Pert HighScore Plus 2.2b programı ve ICDD ile ICSD veritabanları kullanılarak tahlil edilmiştir.

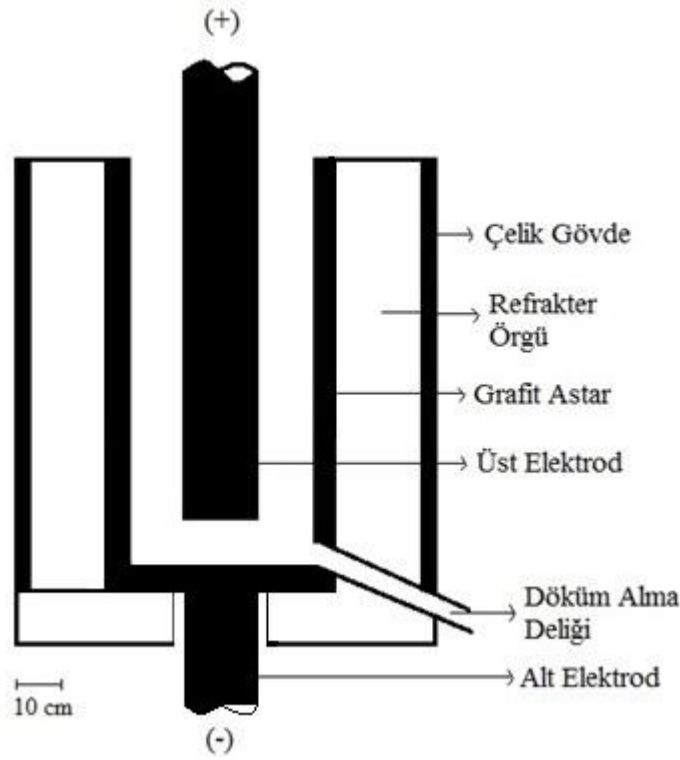
Deneyisel çalışmalar sonucunda elde edilen alaşımların sıvı kimyasal analizlerinde farklı yöntemler kullanılarak çözeltiler hazırlanmış olup, alaşımlarda Ni, B, Al, S, Si, Fe ve C elementlerinin yüzde bileşimleri ölçülerek hesaplanmıştır.

Bor tayininde dikkat edilmesi gereken en önemli husus, numunedeki borun buharlaşma kayıpları nedeniyle oluşabilecek hataların önüne geçilebilmesi için çözümlendirme kademesinde kaynatma işlemlerinden uzak durulması veya kondansör kullanılması gerekliliğidir.

Deneyler 270 kVA’lık, tek fazlı, doğru akım, grafit astarlı, 36 cm çap, 90 cm derinliğe sahip, daldırmalı tip elektrik ark fırınında yapılmıştır.

Elektrik ark fırınının teknik resmi Şekil 5.3’de verilmiştir. 10 cm çapındaki elektrotların her ikisinde su soğutmalıdır.

Bu elektrotlardan üst elektrot (anot) yukarıya/aşağıya doğru hareketli; alt elektrot (katot) ise sabittir.



Şekil 5.3 :Elektrik ark fırını potasının kesiti [29].

Güç kaynağından ark fırınına güç uygulaması pano aracılığı ile yapılmıştır. Panodan okunan akım ve voltaj gibi elektriksel değerler manuel olarak kaydedilmiş ve saklanmıştır.

Döküm alma deliğinden metal akıtılırken optik pirometre kullanılarak alaşımın sıcaklığı okunmuştur. Bu işlemlerin ardından döküm deliğinden alınan metal ve pota içerisinde bulunan sinter tabaka ve metal karışımının kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır.

Yapılan deneylerdeki şarj karışım oranının, miktarının ve ergitme süresinin yapılan her deneyin ve kimyasal karakterizasyon işleminin ardından değiştirilmesi nikel bor master alaşımlarının üretim parametrelerinin optimizasyonu amacı ile yapılmıştır.

Üretim sırasında daha önceden belirlenmiş oranlarda hazırlanan şarjlar Şekil 5.3’de görüldüğü gibi üst elektrodun yan boşluklarından elektrik ark fırınına beslenmiştir.

5.2 Nikel Bor Deneyinin Yapılışı

Nikel bor master alaşımlarının doğru akım elektrik ark fırınında karbotermik redüksiyonla üretilmesi amacıyla yapılan deneylerde bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3) ve nikel içeren nikel oksit (NiO) kullanılmıştır.

Bunlara ilaveten kullanılan odun talaşı gaz geçirgenliğini sağlaması amacıyla kullanılırken, odun kömürü karbon kaynağı olması amacı ile kullanılmıştır.

Üretimler, laboratuvar tipi 270 kVa'lık, tek fazlı, doğru akım, grafit astarlı, 36 cm çap ve 90 cm yüksekliğe sahip, daldırmalı tip elektrik ark fırınında yapılmıştır. Kömür, odun kömürü ve daha önceden belirlenmiş oranda H_3BO_3/NiO karışımı şarj oluşturacak şekilde ark fırınına beslenmiştir.

H_3BO_3/NiO oranının ağırlıkça farklı oranlarda sabitlendiği koşulda şarj içerisindeki sabit karbon oranları da değiştirilmiştir. İlk deneylerden elde edilen verilerden faydalanarak diğer deneylere geçilmiştir.

Ön ısıtılmış fırın şarj ile ağzına kadar doldurulmuştur. Redüksiyon ve ergitme işlemi başladıktan sonra şarjın kendiliğinden aşağıya doğru hareket etmesiyle fırın ağzında oluşan boşluk yeni şarj ilavesi ile takviye edilmiştir. Böylece bor kayıplarının önüne geçilirken, fırın tabanındaki metal banyosuna doğru B_2O_3 'ün akışı sağlanmıştır.

Şarj karışımının fırına verilmesinden itibaren min. 40 dakika ve max. 120 dakika sonra fırın tabanında biriken sıvı metal potanın alt kısmındaki döküm alma deliğinde ergiyik metal grafit potaya alınmıştır ve optik pirometre ile ölçülen döküm sıcaklığı not edilmiştir.

Fırının soğuması ile farklı derinliklerden alınan numuneler ve alaşımlar XRD (Rigaku, $CuK\alpha$) ile incelenmiş olup buna ilaveten alaşımlara kimyasal analiz metodu uygulanmıştır.

Nikel bor deneyleri için şarj hesabı stokiometrik olarak % 15-20 bor içeren nikel bor alaşımlarının üretimi hedef seçilmiştir. Şarjdaki H_3BO_3/NiO oranının ve sabit karbon miktarının alaşımdaki bor konsantrasyonuna etkisi incelenmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI

6.1 Ergitme Deney Sonuçları

Karbotermik yöntemle elektrik ark fırınında nikel bor master alaşımı üretim parametrelerini belirlemek amacıyla yapılan deneylerin başlangıç şartları Çizelge 6.1’de ve deney sonuçları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Deneylerde kullanılan hammaddelerin yüzde cinsinden miktarları.

Deney No	H3BO3 NiO	Odun Kömürü No	Odun Kömürü (Ağ.%)	Tahta Talaşı (Ağ.%)	Sabit Karbon (Ağ.%)	Şarj Miktarı (kg)
1	1,11	1	12,80	15,50	9,87	60,4
	1,11	1	17,80	14,60	13,06	64,1
2	1,3	1	11,86	14,60	9,21	80,1
3	1,3	2	23,81	10,00	15,85	100
4	1,3	2	19,62	14,27	13,11	100
5	1,3	2	17,86	14,57	12,09	40
6	1,3	3	13,95	15,00	12,67	40
7	1,3	3	15,34	14,75	13,75	40

Çizelge 6.2 : Nikel bor deney sonuçları.

Deney No	Nikel Bor Miktarı (kg)	Elektrik Enerjisi Tük. (kWh/kg ürün)	Elektrot Tük. (gr/kg ürün)	Elektrot Tük. (cm/saat)	Ergitme Süresi (Dakika)
1	17,2	11,62	52,57	4,47	120
2	11,3	13,05	39,82	4,46	95
3	Metal Yok	-	-	4,66	90
4	8,1	26,40	153	4,66	90
5	5,1	23,72	92,15	3,42	70
6	2,8	45,00	142,85	3,00	40
7	4,5	35,66	88,88	4,12	40

Nikel bor deneylerinde, başlangıç hammadde oranları değiştirilmiş ve ölçümler yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4’de verilmiştir

Çizelge 6.3 : Üretilen nikel bor metallerinin deney sonuçları.

Deney No	Metal	Elektrik Enerjisi Tük. (kWh/kg ürün)	Elektrot Tük. (gr/kg ürün)	Döküm Sıcaklığı (°C)	Ergitme Süresi (Dakika)
1	1 Döküm	11,62	52,57	1145	120
	2 Döküm				
	3 Pota Dibi				
2	4 Döküm	13,05	39,82	1177	95
	5 Pota Dibi				
3	Metal Yok	-	-	-	90
4	6 Döküm	26,40	153	1182	90
	7 Pota Dibi				
5	8 Pota Dibi	23,72	92,15	1275	70
6	9 Döküm	45	142,85	1130	40
	10 Pota Dibi				
7	11 Döküm	35,66	88,88	1180	40
	12 Pota Dibi				

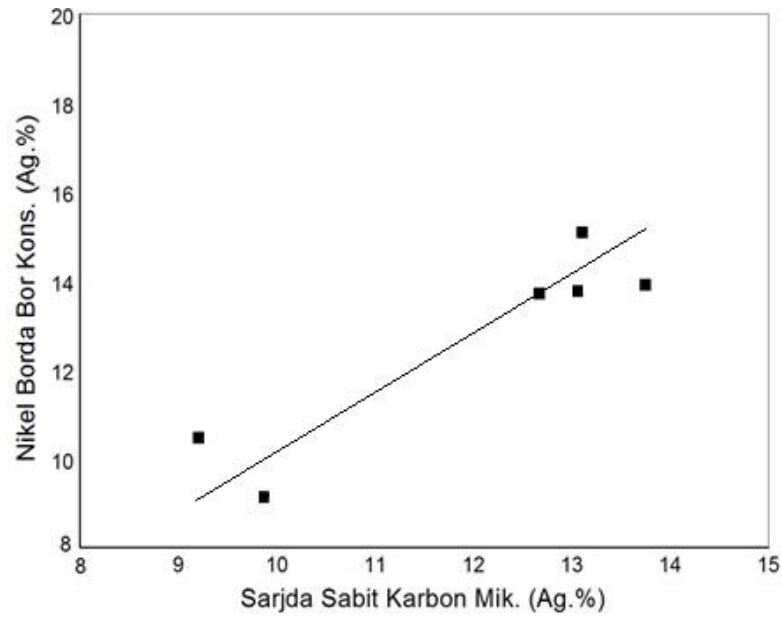
Çizelge 6.4 : Nikel bor metallerinin kimyasal analiz sonuçları.

Metal	Nikel Bor Miktarı (kg)	Ni (Ağ.%)	B (Ağ.%)	Al (Ağ.%)	S (Ağ.%)	Si (Ağ.%)	Fe (Ağ.%)	C (Ağ.%)
1	5,4	90,06	9,13	0,007	0,006	0,35	0,26	0,07
2	3,9	85,25	13,76	0,28	0,003	0,23	0,33	0,06
3	7,9	75,05	18,40	0,35	0,007	0,68	0,23	1,62
4	5,3	88,89	10,46	0,017	0,017	0,35	0,20	0,04
5	6	89,13	9,51	0,28	0,28	0,38	0,19	0,31
6	1,6	84,12	15,08	0,11	0,005	0,15	0,40	0,18
7	6,5	82,88	14,76	0,40	0,014	0,42	0,22	1,3
8	5,1	82,85	14,62	0,07	0,005	0,80	0,19	0,92
9	0,6	85,40	13,70	Eser	0,002	Eser	0,51	0,2
10	2,2	85,91	12,57	0,07	0,004	0,42	0,21	0,17
11	1,4	85,12	13,90	0,05	0,003	0,50	0,23	0,11
12	3,1	84,98	13,10	0,11	0,002	0,39	0,35	0,31

Deney 3’de odun kömürü ve sabit karbon miktarının yüksek olmasından dolayı metal oluşumu gözlenmemiştir.

6.1.1 Odun kömürü ilavesinin nikel bordaki bor konsantrasyonuna etkisi

Şarjdaki sabit karbon (odun kömürü ve talaşından gelen) miktarının üretilen nikel bordaki bor konsantrasyonuna etkisi Şekil 6.1’de görülmektedir. Şarjda sabit karbon miktarının artması ile bor konsantrasyonu % 10,46 B ile % 9,13 B aralığında kalmıştır. Şarjdaki sabit karbon miktarı ağ. %10 değerinin üstüne çıkınca bor konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Buna ilaveten şarjdaki sabit karbon oranının ağ. % 13,06 ve ağ. % 13,11 olduğu değerlerdeki bor konsantrasyonu farkı ise ergitme işleminin Deney 1’de 120 dak. ve Deney 4’de 90 dak. yapılmasındandır.



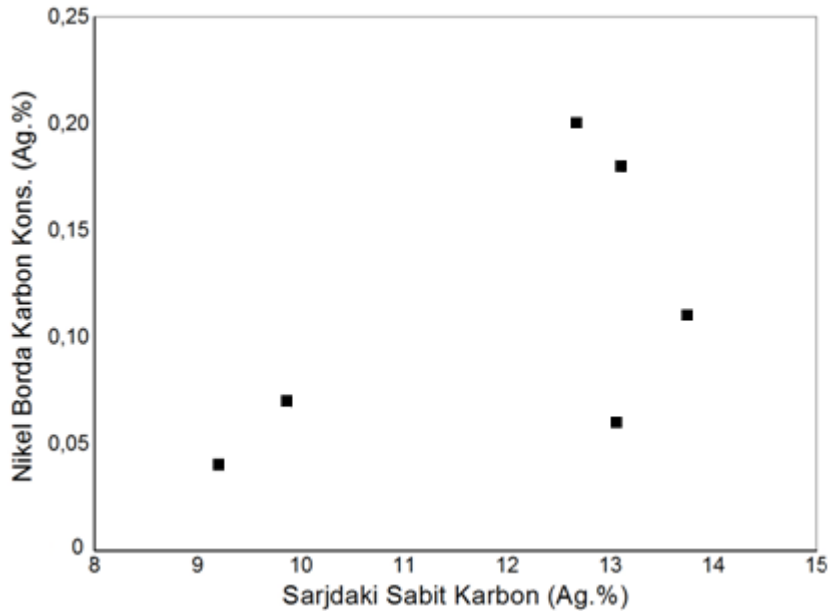
Şekil 6.1 : Nikel borda bor konsantrasyonunun şarjdaki sabit karbon miktarına bağlı olarak değişimi.

6.1.2 Odun kömürü ilavesinin nikel bordaki karbon konsantrasyonuna etkisi

Şarjdaki sabit karbon miktarının üretilen nikel bordaki karbon konsantrasyonuna etkisi Şekil 6.2’de görülmektedir.

Şarjda sabit karbon miktarının artması ile metal içerisindeki karbon konsantrasyonu artmıştır. Buna ilaveten şarjdaki sabit karbon oranının ağ. %13,06 ve ağ. %13,11 olduğu değerlerdeki karbon konsantrasyonu farkı ise ergitme ve döküm sıcaklıkları farklılıklarından kaynaklanmaktadır.

Nikel bor master alaşımı üretimi deneylerinde karbon kaynağı olarak 3 farklı tip odun kömürü kullanılmıştır. Bu kömürlerdeki sabit karbon, uçucu ve kül yüzdesi oranları farklılık göstermektedir.



Şekil 6.2 : Nikel bordaki karbon konsantrasyonunun şarjdaki sabit karbon miktarına bağlı olarak değişimi.

6.1.3 Nikel bor deneylerinin elektriksel karakteristikleri

Nikel bor deneyleri esnasında kaydedilen elektriksel bilgiler, ergitme esnasında oluşan olayları çözümleyebilmek amacı ile incelenmiştir. Elde edilen elektriksel katarakteristikler daha sonraki deneylere de referans olacağından grafik haline getirilmiştir.

6.1.3.1 Voltaj değerlerindeki değişimler

Güç kaynağından fırına uygulanan voltajın zamana göre değişimi çalışma rejimi bakımından birbirinden farklı içerikteki deneyler için incelenmiştir. Deneylerde kullanılan H_3BO_3/NiO oranı Deney 1’de 1,11 oranında olup geriye kalan deneylerde ise bu oran 1,3 olarak alınmıştır. Deney 1’de şarjda sabit karbon miktarı ağ. % 9,87 ve ağ. % 13,06, Deney 2’de şarjda sabit karbon miktarı ağ. % 9,21, Deney 3’de şarjda sabit karbon miktarı ağ. % 15,85, Deney 4’de 13,11 olarak seçilmiştir. Deney 3’deki deneyde metal elde edilemezken, Deney 4’de standartlara uygun şekilde üretilen nikel bor master alaşımı rahatlıkla dışarıya alınmıştır.

Şekil 6.5 incelendiğinde, voltaj değerlerinin 20-100 V arasında değiştiği ve voltajın 20 V’un altına düşmesi durumunda arkın kaybolduğu görülmektedir. Arkın kaybolması voltajın 5-8 V arasında kalarak kısa devre oluşmasıyla sonuçlanmıştır. Deneyin son bölümünde ise voltaj arttırılmış, bu da enerji tüketiminin artmasına sebep olmuştur. Şarjda sabit karbonun ağ. %3,9 olduğu deneye ait olan Deney 5

incelendiğinde voltajın yoğun olarak 30-60 V aralığında salındığı görülmüştür. Kısa devre voltajı ise 5-8 V arasında değişmiştir. Voltaj değerleri Deney 6'da 25-80 V arasında değişirken, Deney 7 de ise 40-60 V arasında değiştiği gözlenmiştir.

6.1.3.2 Akım değerlerindeki değişimler

Elektrik ark fırınına uygulanan akımın zamanla değişimi Deney 1 için 20-200 A, Deney 2 için 60-120 A, Deney 3 için 50-180 A, Deney 4 için 40-180 A, Deney 5 için 100-140 A, Deney 6 için 80-110 A ve Deney 7 için 90-140 A aralığında olduğu deneyler esnasında ölçülmüştür.

6.1.3.3 Güç değerlerindeki değişimler

Elektrik ark fırınına uygulanan güç değerlerinin zamanla değişimi Deney 1 için 20-140 kW, Deney 2 için 20-100 kW, Deney 3 için 30-100 kW, Deney 4 için 20-120 kW, Deney 5 için 50-70 kW, Deney 6 için 45-90 kW ve Deney 7 için 70-90 kW aralığında olduğu deneyler esnasında ölçülmüştür.

6.1.4 Elektrot hareketi ve tüketimi

Nikel bor deneylerinde üst elektrodun hareketi akım ve voltaj değerlerindeki değişimleri göz önüne alarak okunarak kaydedilmiştir.

Şarja ilave edilen odun kömürü miktarına bağlı olarak, üst elektrodun aşınma hızı ve tüketiminde görülen değişim Çizelge 6.5'de verilmiştir.

Çizelge 6.5 : Şarja ilave edilen odun kömürüne bağlı olarak elektrot tüketimi ve hareketi.

Deney No	Şarjda Odun Kömürü (kg)	Şarjda Sabit Karbon (Ağ.%)	Şarj Miktarı (kg)	Elektrot Tük. (gr/kg ürün)	Elektrot Tük. (cm/saat)	Yön
1	19,1	11,51	124,5	52,57	4,47	Aşağı
2	9,5	9,21	80,1	39,82	4,46	Aşağı
3	23,81	15,85	100	-	4,66	Yukarı
4	19,62	13,11	100	153	4,66	Aşağı
5	7,10	12,09	40	92,15	3,42	Aşağı
6	5,58	12,62	40	142,85	3	Aşağı
7	6,13	13,75	40	88,88	4,12	Aşağı

Elektrotların pota içinde ergimiş metale yakın olan uç kısımdan aşındığı görülmüştür.

Şarj ile dolu fırına daldırılmış olan üst elektrodun aşınma hızı metalin banyoda toplanma hızından daha yüksek olmuş ve elektrot sürekli olarak aşağıya doğru indirilmiştir.

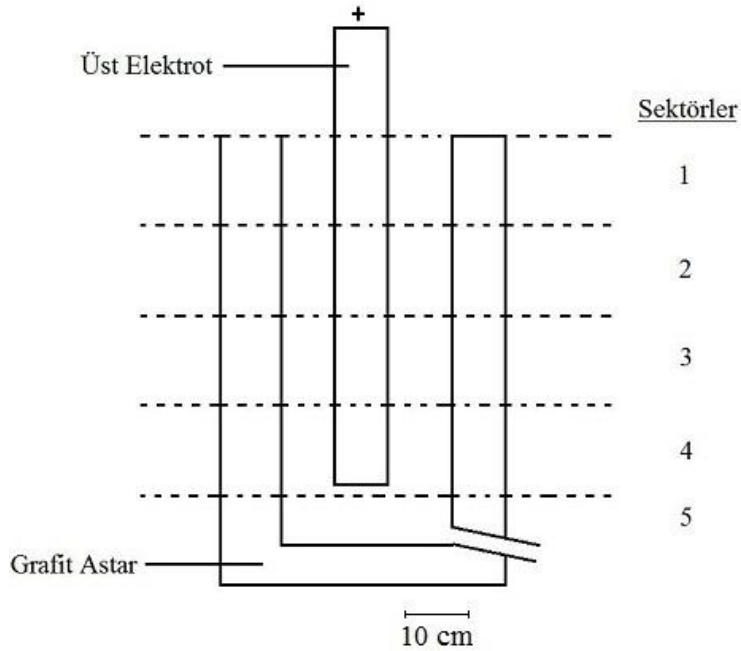
Deney 3 de ise yüksek oranda odun kömürü kullanılması dolayısıyla dökümden metal elde edilememiş ve ürün başına elektrot tüketimi hesaplanamamıştır. Kesilen ark dolayısıyla elektrot yönü diğer deneylerin aksine yukarı olarak kaydedilmiştir.

Deneylerde seçilen H_3BO_3/NiO oranının 1,3'e çıkarıldığı durumdaki deneylerde ise elektrot tüketim hızının, H_3BO_3/NiO oranının 1,11 olduğu duruma göre daha az olduğu anlaşılmıştır.

6.2 Fırın Sütunu ve Üst Elektrot Altında Gelişen Olaylar

Ark fırınında nikel bor üretim koşullarının optimizasyonu için yapılan ergitme işlemleri sonunda, üst elektrod yukarıya çekilerek ark durdurulmuş fırın potası soğumaya terk edilmiştir. Fırın potası soğuduktan sonra, fırın içerisindeki sinterlenmiş şarj, farklı sektörlerden numune alınarak analiz edilmiştir. Sektörler fırın yüksekliğinin 5 parçaya bölünmesi ile belirlenmiştir (Şekil 6.3).

Ergimiş alaşımın metal alma deliğinden alınması esnasında optik pirometre ile sıcaklığı ölçülmüştür. Nikel bor üretimi deneylerinde, sıvı metal döküm değilinden 1145-1275°C aralığında ölçülmüştür.



Şekil 6.3 : Ark fırını potasından numune alınan sektörler.

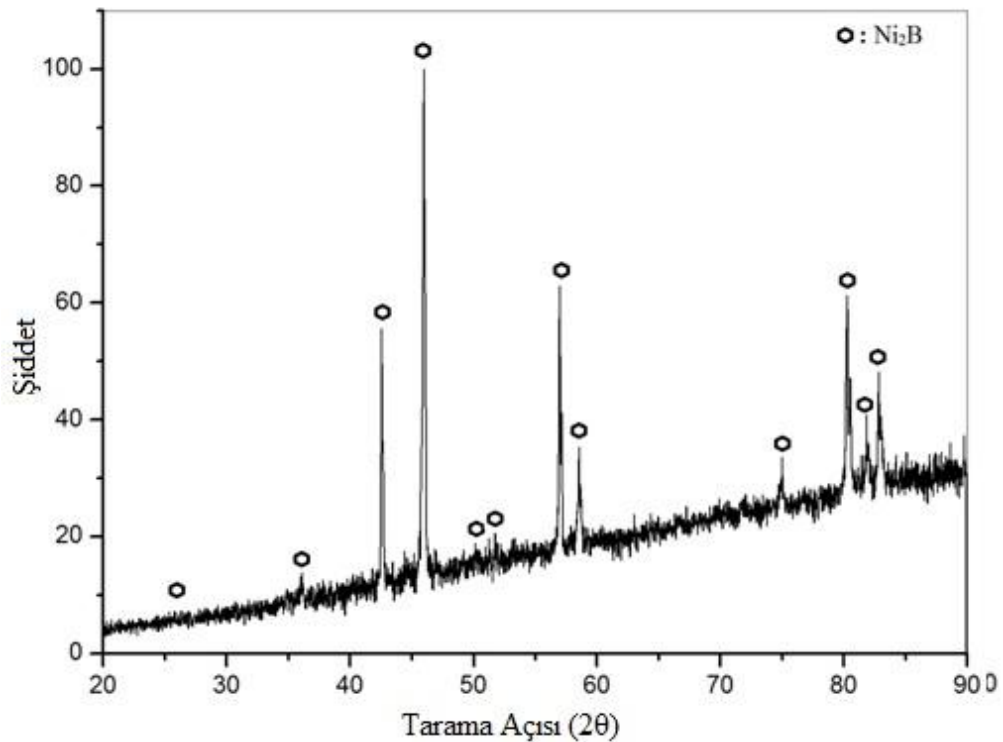
6.2.1 X-Işınları analizler ve sektörlerin karakterizasyonu

Sektörlerin incelenmesi nikel bor üretimi deneylerinin tümünde yapılmıştır. Sektörlerden alınan sinter fazı numuneleri ve deneyler sırasında kullanılan hammaddelerden H_3BO_3 ve NiO de X-ışınları analizine tabi tutulmuştur. Deney 4, Deney 5, Deney 6 ve Deney 7 ise bunlara ilaveten kimyasal analiz yapılmıştır.

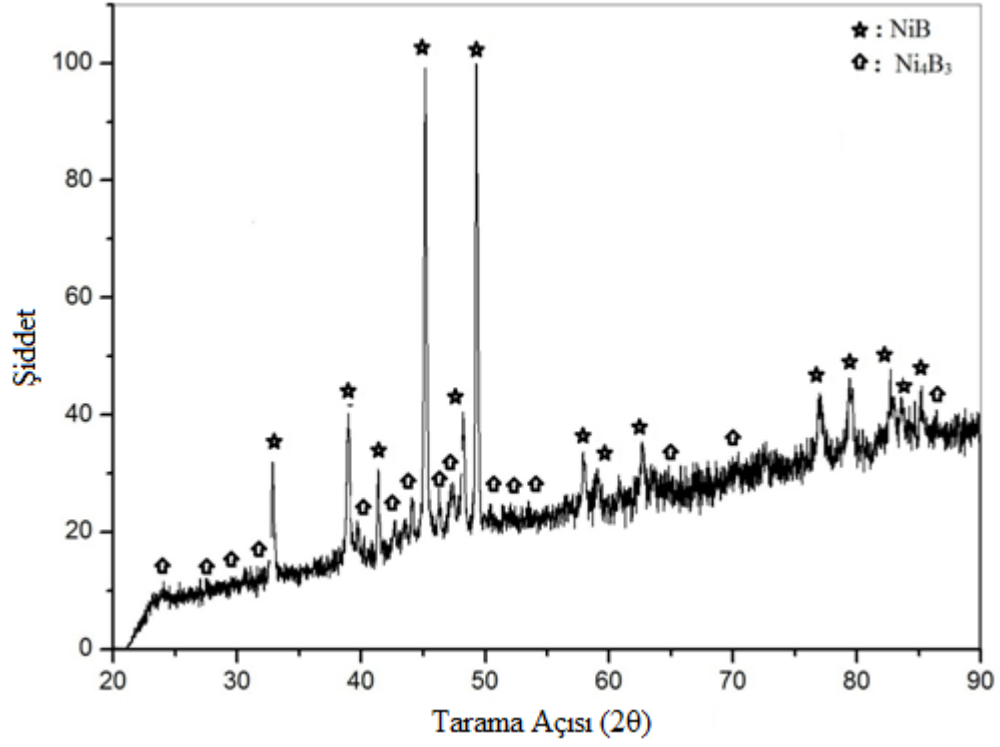
Pota ağzından aşağıya doğru inildikçe, XRD incelemelerinden ve buna bağlı olarak oluşturulan çizelgelerden de anlaşılmaktadır ark fırınının ağız bölgesinden 80 cm derinlikten sonrasında nikel bor oluşumu söz konusudur.

Pota dibinden döküm sırasında dışarıya alınamamış metal alaşım sinter tabaka ile birlikte pota içerisinde kalmış ve alınan numunelerde nikel bor oluşumu, karbon ve redüklenmemiş hammaddeler gözlenmiştir.

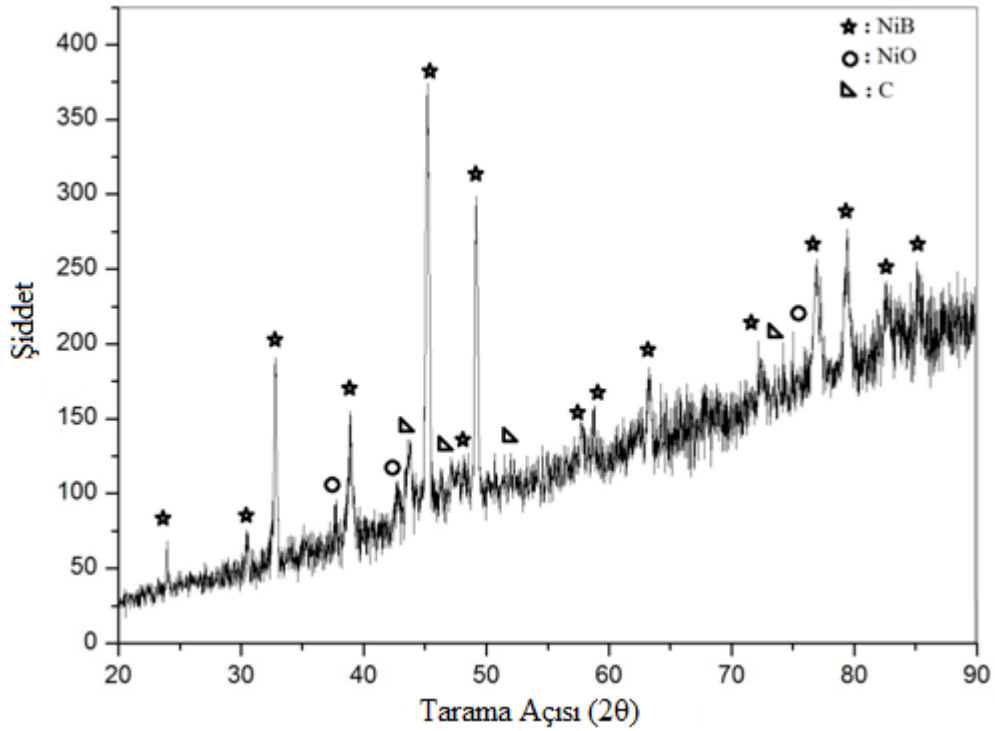
Dökümden alınan metal, sinter tabaka ve pota dibinde kalan metalin X-ışınları karakterizasyonunun yapılmasının ardından elde edilen sonuçlar Şekil 6.4, Şekil 6.5, Şekil 6.6, Şekil 6.7, Şekil 6.8, Şekil 6.9, Şekil 6.10, Şekil 6.11, Şekil 6.12, Şekil 6.13, Şekil 6.14, Şekil 6.15, Şekil 6.16, Şekil 6.17, Şekil 6.18, Şekil 6.19, Şekil 6.20, Şekil 6.21 ve Şekil 6.22’de verilmiştir.



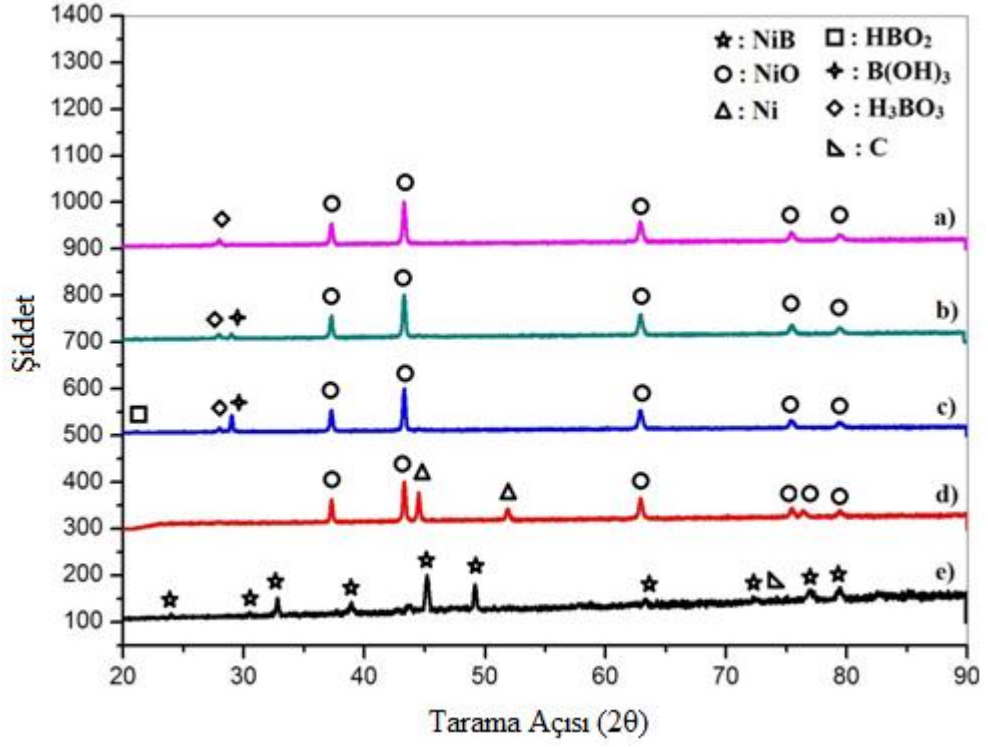
Şekil 6.4 : Deney 1’de birinci döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 1, H_3BO_3/NiO = 1,11, C_{sbt} = % 9,87, Ergitme Süresi= 60 dak.).



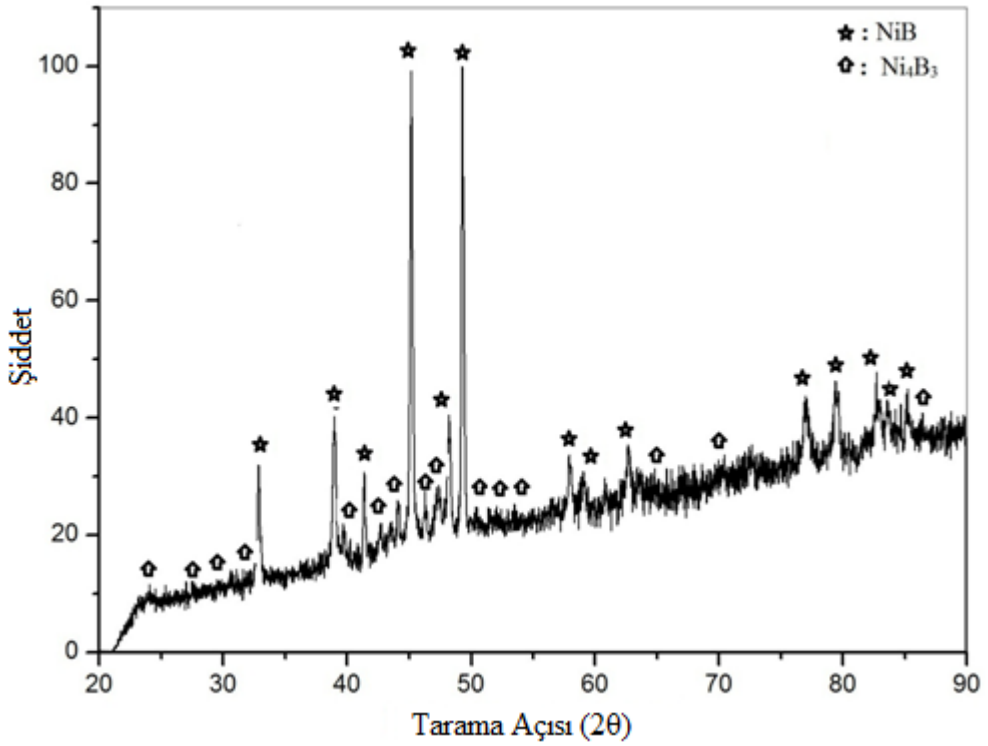
Şekil 6.5 : Deney 1’de ikinci döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 1, $H_3BO_3/NiO= 1,11$, $C_{sbt}= \% 13,06$, Ergitme Süresi= 60 dak.).



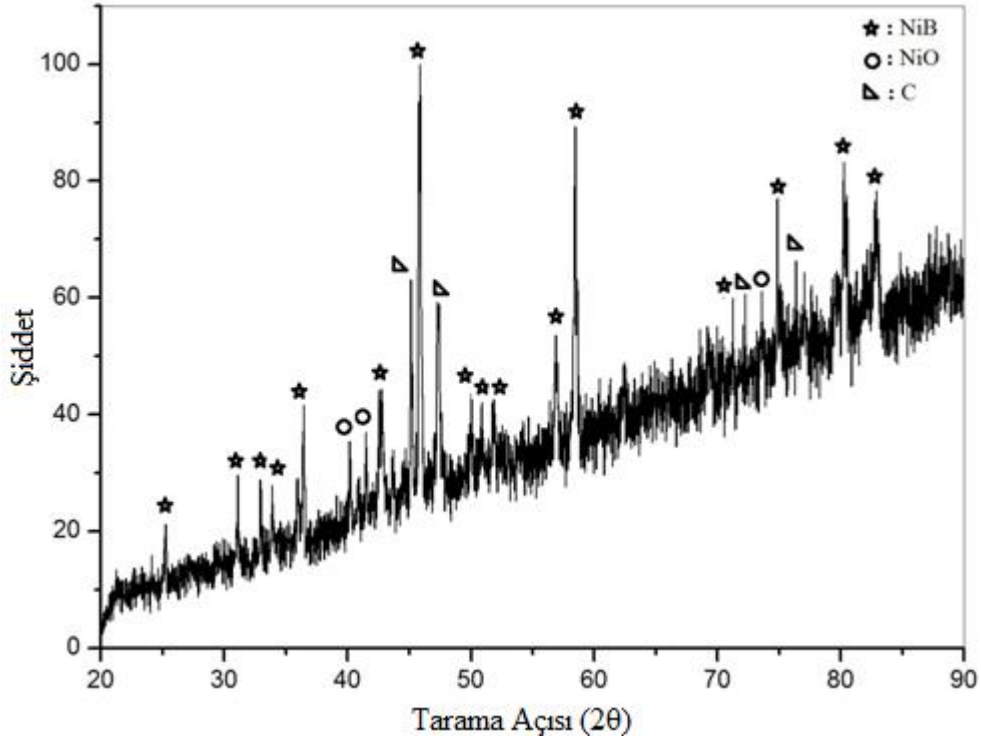
Şekil 6.6 : Deney 1’de döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısmın sintirlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 1, $H_3BO_3/NiO= 1,11$, $C_{sbt}= \% 13,06$, Ergitme Süresi= 60 dak.).



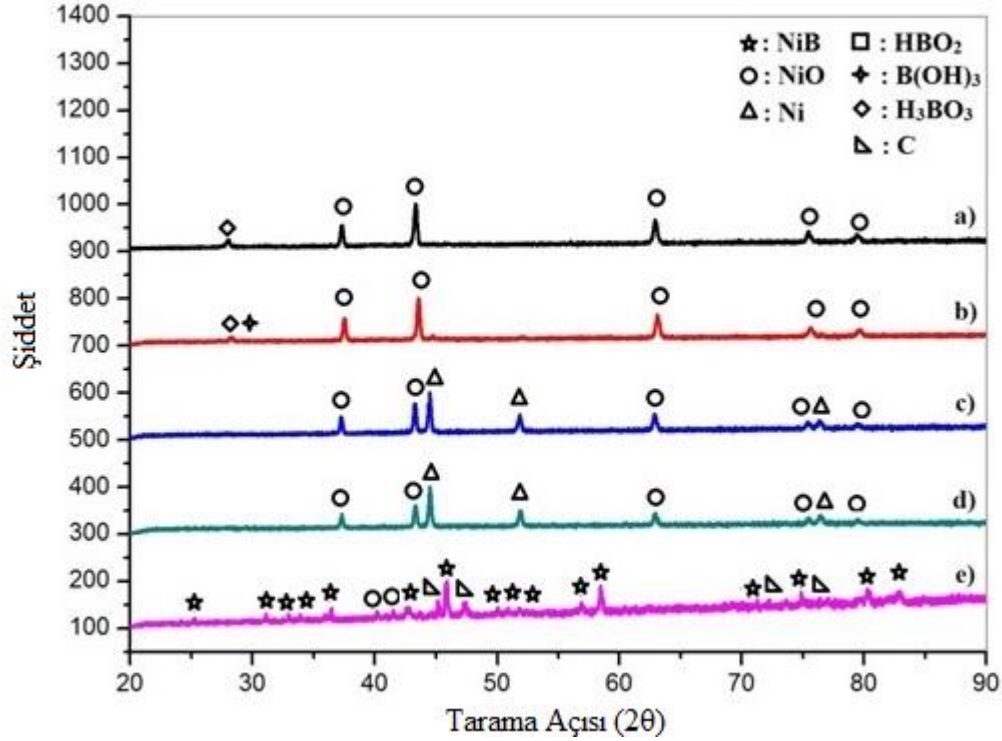
Şekil 6.7 : Deney 1’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi. a) 20 cm derinlik, b) 40 cm derinlik, c) 60 cm derinlik, d) 80 cm derinlik, e) pota dibi. (Odun Kömürü No= 1, $H_3BO_3/NiO= 1,11$, $C_{sbt}= \% 13,06$, Ergitme Süresi= 60 dak.).



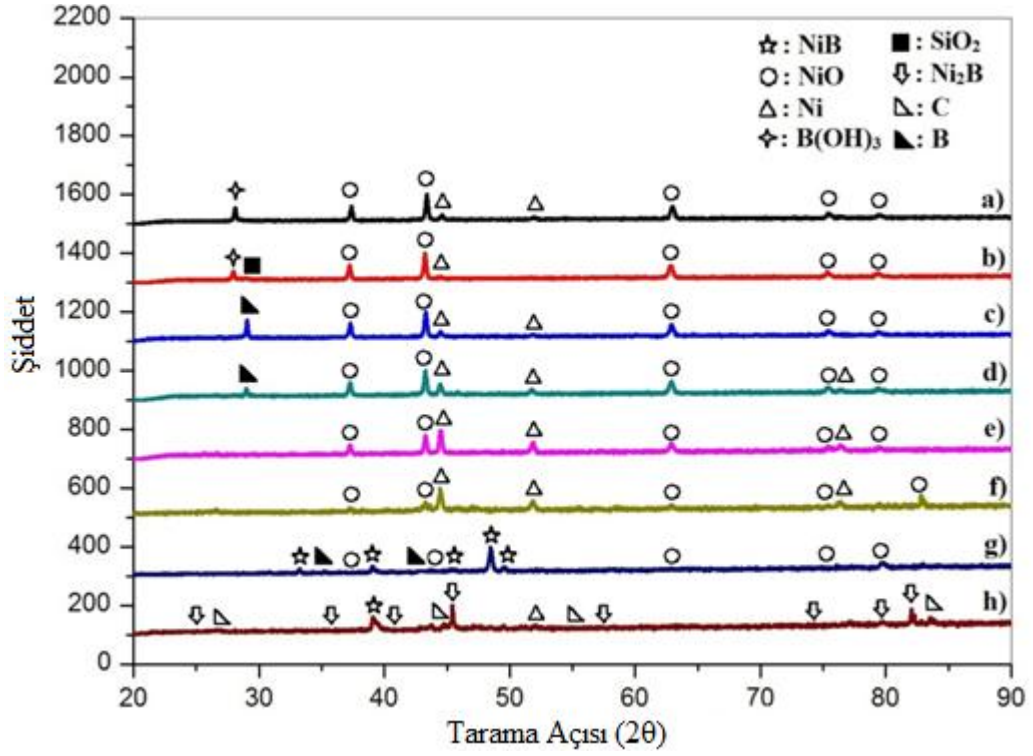
Şekil 6.8 : Deney 2’de döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 1, $H_3BO_3/NiO= 1,3$, $C_{sbt}= \% 9,21$, Ergitme Süresi= 95 dak.).



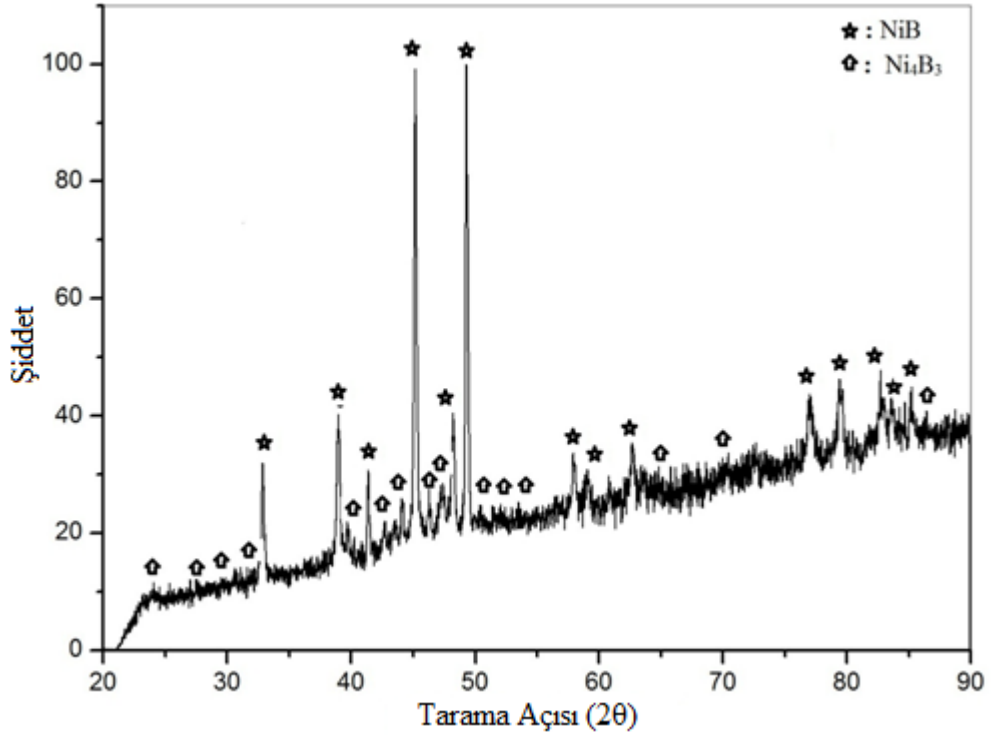
Şekil 6.9 : Deney 2’de döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısmın sinterlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 1, $H_3BO_3/NiO= 1,3$, $C_{sbt}= \% 9,21$, Ergitme Süresi= 95 dak.).



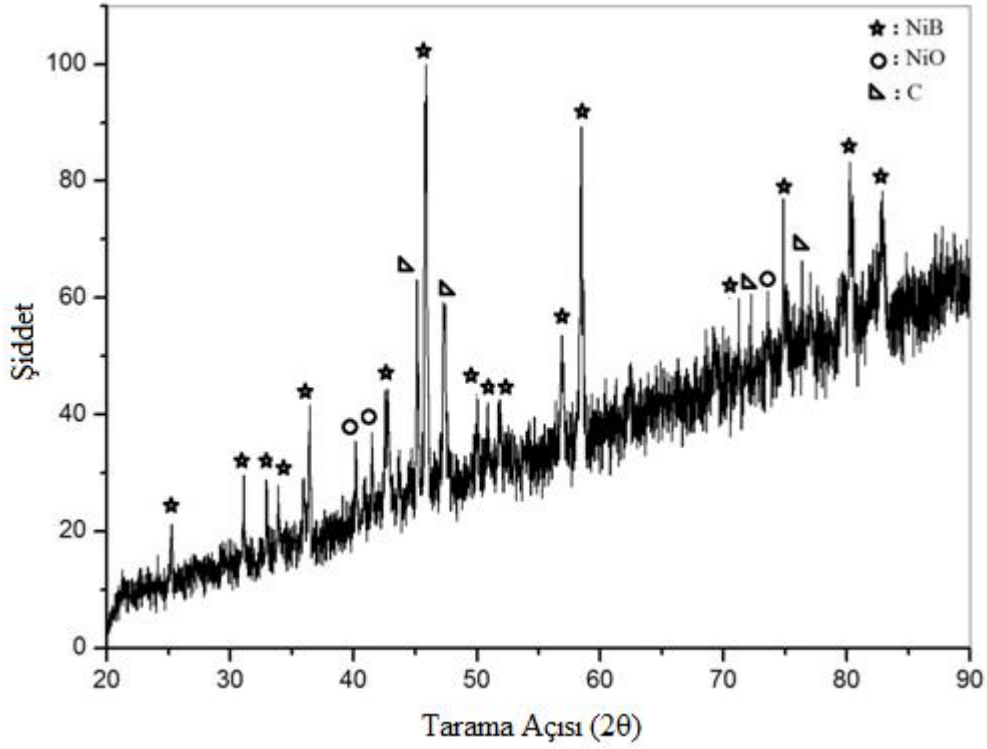
Şekil 6.10 : Deney 2’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi. a) 20 cm derinlik, b) 40 cm derinlik, c) 60 cm derinlik, d) 80 cm derinlik, e) pota dibi. (Odun Kömürü No= 1, $H_3BO_3/NiO= 1,3$, $C_{sbt}= \% 9,21$, Ergitme Süresi= 95 dak.).



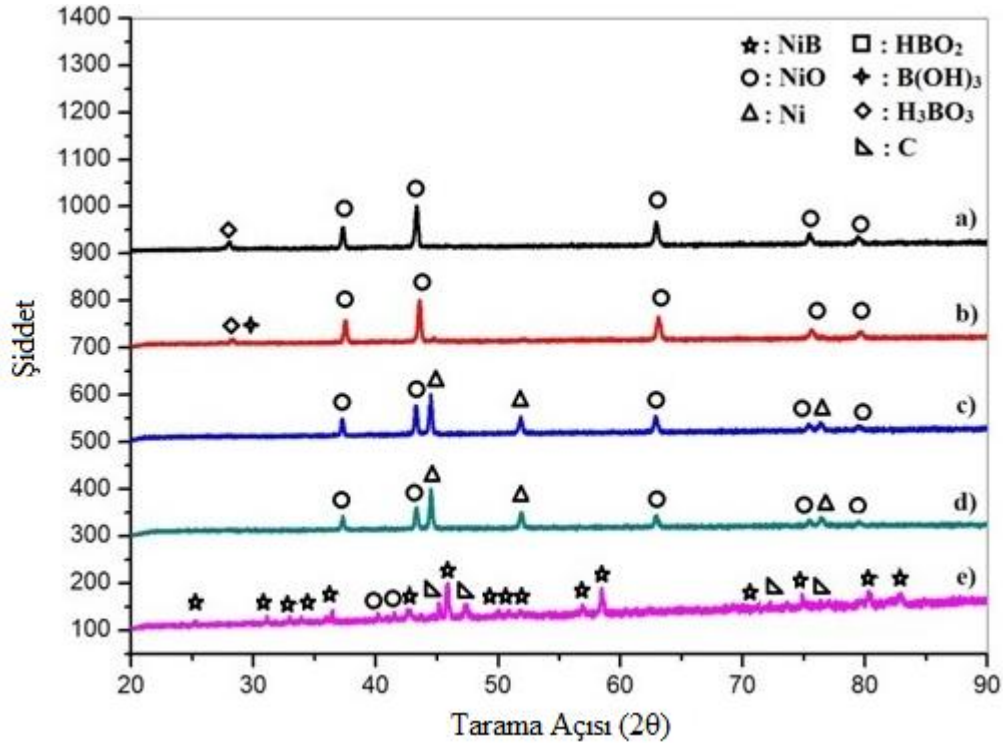
Şekil 6.11 : Deney 3’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi. a) 20 cm derinlik, b) 40 cm derinlik, c) 60 cm derinlik, d) 80 cm derinlik, e) 82 cm derinlik, f) 85 cm derinlik, g) 88 cm derinlik, h) 90 cm derinlik. (Odun Kömürü No= 2, $H_3BO_3/NiO = 1,3$, $C_{sbt} = \% 15,85$, Ergitme Süresi= 90 dak.).



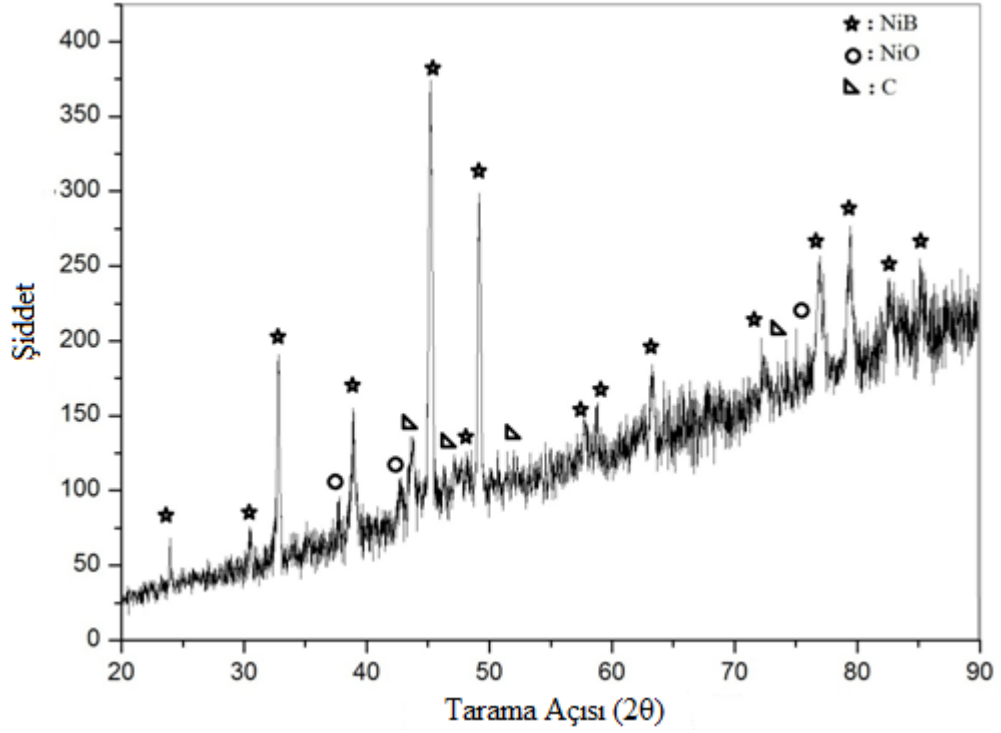
Şekil 6.12 : Deney 4’de döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 2, $H_3BO_3/NiO = 1,3$, $C_{sbt} = \% 13,11$, Ergitme Süresi= 90 dak.).



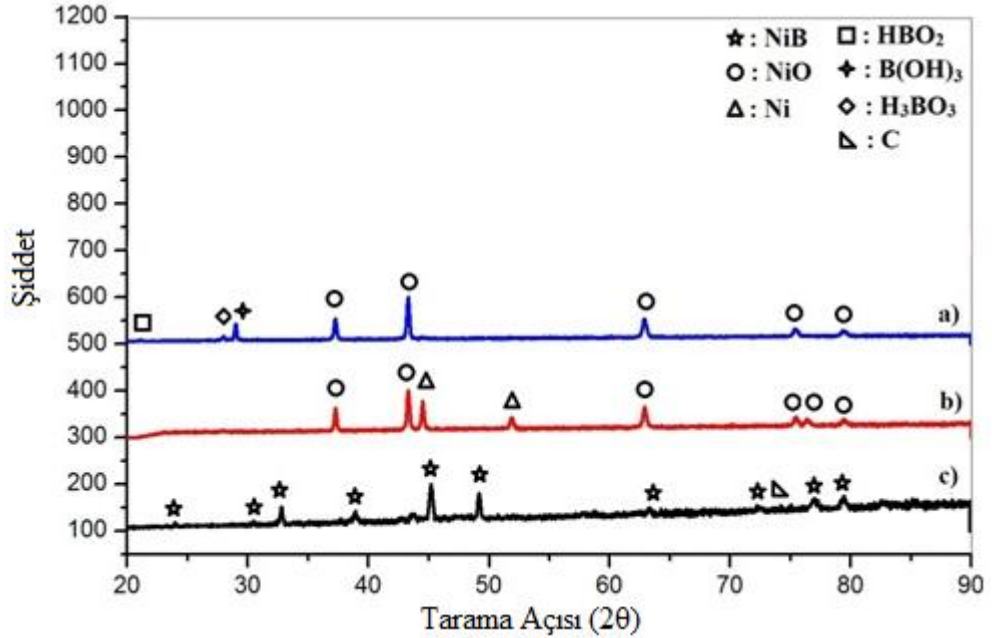
Şekil 6.13 : Deney 4’de döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısmın sinterlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 2, $H_3BO_3/NiO= 1,3$, $C_{sbt}= \% 13,11$, Ergitme Süresi= 90 dak.).



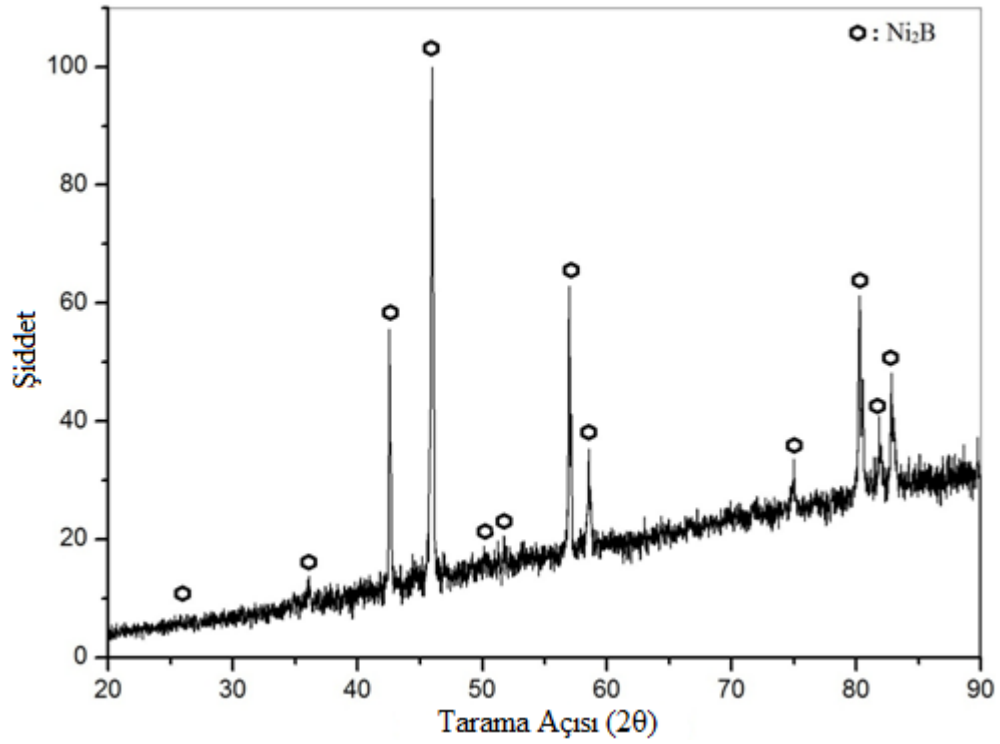
Şekil 6.14 : Deney 4’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi. a) 20 cm derinlik, b) 40 cm derinlik, c) 60 cm derinlik, d) 80 cm derinlik, e) pota dibi. (Odun Kömürü No= 2, $H_3BO_3/NiO= 1,3$, $C_{sbt}= \% 13,11$, Ergitme Süresi= 90 dak.).



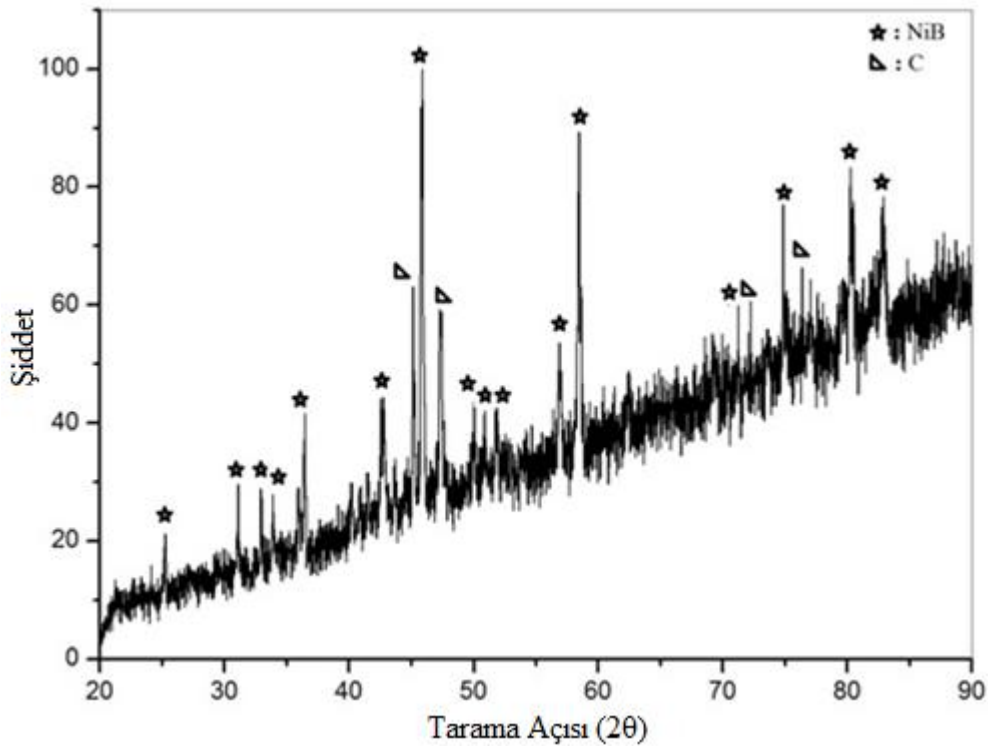
Şekil 6.15 : Deney 5’de döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısmın sinterlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 2, $H_3BO_3/NiO = 1,3$, $C_{sbt} = \% 12,09$, Ergitme Süresi= 70 dak.).



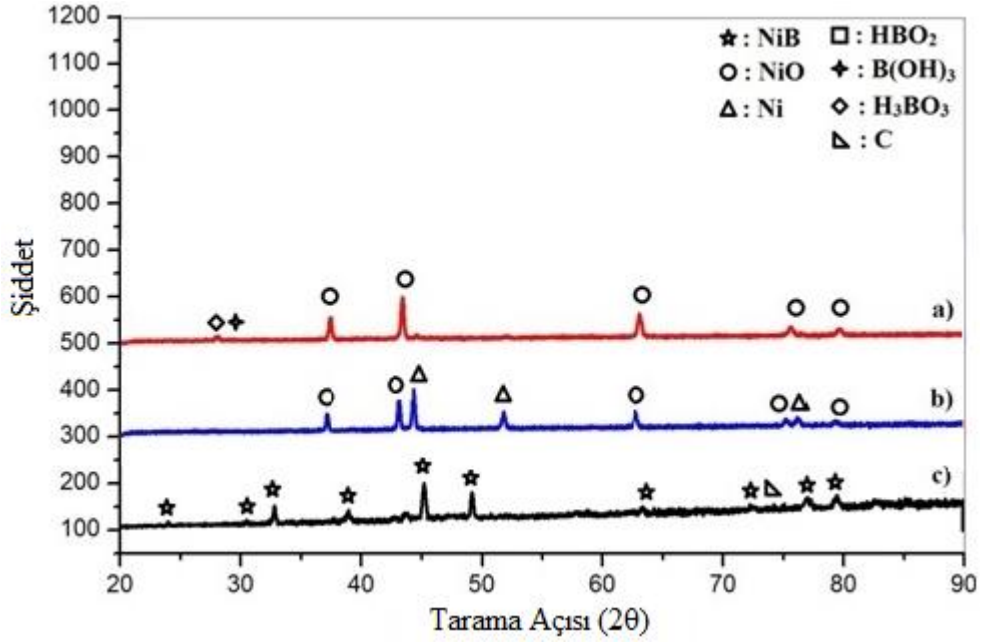
Şekil 6.16 : Deney 5’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi. a) 70 cm derinlik, b) 80 cm derinlik, c) pota dibi. (Odun Kömürü No= 2, $H_3BO_3/NiO = 1,3$, $C_{sbt} = \% 12,09$, Ergitme Süresi= 70 dak.).



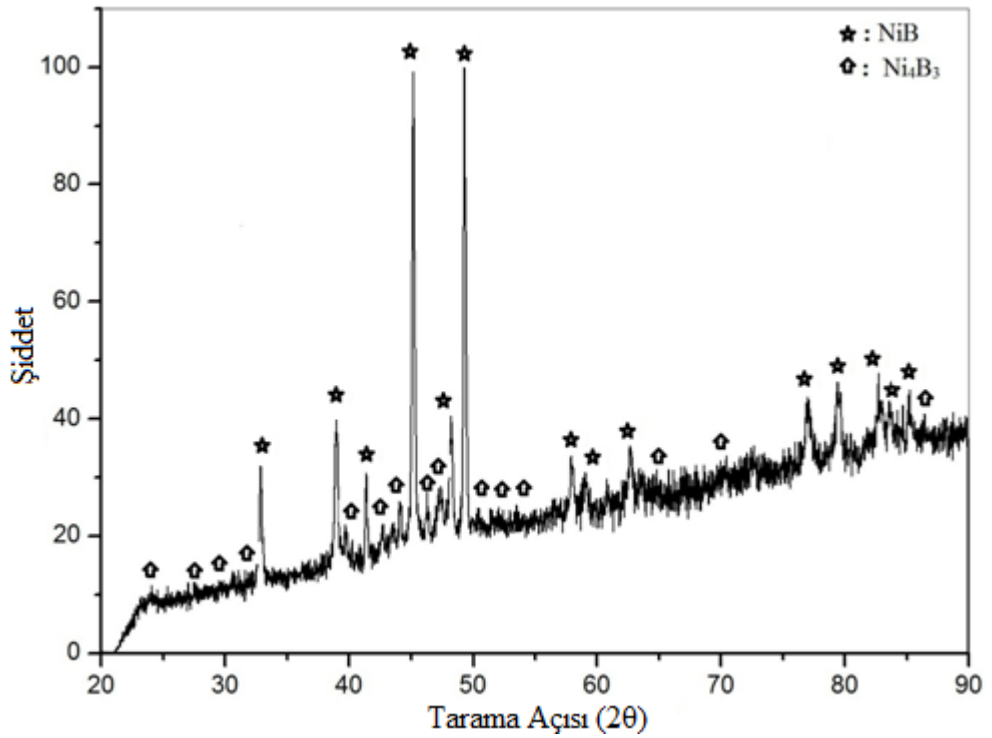
Şekil 6.17 : Deney 6’da döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 3, $H_3BO_3/NiO= 1,3$, $C_{sbt}= \% 12,67$, Ergitme Süresi= 40 dak.).



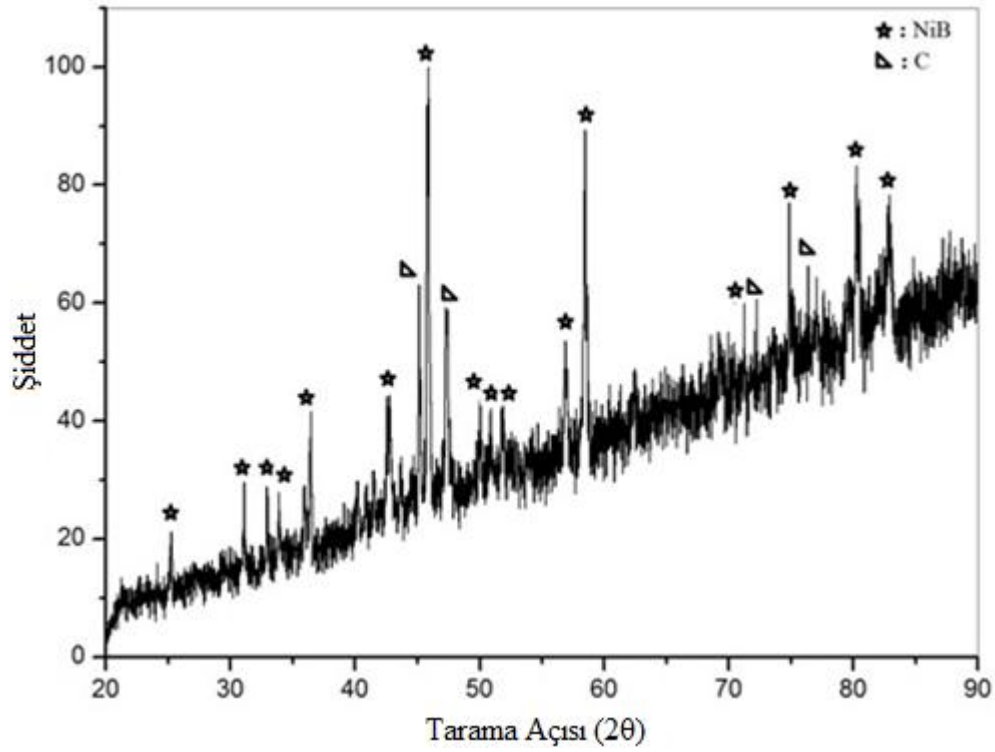
Şekil 6.18 : Deney 6’da döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısmın sintirlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 3, $H_3BO_3/NiO= 1,3$, $C_{sbt}= \% 12,67$, Ergitme Süresi= 40 dak.).



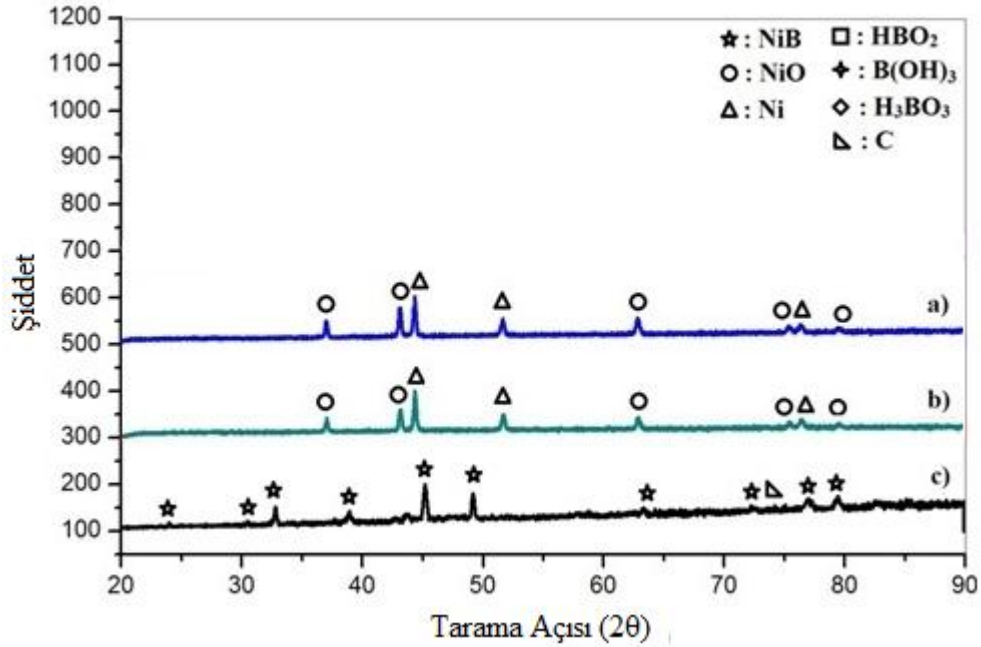
Şekil 6.19 : Deney 6’da EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi. a) 70 cm derinlik, b) 80 cm derinlik, c) pota dibi. (Odun Kömürü No= 3, $H_3BO_3/NiO= 1,3$, $C_{sbt}= \% 12,67$, Ergitme Süresi= 40 dak.).



Şekil 6.20 : Deney 7’de döküm sonrası elde edilen metalin XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 3, $H_3BO_3/NiO= 1,3$, $C_{sbt}= \% 13,75$, Ergitme Süresi= 40 dak.).



Şekil 6.21 : Deney 7’de döküm sonrası elde edilen pota dibinde kalan metalik kısmın sinterlenmiş şarj ile birlikte XRD incelemesi (Odun Kömürü No= 3, $H_3BO_3/NiO= 1,3$, $C_{sbt}= \% 13,75$, Ergitme Süresi= 40 dak.).



Şekil 6.22 : Deney 7’de EAF Potasının kesitlerinden alınan numunelerin toplu XRD incelemesi. a) 70 cm derinlik, b) 80 cm derinlik, c) pota dibi. (Odun Kömürü No= 3, $H_3BO_3/NiO= 1,3$, $C_{sbt}= \% 13,75$, Ergitme Süresi= 40 dak.).

Döküm sonrası elde edilen nikel bor master alaşımlarının XRD grafiklerine bakıldığında Ni_2B , NiB ve Ni_4B_3 fazlarının oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.4, Şekil 6.5). Ni_2B bileşiği ağı. % 8,4 B, NiB bileşiği ağı. % 15,5 B ve Ni_4B_3 bileşiği ağı. % 12,1 B içermektedir.

XRD sonuçlarına göre; Deney 1’de metal (1) Ni_2B fazına ait olup kimyasal analiz sonucu ağı. % 9,13 B, Deney 1’de metal (2) NiB ve Ni_4B_3 fazlarına sahip olup ağı. % 13,76 B, Deney 1’de metal (3) NiB fazına ait olup ağı. % 18,40 B, Deney 2’de metal (4) NiB ve Ni_4B_3 fazına ait olup ağı. % 10,46 B, Deney 2’de metal (5) NiB fazına ait olup ağı. % 9,51 B, Deney 4’de metal (6) NiB ve Ni_4B_3 fazına ait olup ağı. % 15,08 B, Deney 4’de metal (7) NiB fazına sahip olup ağı. % 14,76 B, Deney 5’de metal (8) NiB fazına sahip olup ağı. % 14,62 B, Deney 6’da metal (9) Ni_2B fazına sahip olup ağı. % 13,70 B, Deney 6’da metal (10) NiB fazına sahip olup ağı. % 12,57 B, Deney 7’de metal (11) NiB ve Ni_4B_3 fazına ait olup ağı. % 13,90 B, Deney 7’de metal (12) NiB fazına ait olup ağı. % 13,10 B içerdiği görülmektedir.

Elektrik ark fırını potasının en üst kesitlerinden alınan numunelerin XRD grafikleri sonucunda karbon fazına rastlanmamasının sebebi, fırının üst kısmı açık şekilde soğumaya bırakılmasının üst tabakalardaki karbon kaynaklarının yanmasına neden olmasıdır.

Çizelge 6.6 :Deney 1’de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi (Derinlik).

Deney 1 Bileşikler	20 cm	40 cm	60 cm	80 cm	Pota Dibi
NiB					X
NiO	X	X	X	X	
Ni				X	
HBO_2			X		
$B(OH)_3$		X			
H_3BO_3	X	X			
C					X

Çizelge 6.7 : Deney 2’de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi (Derinlik).

Deney 2 Bileşikler	20 cm	40 cm	60 cm	80 cm	Pota Dibi
NiB					X
NiO	X	X	X	X	X
Ni			X	X	
$B(OH)_3$		X			
H_3BO_3	X	X			
C					X

Çizelge 6.8 : Deney 3’de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi (Derinlik).

Deney 3 Bileşikler	20 cm	40 cm	60 cm	80 cm	82 cm	85 cm	88 cm	90 cm
NiB							X	
Ni ₂ B								X
NiO	X	X	X	X	X	X	X	
Ni	X	X	X	X	X	X		X
B(OH) ₃	X	X						
SiO ₂		X						
C								X
B			X	X			X	

Çizelge 6.9 : Deney 4’de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi (Derinlik).

Deney 4 Bileşikler	20 cm	40 cm	60 cm	80 cm	Pota Dibi
NiB					X
NiO	X	X	X	X	
Ni			X	X	
B(OH) ₃		X			
H ₃ BO ₃	X	X			
C					X

Çizelge 6.10 : Deney 5’de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi (Derinlik).

Deney 5 Bileşikler	70 cm	80 cm	Pota Dibi
NiB			X
NiO	X	X	
Ni		X	
B(OH) ₃	X		
HBO ₂	X		
H ₃ BO ₃	X		
C			X

Çizelge 6.11 : Deney 6’da oluşan bileşiklerin sektörel değişimi (Derinlik).

Deney 5 Bileşikler	70 cm	80 cm	Pota Dibi
NiB			X
NiO	X	X	
Ni		X	
B(OH) ₃	X		
H ₃ BO ₃	X		
C			X

Çizelge 6.12 : Deney 7’de oluşan bileşiklerin sektörel değişimi (Derinlik).

Deney 5 Bileşikler	70 cm	80 cm	Pota Dibi
NiB			X
NiO	X	X	
Ni	X	X	
C			X

7. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Borik asit, nikel oksit, odun kömürü ve odun talaşı kullanarak nikel bor master alaşımları üretmek amacıyla doğru akım elektrik ark fırınında yapılan ergitme deneyleri sonucunda nikel bor master alaşımlarının üretim parametreleri, hammadde ve redükleyici maddenin şarjdaki miktarları, enerji ve elektrot tüketim değerleri ve elektriksel karakteristikleri belirlenmiştir.

Bor konsantrasyonunun en yüksek olduğu şartlar optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Nikel bor master alaşımlarının üretiminde, tüketilen enerjinin alaşımların bor konsantrasyonunu doğrudan etkilediği görülmüştür. Üretim esnasında oluşan elektriksel karakteristikler ve alaşımların bileşimleri; başlangıç şarj bileşimi ile önemli oranda değişmektedir.

Deneylerin ardından üretim parametrelerinde yapılan değişiklikler, elde edilen metallerin karakterizasyonu ve pota içerisindeki nikel bor oluşum mekanizmasına bakılarak birsonraki deney için değiştirilmiştir.

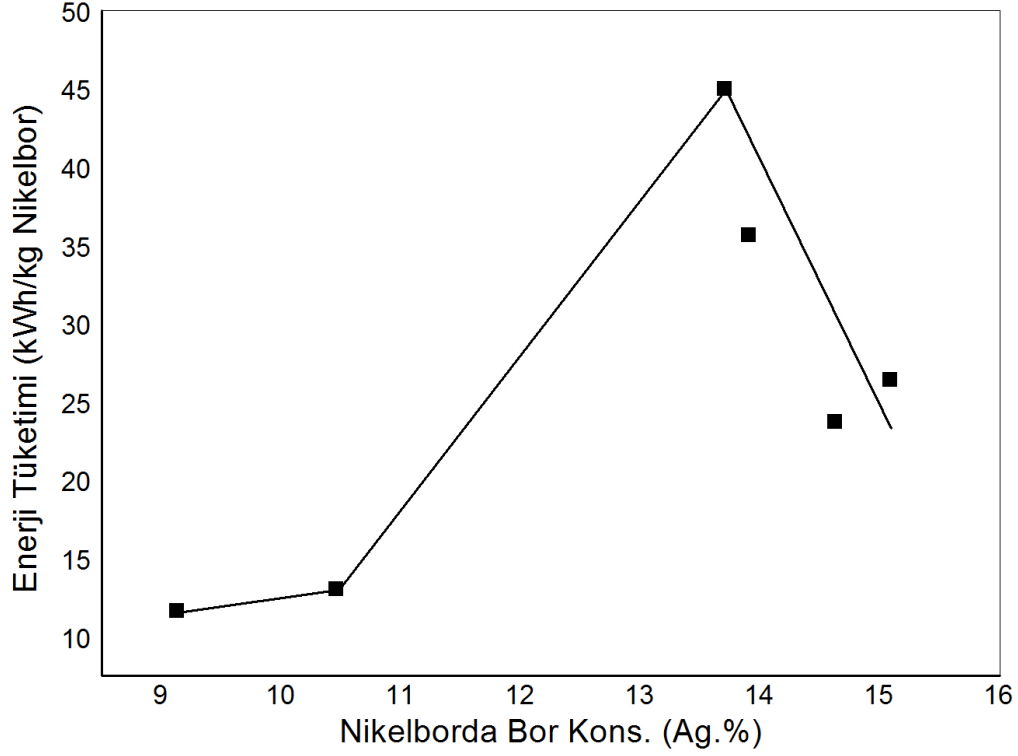
Deneyler sırasında redüktan olarak üç farklı tip kömür kullanılmıştır. Buna ilaveten deneyler sırasında da başlangıç hammadde karışımındaki sabit karbon oranının son ürün üzerindeki etkisi incelenmiştir.

7.1 Nikel Borda Bor Konsantrasyonu İle Enerji Tüketimi Değerleri Arasındaki İlişkinin İrdelenmesi

Nikel bor master alaşımlarının üretimi esnasında, şarjda borik asit ve odun kömürünün artışı enerji sarfiyatını artırıcı ve alaşımdaki bor konsantrasyonunu yükseltici etki göstermiştir.

Şarjda H_3BO_3/NiO oranının 1,11 olduğu deneyde şarjda % 9,87 sabit karbon bulunması durumunda % 9,13 B içeren alaşım 11,62 kWh/kg nikel bor'luk enerji sarfiyatı ile üretilmiştir. Şarjdaki H_3BO_3/NiO oranının 1,3'e artırılıp şarjda % 13,11 sabit karbon bulunması durumunda % 15,08 B içeren alaşım 26,40 kWh/kg nikel bor'luk enerji sarfiyatı ile standart kalite de nikel bor master alaşımı üretilmiştir (Çizelge 6.3).

En yüksek enerji sarfıyatı ise şarjda H_3BO_3/NiO oranının 1,3 olduğu deneyde şarjda % 12,09 sabit karbon bulunması durumunda % 14,62 B içeren alaşım 23,72 kWh/kg nikel bor'luk enerji sarfıyatı ile üretilmiştir.

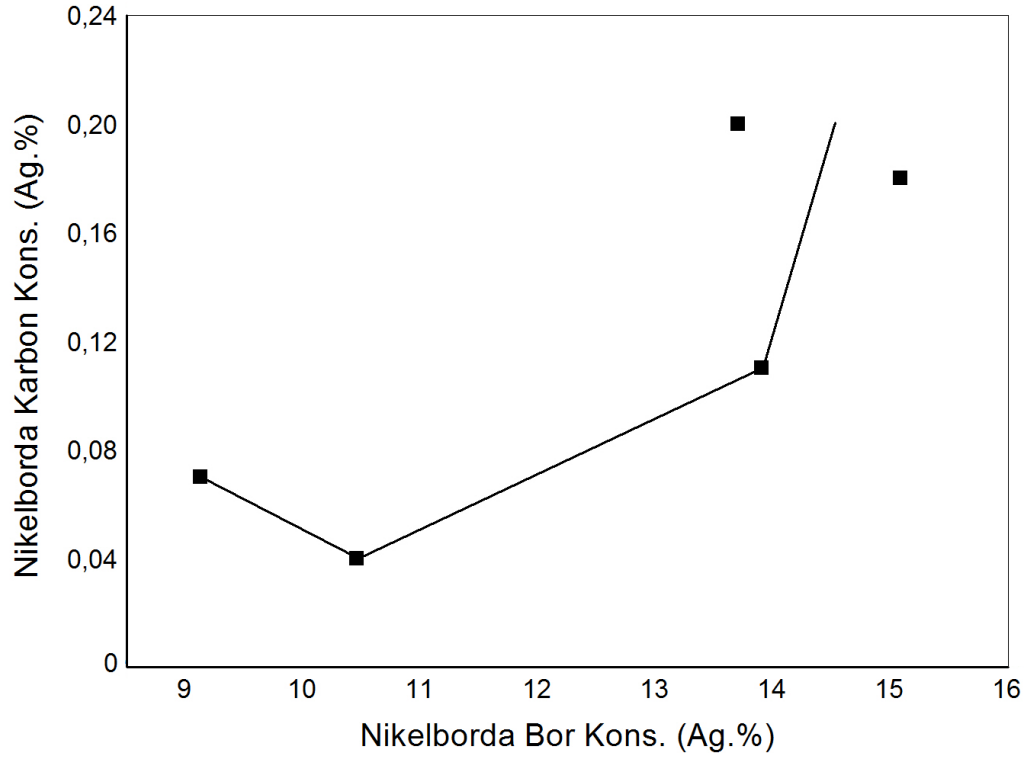


Şekil 7.1 : Nikelborda bor konsantrasyonu ile enerji tüketimi arasındaki ilişki.

7.2 Nikel Borda Bor Konsantrasyonu İle Karbon Konsantrasyonu Arasındaki İlişkinin İrdelenmesi

Nikel bor master alaşımında bor konsantrasyonunun artışı, alaşımdaki karbon konsantrasyonu arttırıcı ve azaltıcı etkilerde bulunmuştur. Alaşımdaki bor konsantrasyonunun % 9,13'den 15,08'e artışı, karbon konsantrasyonunun % 0,07'den % 0,18'e artması ile sonuçlanmaktadır. Grafikteki genel eğilim ise nikel bor alaşımındaki bor oranının artması ile içerdiği karbon oranında da artış meydana getirdiği yönündedir. Nikel bor alaşımında bor konsantrasyonunun artışı alaşımdaki karbon konsantrasyonunun artması ile sonuçlanmıştır. Şekil 7.2'de nikel bor master alaşımında bor konsantrasyonunun karbon konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir.

Bu şekilden görüldüğü gibi, H_3BO_3/NiO oranının 1,11 olduğu şartlarda bor konsantrasyonunun % 9,13'den H_3BO_3/NiO oranının 1,3 olduğu şartlardaki en yüksek bor konsantrasyonu olan 15,08'e yükseldiği görülmektedir.



Şekil 7.2 : Nikelborda bor konsantrasyonunun karbon konsantrasyonu ile değişimi.

7.3 Fırın Potası İçinde Nikel Bor Oluşum Mekanizmasının İrdelenmesi

Borik asit, nikel oksit, odun kömürü ve odun talaşı karışımından oluşan şarj fırına beslenip ertitildikten sonra fırın soğumaya terk edilmiş ve reaksiyon mekanizmalarını ortaya çıkarmak amacıyla potanın sektörel incelemesi yapılmıştır.

Şarj içindeki borik asit üst sektörlerde su kaybedip, bor oksite dönüşürken, nikel oksitte nikel redüklenmeye başlamaktadır. Bu sektörlerde kısmen de olsa nikel bor alaşımları oluşmaya başlamaktadır.

Potanın dip kısımlarında genellikle nikel bor, nikel oksit, borik asit ve redüklenmiş nikel görülmektedir öte yandan bütün deneylerde nikel bor oluşumunun yanı sıra sinter tabakada bulunmasından ötürü XRD grafiklerinin bütününde karbona rastlanmıştır.

8. GENEL SONUÇLAR

- 1) Tek fazlı doğru akımlı 270 kVA'lık elektrik ark fırınında, ticari standartlarda nikel bor master alaşımlarının üretimi gerçekleştirilmiştir.
- 2) Ticari standartlara uyan nikel bor master alaşımının içerdiği elementler ve ağırlıkça oranlar Deney 4'de % 84,12 Ni, %15,08 B, % 0,11 Al, % 0,005 S, % 0,15 Si, % 0,40 Fe, % 0,18 C olarak elde edilmiştir.
- 3) Deney 4'de ticari standartlarda üretim yapılmış olup, nikel için kazanım verimi; % 88 ve bor için kazanım verimi; % 84 olarak hesaplanmıştır. Verim hesabı yapılırken oluşan sinter tabakalar ve alaşımların kimyasal bileşimleri ile ağırlıkları kullanılmıştır.
- 4) Nikel borda bor konsantrasyonunun % 9,13 B içeriğinden % 15,08 B değerine arttırılması, başlangıç şarj karışımındaki sabit karbon oranının % 9,87 C içeriğinden % 13,11 C değerine arttırılmasıyla sağlanmıştır.
- 5) Nikel borda bor konsantrasyonunun artması kg/ürün başına harcanan elektrik enerjisini arttırmaktadır. Nikel borda bor konsantrasyonunun % 9,13'den, % 15,08'e artışı enerji tüketim değerini 11,62 kWh/kg ürün'den, 26,40 kWh/kg ürün'e arttırmıştır.
- 6) Nikel borda bor konsantrasyonunun artması karbon konsantrasyonunu arttırmaktadır. Deneylerdeki en düşük ve en yüksek % B değerlerine göre bor miktarının % 9,13 B içeriğinden % 15,08 B değerine artması, karbon oranının % 0,07 C içeriğinden % 0,18 C değerine artması ile sonuçlanmıştır.
- 7) Şarjdaki H_3BO_3/NiO oranının 1,11'den 1,3'e arttırılması, alaşımlardaki bor konsantrasyonunu arttırmıştır.
- 8) Borik asit, nikel oksit, odun kömürü ve odun talaşından oluşan şarj harmanı kullanılmıştır. Fırın potasının nispeten soğuk olan üst bölgesinde borik asit nemini kaybederek bor oksite dönüşmüştür. Curuf oluşurken aynı zamanda redüksiyon gerçekleşmiş ve nikel bor oluşmuştur.

- 9) Redüklenmeyen bor oksit yüksek sıcaklıktaki yüksek buhar basıncı nedeniyle fırının üst bölgesine doğru yükselmiştir. Bu bölgenin sürekli şarj beslenmesiyle nispeten soğuk olması sebebiyle bu bölgede yoğunlaşmıştır.
- 10) Ark fırınında yapılan ergitme deneylerinin okunan ve toplanan elektriksel karakteristiklerin incelenmesi sonucu nikel borda voltajın 30-100V, akımın 50-200 A ve gücün 20-140 kW arasında salındığı görülmüştür.
- 11) Voltajın 20 V'nin altına düşmesi kısa devreye sebep olmaktadır. Kısa devre voltajı 5-8 V dur.

KAYNAKLAR

- [1] **Wu, X.W., Chandel, R.S., Seow, H.P., Li H.** (2001). Wide gap brazing of stainless steel to nickel-based superalloy, *Journal of Materials Processing Technology*, **113**, Sf. 215-221.
- [2] **Bartova, B., Wiese, N., Schryvers, D., Chapman, J.N., Ignacova, S.** (2008). Microstructure of precipitates and magnetic domain structure in an annealed Co₃₈Ni₃₃Al₂₉ shape memory alloy, *Acta Materialia*, **56**, 4470–4476.
- [3] **Diabb, J., Juarez-Hernandez, A., Colas, R., Castillo, A.G., Garcia-Sanchez, E., Hernandez-Rodriguez, M.A.L.** (2009). Boron influence on wear resistance in nickel-based alloys, *Wear*, Sf. 267:550–555.
- [4] **Smith, R.** (1995). Boric Oxide, Boric Acid and Borates, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A4
- [5] **Yücel, O.** (1992) Karbotermik Ferrobör Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu, Doktora Tezi İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi.
- [6] **US 4486226 AlliedCorp.** (1984).
- [7] **Hahn, R., Reteldorf, H.J.** (1985). Borlegierungen für Amorphe Legierungen, *Metall*, 39. Jahrgang, Heft 12, 3:1148-1150, Dezember.
- [8] **Edward, G.B.** (1964). Nickel and Nickel Alloys, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2. Edition, V13.
- [9] **US 4572747 AlliedChemicalCorp. Feb.** (1986).
- [10] **Davis, J.R.** (2000). *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*, ASM International, Ohio, USA.
- [11] **Reed, R.C.** (2006). The Physical Metallurgy of Nickel and Its Alloys. In *The Superalloys Fundamentals and Applications* (Sf. 33–120). Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- [12] **Davis, J.R.** (1997). *ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials*, ASM International, Ohio, USA.
- [13] **Betteridge, W.** (1984). *Nickel and Its Alloys*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK.
- [14] **Lascelles, K., Morgan, L.G., Nicholls, D., Beyersmann, D.** (2005). Nickel Compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, NY, USA.
- [15] **Kartal G.** (2004). Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ve özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [16] **Url-1,** <<http://bor.balikesir.edu.tr>>, alındığı tarih 28.10.2012.

- [17] **Yılmaz A.** (2002). Her Derde Deva Hazineimiz Bor, *Tübitak-Bilim ve Teknik Dergisi*, Mayıs, Sf.38-48
- [18] **DPT** (1991). Madencilik Endüstriyel Hammaddeler Özel İhtisas Komisyonu Raporu, *Bor Tuzları Alt Komisyonu Raporu*.
- [19] **Sinha, A.K.** (1991). Boronizing, *ASM Int. Heat Treating*, bl.2., Sf. 437-447.
- [20] **Helvacı C.** (2003). Türkiye Borat Yatakları Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası, *5.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, Sf. 11-27
- [21] **Kalafatoğlu İ. Ersan, Örs S. Nuran** (2000). 21. Yüzyılda Bor Teknolojileri Ve Uygulamaları, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, Sf. 59-71
- [22] **Habashi, F.** (1997). Boron. In *Handbook of Extractive Metallurgy Vol.4*, (Sf. 1985–2028). Wiley-VCH.
- [22] **Mills, A.P.** (1922). *Materials of Construction: Their Manufacture and Properties*, John Wiley & Sons, Inc.
- [23] **Url-2**, <www.biltek.tubitak.gov.tr/>, alındığı tarih 28.10.2012.
- [24] **Kocakusak, S., Akcay, K., Ayok, T., Kooroglu, H., Koral, M., Savasci, O., Tolun, R.** (1996). Production of anhydrous, crystalline boron oxide in fluidized bed reactor, *Chemical Engineering and Processing*, Cilt 35, sayı. 4, Sf. 311–317.
- [25] **Url-3**, <<http://www.lsm.co.uk/>>, alındığı tarih 28.10.2012.
- [26] **US 4336215 GTE Products Corp. Aug.** (1985).
- [27] **US 4623386 GFE Gesellschaft für Elektrometallurgie MSH, Nov.** (1986).
- [28] **Werder, D.H.** (1990). Bor und Borlagierte Stähle, *Verlag Stahlersen* m6h.
- [29] **Karacan, İ.** (1995). Redükleyici Ergitme Yöntemiyle Kobalt Bor ve Nikel Bor Ön alaşımlarının DC Ark Fırınlarında Üretim Şartlarının Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul
- [30] **Mannesmann Demag** (1985). Submerged, Arc Furnaces, Özel Yayın.
- [31] **Dyason, G.J., SEE, J.B.** (1981). Burden Movement in Submerged-Arch Ferromanganese Furnaces, *Metallurgical Transactions B*, Vol.12, B, p.p 149-160, March.
- [32] **Barin, İ.** (1989). Thermochemical Data of Substances, *VCH Verlagsgesellschaft*, m6h.
- [33] **Edneral, F.P.** (1979). Electrometallurgy of Steel and Ferroalloys, *Mir Publishers*, Moscow, Vol 2, pp 203-204.
- [34] **Ullmanns** (1974). Encyclopaedia der Technischen Chemie, Bor and Ferro bor, Band 8, S. 644-675
- [35] **Satish, B.J., Bharat, B.K., Ashok, N.G.** (1992). Carbotermic Reduction of Nickel Oxide, Effect of Catalysis on Kinetics, *Metallurgical Transactions B*, Vol. 23 B, Feb.

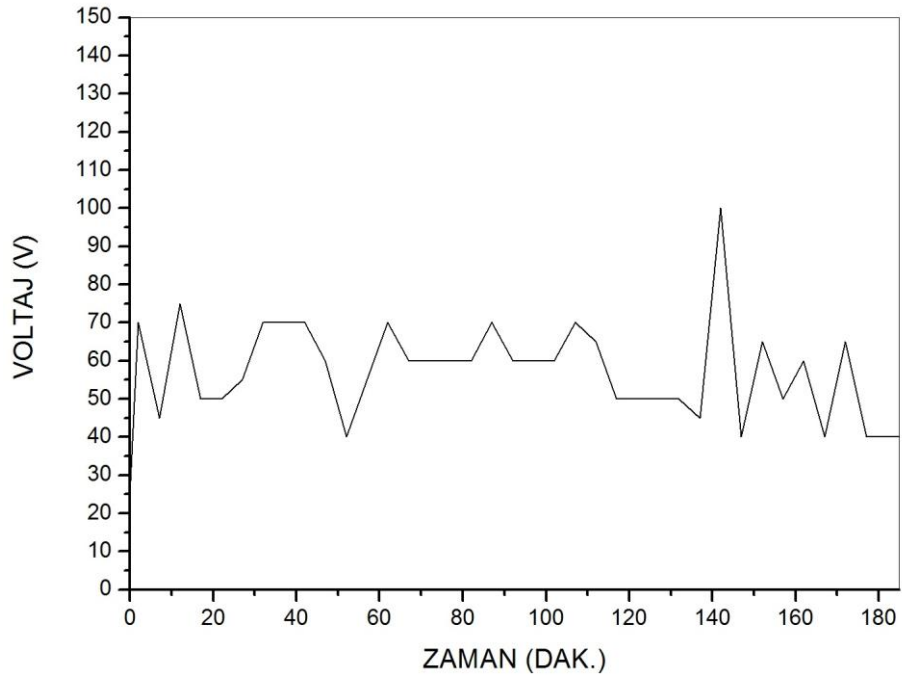
- [36] **Campbell, C.E. ve Kattner, U.R.** (1999). A thermodynamic assessment of the Ni-Al-B system, *Journal of Phase Equilibria*, Cilt **20**, sayı. 5, Sf. 485–496.
- [37] **Bondar A.** (2006). Boron – Chromium – Nickel. In G. Effenberg ve S. Ilyenko (Eds.), *Ternary Alloy System Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data Vol. 11D1* (Sf.320–343). Springer Berlin Heidelberg New York.
- [38] **Westcott, R.M., Themelis, N.J.,** (1994). An Experimental Slag Resistance Furnace, *EPD Congress*.
- [39] **Jiao, Q., Themelis, N.J.,** (1991). Correlation of Geometric Factor For Slag Resistance Electric Furnaces, *Metallurgical Transactions B*, Vol, 22B, pp 183-192,
- [40] **FactSage 6.2** (2008). Thermochemical Software for Windows™. Thermfact and GTT-Technologies.

EKLER

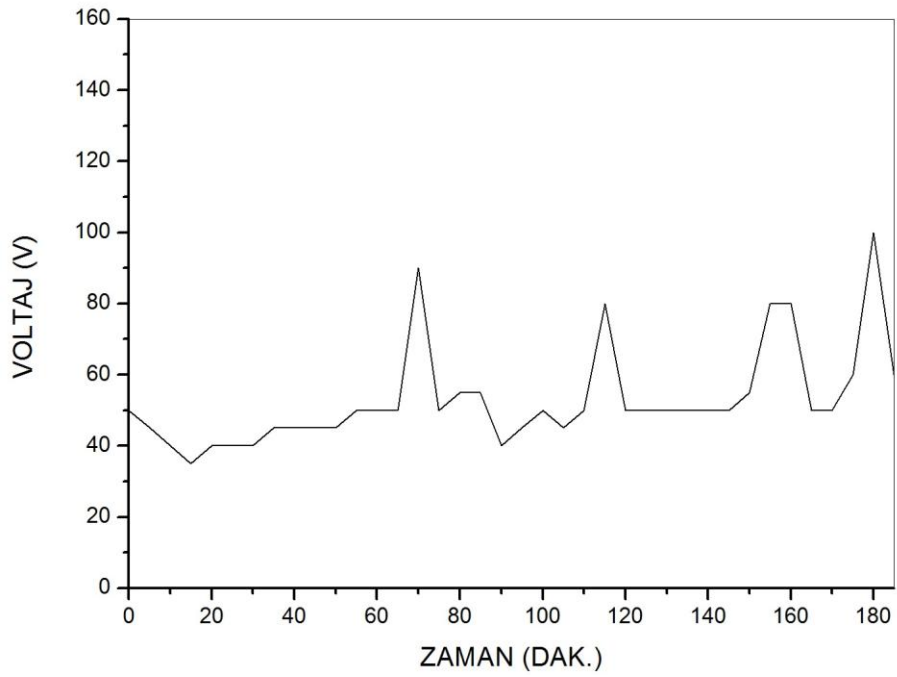
EK A : Voltaj, Akım ve Güç Değerindeki Değişmeler

EK B : Deney Başlangıç Şartları ve Sonuçları

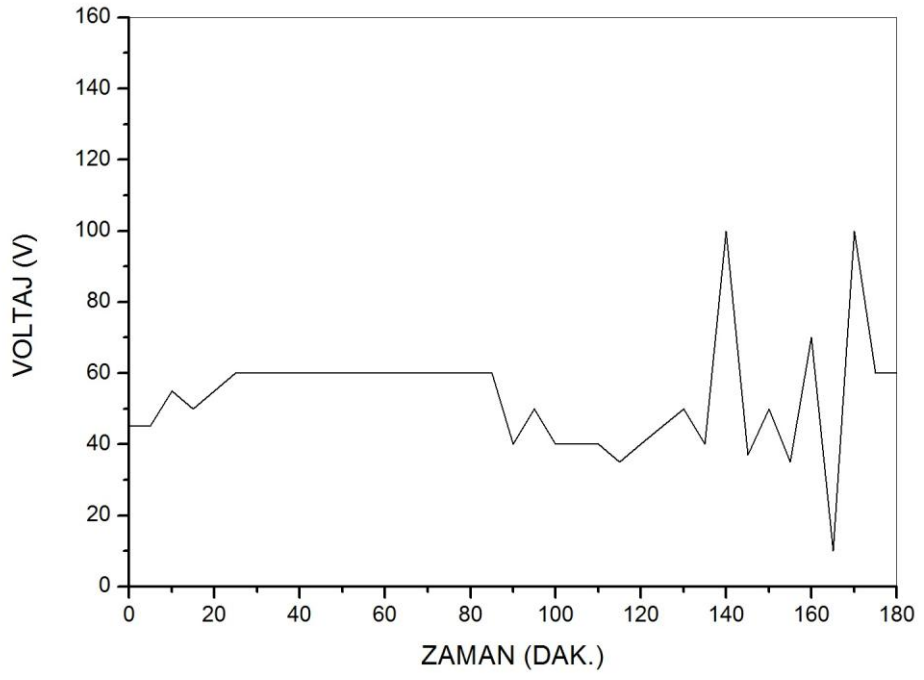
EK A



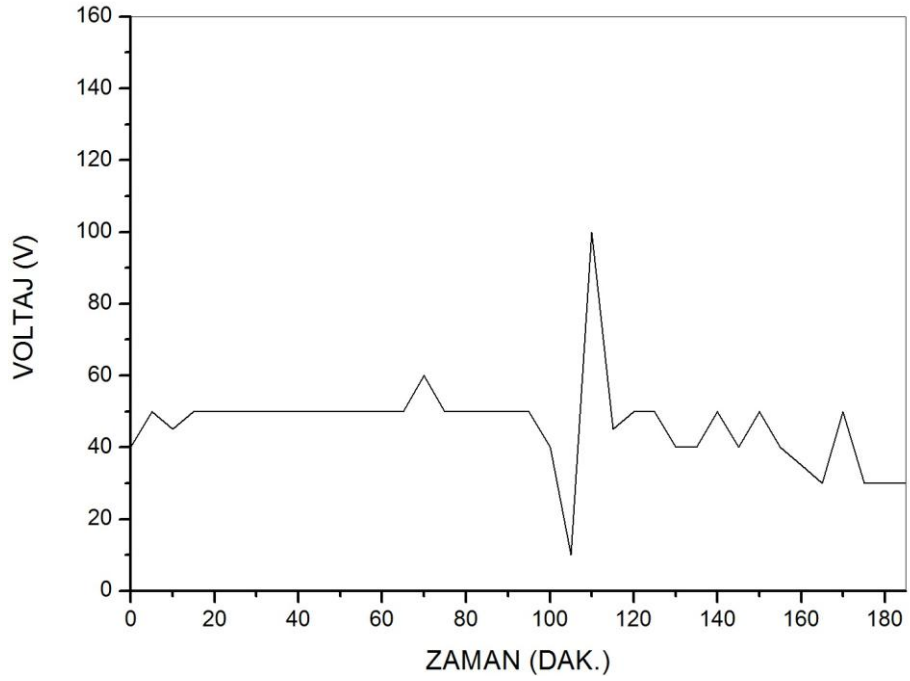
Şekil A.1 : Deney 1'e ait voltaj değerlerinin zamanla değişimi.



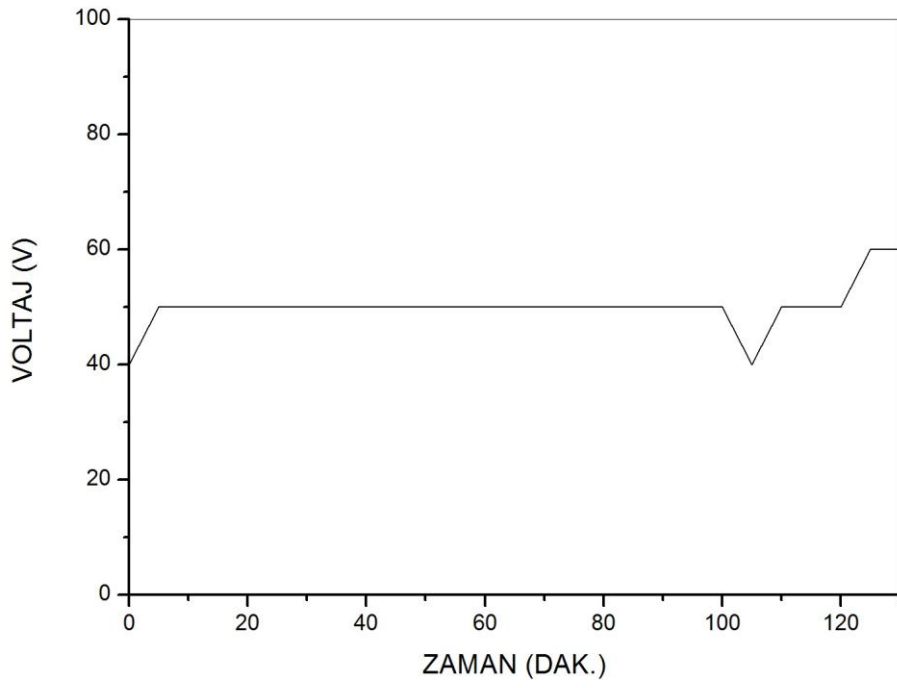
Şekil A.2 : Deney 2'ye ait voltaj değerlerinin zamanla değişimi.



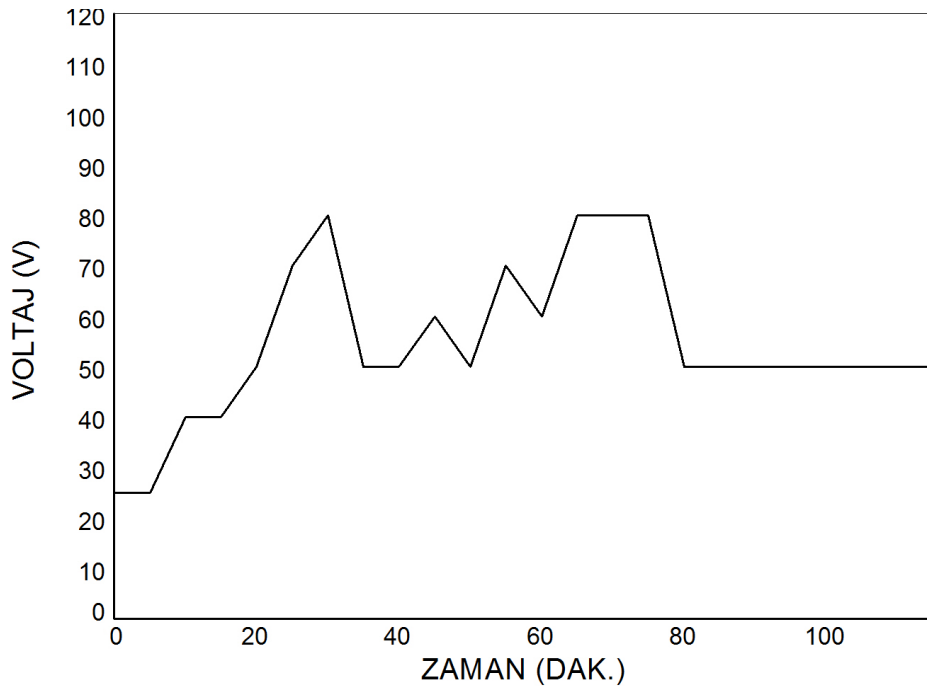
Şekil A.3 : Deney 3'e ait voltaj değerlerinin zamanla değişimi.



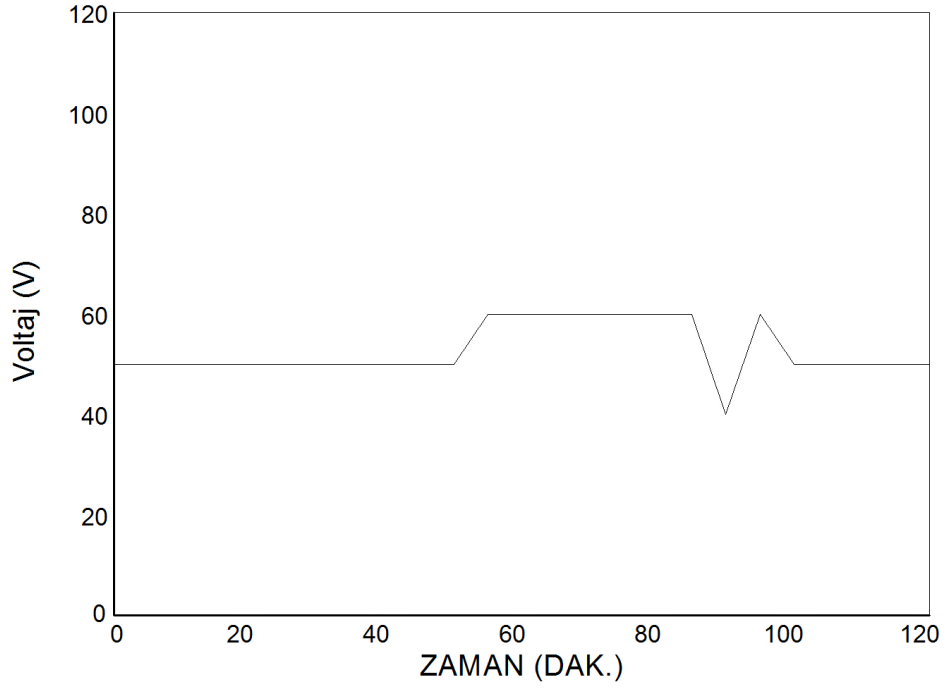
Şekil A.4 : Deney 4'e ait voltaj değerlerinin zamanla değişimi.



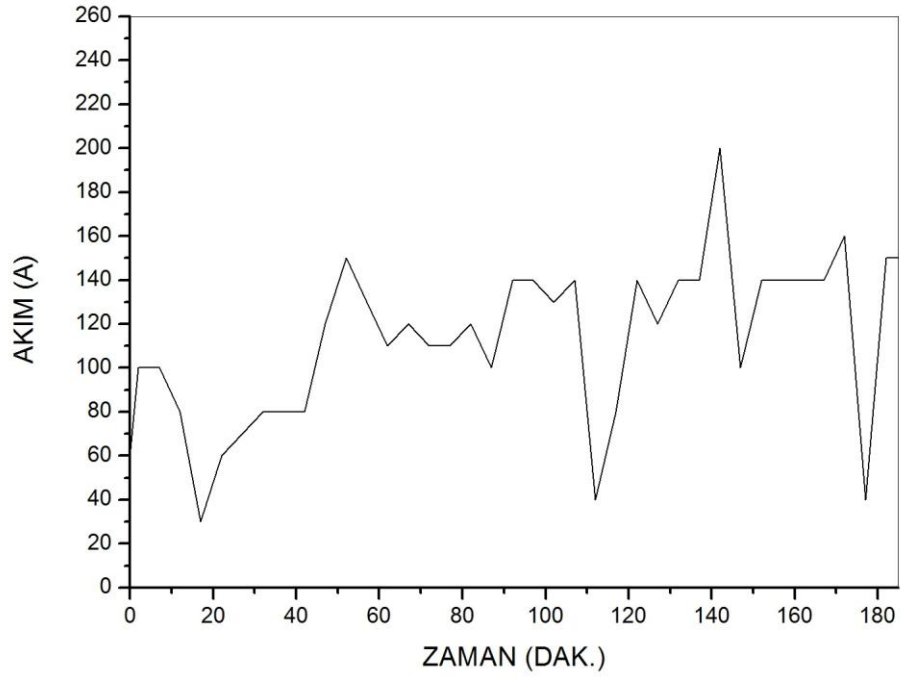
Şekil A.5 : Deney 5'e ait voltaj değerlerinin zamanla değişimi.



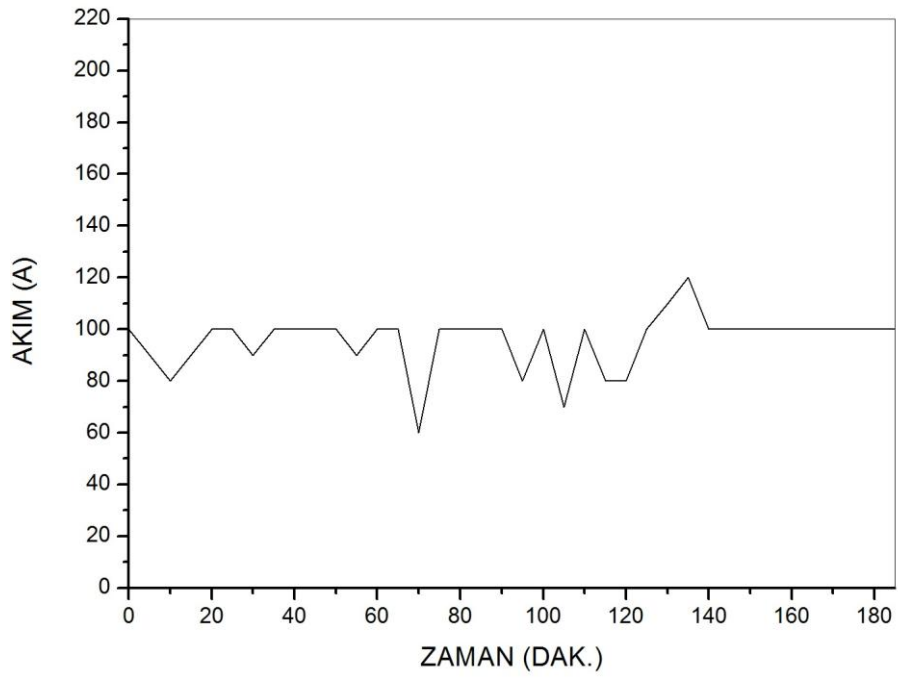
Şekil A.6 : Deney 6'ya ait voltaj değerlerinin zamanla değişimi.



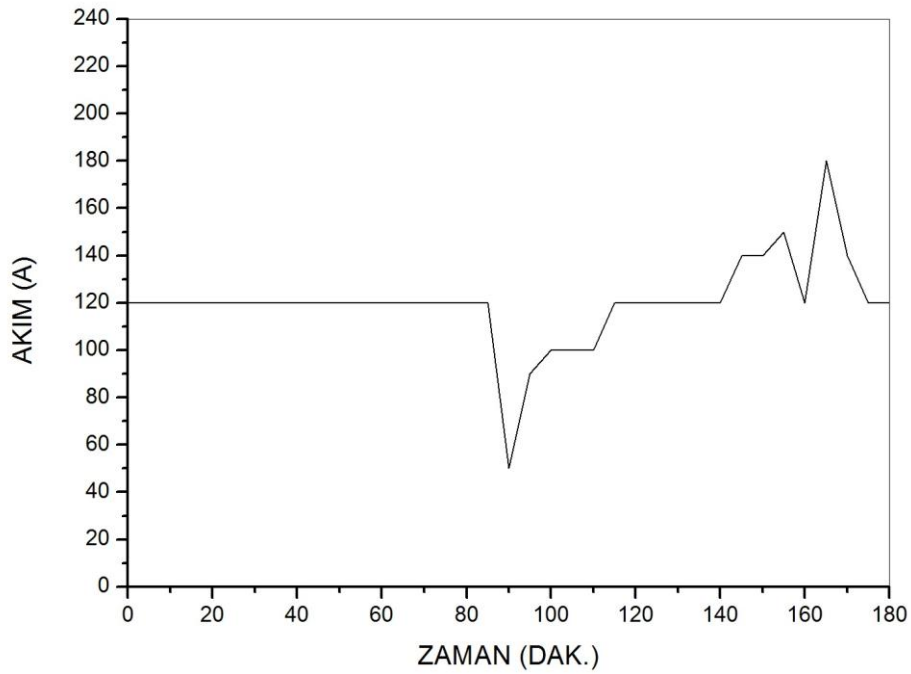
Şekil A.7 : Deney 7'ye ait voltaj değerlerinin zamanla değişimi.



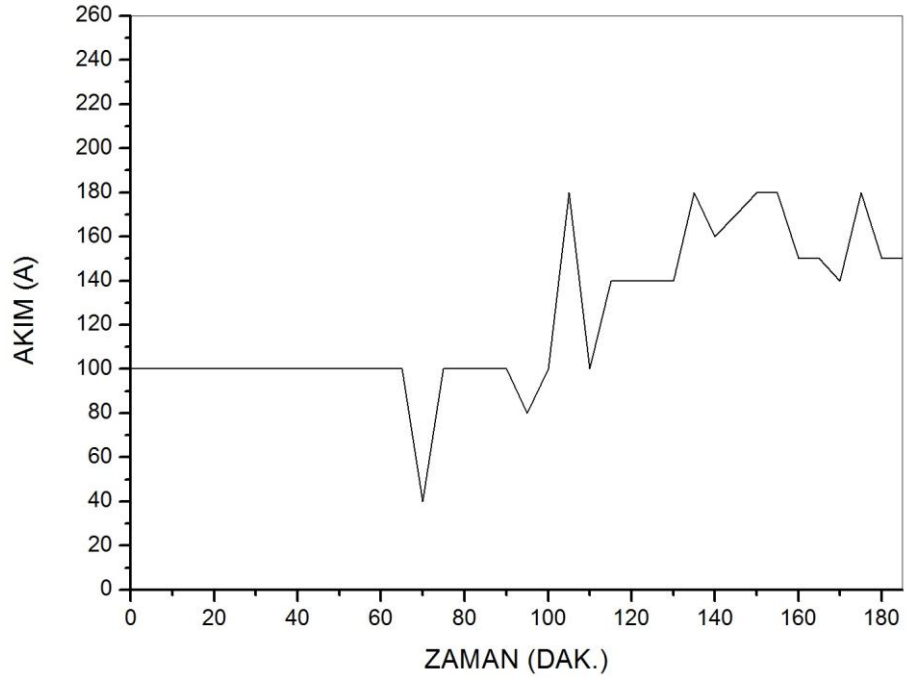
Şekil A.8 : Deney 1'e ait akım değerlerinin zamanla değişimi.



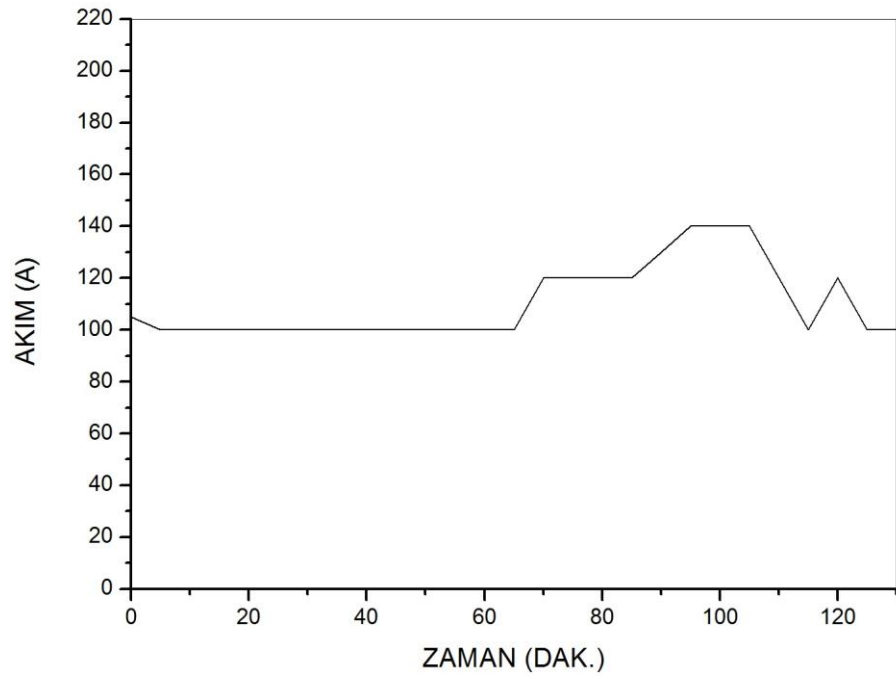
Şekil A.9 : Deney 2'ye ait akım değerlerinin zamanla değişimi.



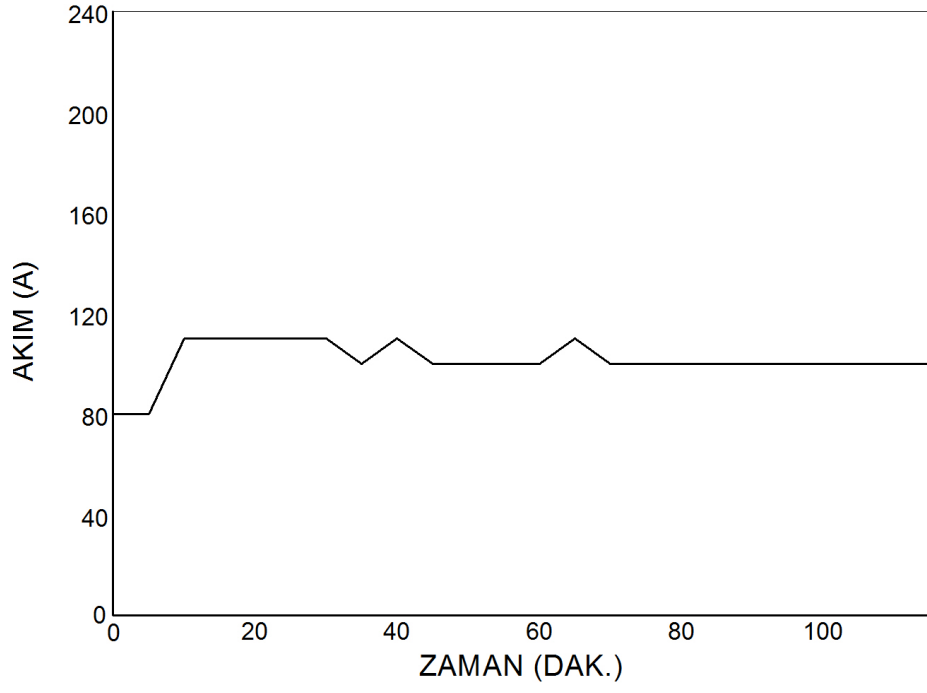
Şekil A.10 : Deney 3'e ait akım değerlerinin zamanla değişimi.



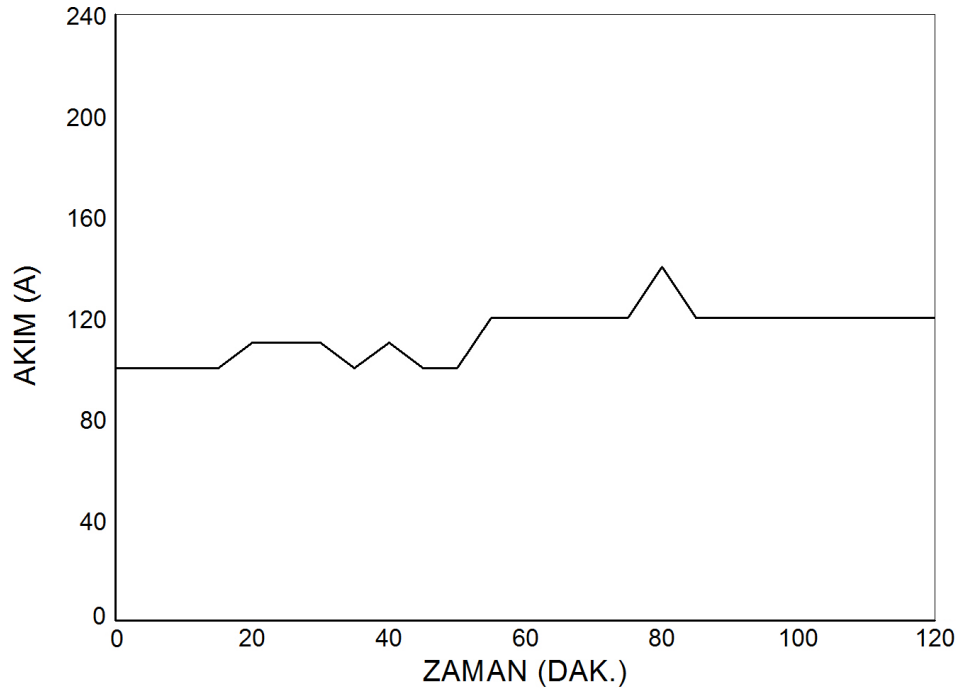
Şekil A.11 : Deney 4'e ait akım değerlerinin zamanla değişimi.



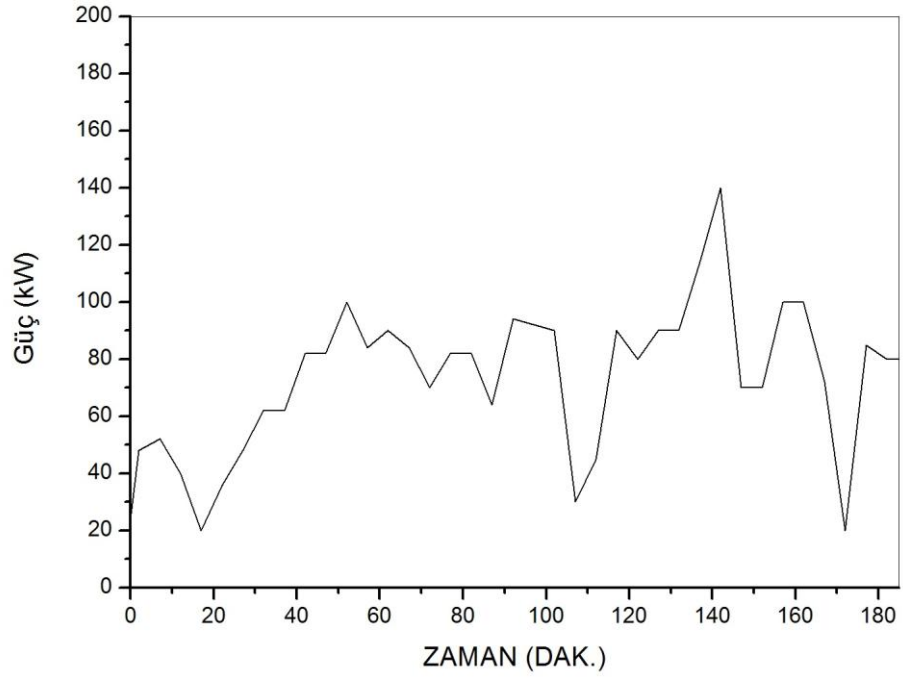
Şekil A.12 : Deney 5'e ait akım değerlerinin zamanla değişimi.



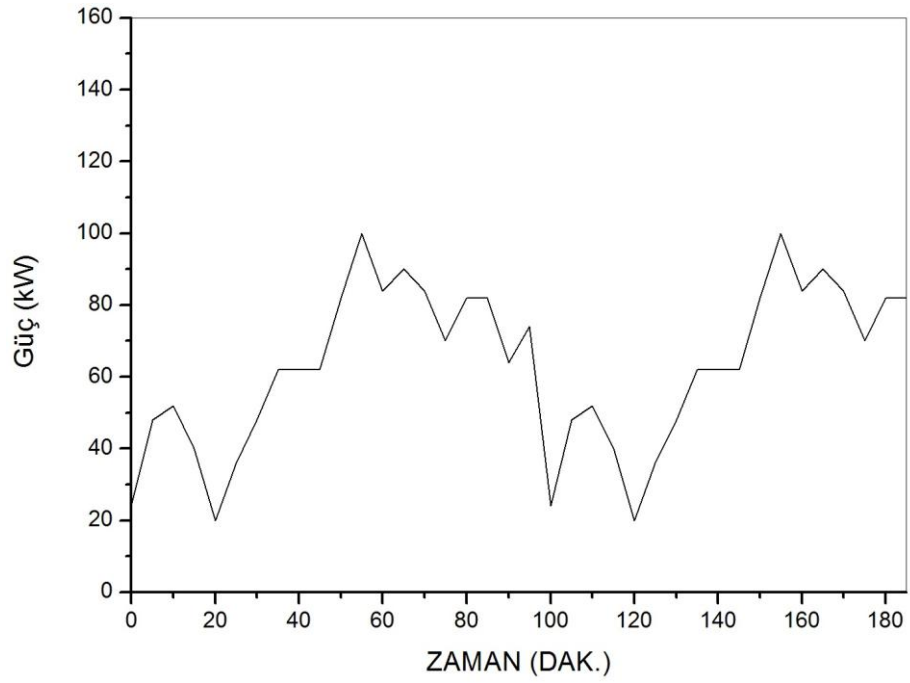
Şekil A.13 : Deney 6'ya ait akım değerlerinin zamanla değişimi.



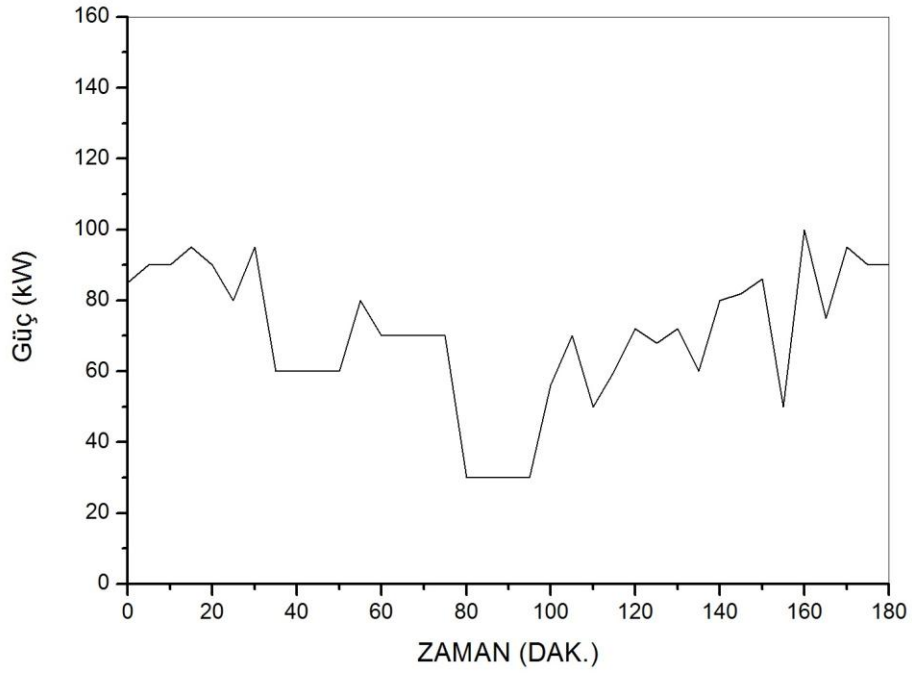
Şekil A.14 : Deney 7'ye ait akım değerlerinin zamanla değişimi.



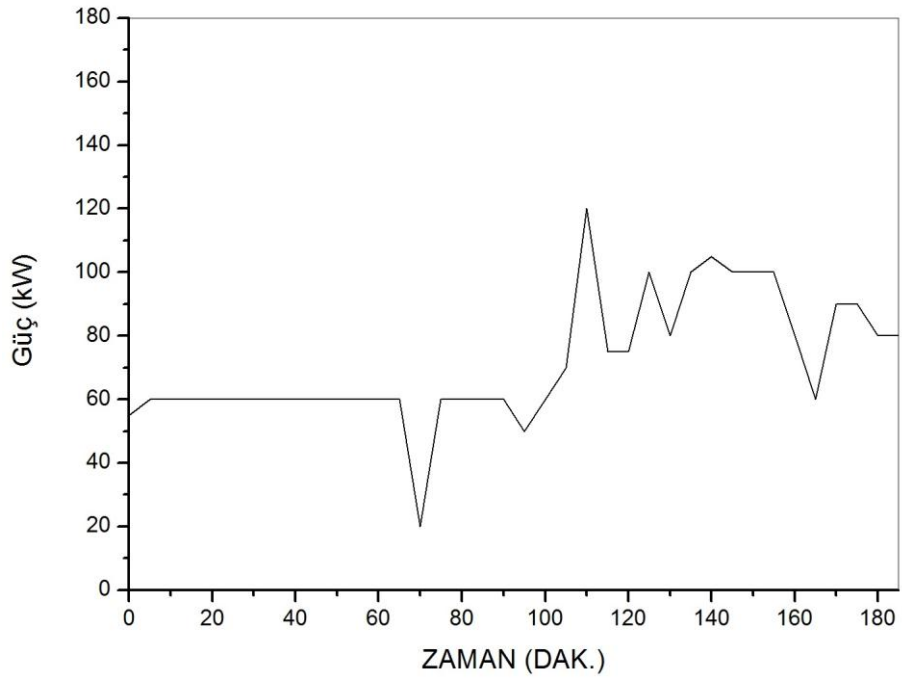
Şekil A.15 : Deney 1'e ait güç değerlerinin zamanla değişimi.



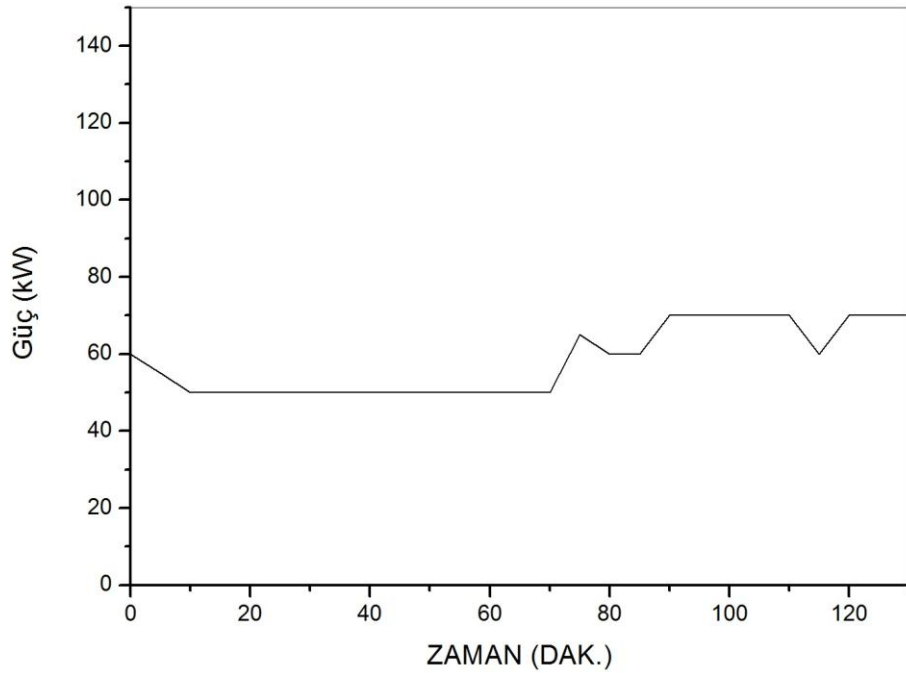
Şekil A.16 : Deney 2'ye ait güç değerlerinin zamanla değişimi.



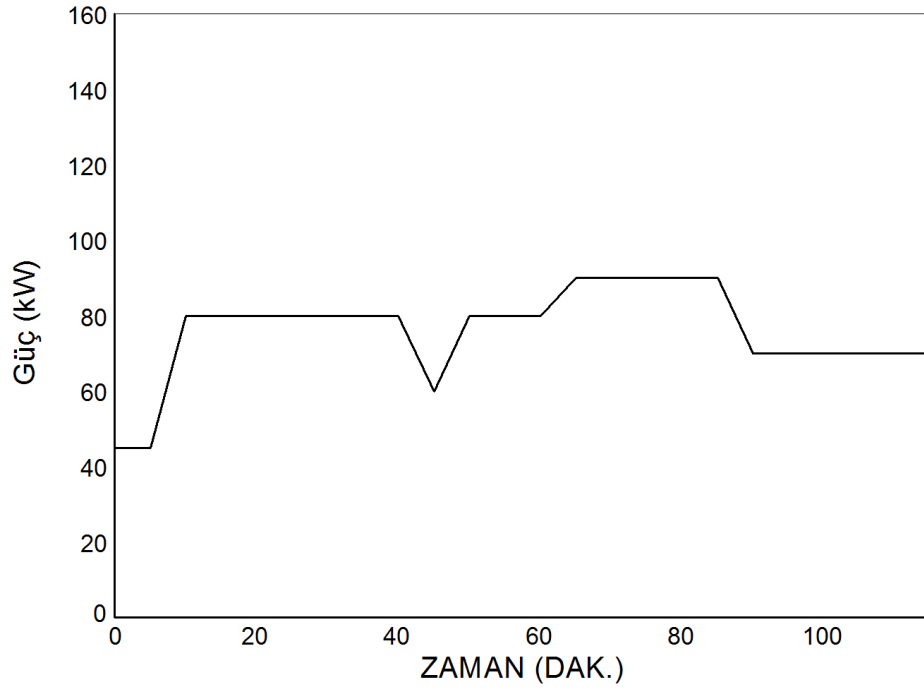
Şekil A.17 : Deney 3'e ait güç değerlerinin zamanla değişimi.



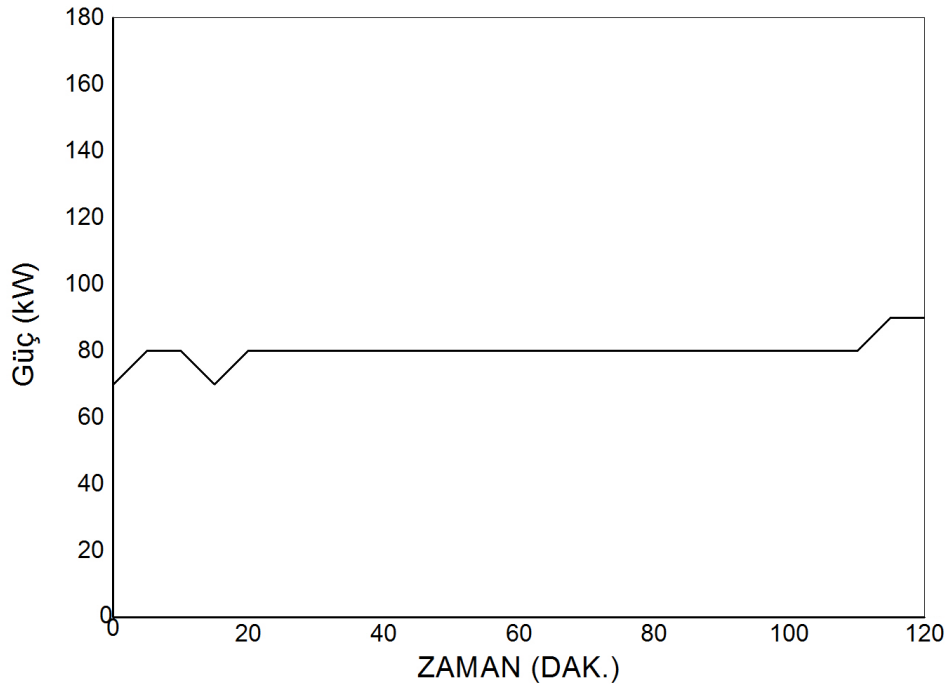
Şekil A.18 : Deney 4'e ait güç değerlerinin zamanla değişimi.



Şekil A.19 : Deney 5'e ait güç değerlerinin zamanla değişimi.



Şekil A.20 : Deney 6'ya ait güç değerlerinin zamanla değişimi.



Şekil A.21 : Deney 7'ye ait güç değerlerinin zamanla değişimi.

EK B

Çizelge B.1 : Elektrik ark fırınında ergitme deneyleri başlangıç şartları ve sonuçları.

Deney No	Odun Kömürü No	H3BO3 NiO	Sabit Karbon (Ağ.%)	Metal Ağırlığı (kg)	Metal Analizi (Ağ.%)		Verim (%)	
					B	C	Ni	B
1	1	1,11	9,87	5,4	9,13	0,07	-	-
		1,11	13,06	3,9	13,76	0,06	-	-
2	1	1,3	9,21	5,3	10,46	0,04	-	-
3	2	1,3	15,85	-	-	-	-	-
4	2	1,3	13,11	1,6	15,08	0,18	88	84
5	2	1,3	12,09	5,1	14,62	0,92	95	73
6	3	1,3	12,62	0,6	13,70	0,20	86	88
7	3	1,3	13,75	1,4	13,90	0,11	92	73

Çizelge B.2 : Elektrik ark fırınında ergitme deneyleri sonuçları.

Metal	Üretilen Nikel Borların Kimyasal Analizleri (Ağ.%)								Enerji Tüketimi (kWh)	Ergitme Süresi (Dakika)
	Ni	B	Al	S	Si	Fe	C	P		
1	90,06	9,13	0,007	0,006	0,35	0,26	0,07	0,025		
2	85,25	13,76	0,28	0,003	0,23	0,33	0,06	0,021	199,86	120
3	75,05	18,40	0,35	0,007	0,68	0,23	1,62	0,018		
4	88,89	10,46	0,017	0,017	0,35	0,20	0,04	0,017		
5	89,13	9,51	0,28	0,28	0,38	0,19	0,31	0,019	147,46	95
6	84,12	15,08	0,11	0,005	0,15	0,40	0,18	0,009		
7	82,88	14,76	0,40	0,014	0,42	0,22	1,3	0,014	213,84	90
8	82,85	14,62	0,07	0,005	0,80	0,19	0,92	0,015	120,97	70
9	85,40	13,70	Eser	0,002	Eser	0,51	0,2	0,013		
10	85,91	12,57	0,07	0,004	0,42	0,21	0,17	0,017	126	40
11	85,12	13,90	0,05	0,003	0,50	0,23	0,11	0,018		
12	84,98	13,10	0,11	0,002	0,39	0,35	0,31	0,021	171,50	40

Çizelge B.3 : Elektrik ark fırınında ergitme deneyleri başlangıç şartları.

Deney No	H ₃ BO ₃ (kg)	NiO (kg)	Odun Kömürü (kg)	Tahta Talaşı (kg)	Şarj Miktarı (kg)	Odun Kömürü No
1	22,8	20,5	7,7	9,4	60,4	1
	22,8	20,5	11,4	9,4	64,1	1
2	33,3	25,6	9,5	11,7	80,1	1
3	37,4	28,7	23,8	10,1	100	2
4	37,4	28,7	19,6	14,3	100	2
5	15,3	11,7	7,1	5,9	40	2
6	16,0	12,3	5,8	6,0	40	3
7	15,8	12,1	6,1	5,9	40	3

Çizelge B.4 : Ark fırınında ergitme deneyleri enerji, elektrot ve deney şartları.

Deney No	H ₃ BO ₃ NiO	Enerji Tük. (kWh/kg ürün)	Elektrot Tük. (gr)	Sabit Karbon (Ağ.%)	Döküm Sıcaklığı (°C)
1	1,11 1,11	11,62	904,2	11,51	1145
2	1,3	13,05	449,9	9,21	1177
3	1,3	-	370	15,85	-
4	1,3	26,40	1239,3	13,11	1182
5	1,3	23,72	469,9	12,09	1275
6	1,3	45	400	12,62	1130
7	1,3	35,66	400	13,75	1180

Çizelge B.5 : Deney sonrası eaf pota içerisinde oluşan metalin 10 cm üst bölgesinden alınan numunelerin ve odun kömürünün kimyasal analiz sonucu.

Numune	Si (Ağ.%)	Al (Ağ.%)	Fe (Ağ.%)	Ca (Ağ.%)	Mg (Ağ.%)
Odun Kömürü No 3	0,69	0,16	0,31	3,42	0,13
Deney 1	0,40	0,13	0,14	0,25	0,03
Deney 2	0,34	0,09	0,06	0,46	0,02
Deney 3	0,77	0,14	0,07	0,30	0,05
Deney 4	0,44	0,17	0,07	0,33	0,07
Deney 5	0,86	0,18	0,15	0,75	0,06
Deney 6	Eser	0,07	0,07	0,10	0,04
Deney 7	0,70	0,05	0,06	0,09	0,03

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Kerem Can Taşyürek

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 12.10.1987

Adres: Bahçelievler / İstanbul

E-Posta: kctasyurek@gmail.com

Lisans: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- K. Tasyurek, M. Alkan, O. Yucel, Development of Nickel Boron Alloys for Brazing Materials, 2013 The Minerals, Metals and Materials Society (TMS) Annual Meeting, 3-7 Mart, 2013 San Antonio, Texas, USA.