İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM ELEKTROLİZ HÜCRELERİNDE TABAN KAPLAMA MALZEMESİ ADAYI TiB_2-BN KOMPOZİTLERİNİN BİLEŞİME BAĞLI OLARAK AŞINMA DAYANIMLARININ ÖLÇÜLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Eda ERGÜN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM ELEKTROLİZ HÜCRELERİNDE TABAN KAPLAMA MALZEMESİ ADAYI TiB_2-BN KOMPOZİTLERİNİN BİLEŞİME BAĞLI OLARAK AŞINMA DAYANIMLARININ ÖLÇÜLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Eda ERGÜN
(506101207)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail DUMAN

AĞUSTOS 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101207 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Eda ERGÜN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"ALÜMİNYUM ELEKTROLİZ HÜCRELERİNDE TABAN KAPLAMA MALZEMESİ ADAYI TiB_2-BN KOMPOZİTLERİNİN BİLEŞİME BAĞLI OLARAK AŞINMA DAYANIMLARININ ÖLÇÜLMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. İsmail DUMAN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **26 Temmuz 2012**
Savunma Tarihi : **08 Ağustos 2012**

Yüzünü hep gülerek hatırladığım ERAY abime,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca tez danışmanım olmasının ötesinde çok çeşitli konularda bilgi ve tecrübesi ile bana yardımcı olan, desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. İsmail DUMAN'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Dünyaya gözlerimi açtıktan sonra eğitimimin temel taşlarını dizmeye başlayan; sevgiyi, saygıyı, adaleti, paylaşmayı, çalışma ahlak ve disiplinini bana öğreten, her türlü desteklerini benden esirgemeyip bu günlere gelmemi sağlayan canım babam Kemal ERGÜN'e ve canım annem Nazile ERGÜN'e sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Bana okuma yazmayı öğreten, kütüphaneden sırayla bütün kitapları aldıran ve okumam için teşvik eden, kişisel gelişimim için her zaman elinden gelen her şeyi yapan, benim ben olmamda çok büyük emeği olan, yüzünü her zaman gülerek hatırladığım, sevgisini her zaman derinden hissettiğim, gönül desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her akşam arayıp sesiyle neşelendiğim, bana junior diye seslenişi hep kulaklarımda olan ve daima yanımda olacak canım ağabeyim Eray ERGÜN'e sonsuz sevgilerimi sunarım.

Bana deniz aşırı ülkelerden tam desteği ile bu yaşa gelmemde annem ve babam kadar emeği olan, kimi zaman bir dost, kimi zaman bir baba gibi davranan, kızması gerektiği zamanlarda bile beni kırmaya kıyamayan, yeri geldiğinde sen başarırsın diye beni şımartan abim Koray ERGÜN'e sonsuz sevgilerimi sunarım.

Bana her zaman güvenen, maddi ve manevi destek olan, beni her şeyin iyisine layık gören, moral depolayan ve haksızlıklara karşı durmayı öğreten ablam Ebru ERGÜN'e ve enişte İbrahim BAŞARAN'a sonsuz sevgilerimi sunarım.

Beni yüksek lisans eğitimim boyunca ve hayatımın önemli dönemeçlerinde yalnız bırakmayan, umutsuzluğa düştüğüm zamanlarda varlığı ile yanımda olan, sonsuz hoşgörüsü ile 4 yıl boyunca benimle aynı yolda yürüyen ve bundan sonrada birlikte yürümeyi dilediğim yol arkadaşım Mehmet SONGÜL'e sonsuz sevgilerimi sunarım.

Uzun senelerdir benimle ben olan, arkadaştan öte, kardeşten yakın, neşe kaynağım, akıl hocam, gönül dostum, her sıkıştığımda yanımda olan dert ortağım, kelimelere sığdıramadığım ve hayatım boyunca minnettarlık duyacağım güzel insan Zeynep AKBULUT'a sonsuz sevgilerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim esnasında kazandığım , hayatımın en önemli sınavında uzak yakın demeden bana verdiği manevi destek ile minnettar olduğum, bu tez çalışmamda gece gündüz demeden desteğini esirgemeyen, sevincimi ve üzüntümü paylaşan kıymetli arkadaşım Met. Malz. Müh. Münevver KÖROĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Elde ettiğim başarı bursu ile bana yüksek lisans eğitimim boyunca ekonomik destek sağlayan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na teşekkür ve şükranlarımı iletirim.

Temmuz 2012

Eda Ergün
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. TEORİK İNCELEMELER **3**
2.1 Alüminyumun Tarihçesi 3
2.2 Alüminyumun Özellikleri 4
2.3 Alüminyum Üretimi 5
2.3.1 Kullanılan hammaddeler 5
2.3.1.1 Boksit 5
2.3.1.2 Karbon 6
2.3.1.3 Alüminyumoksit 6
2.3.1.4 Elektrolit malzemeleri 6
2.3.1.5 AlF_3 7
2.3.2 Katodun genel yapısı 7
2.3.3 Elektroliz hücre dizaynı 7
2.3.3.1 Elektroliz hücresinin çalışma şekli 10
2.4 Alüminyum Elektrolizinde Enerji Verimi 11
2.4.1 Enerji verimini olumsuz etkileyen faktörler 13
2.4.1.1 Electromagneto hidrodinamik 13
2.4.1.2 Anot efekti 15
2.5 Titanyum Diborür ve Bor Nitrür 18
2.5.1 Titanyum diborür 18
2.5.2 TiB_2'nin ıslatılabilirliği 20
2.5.3 TiB_2'nin kullanım alanları 21
2.6 Bor Nitrür 22
2.6.1 Hegzagonal bor nitrür 23
2.6.1.1 Hegzagonal bor nitrür özellikleri 25
2.6.1.2 Hegzagonal bor nitrür kullanım alanları 27
2.6.2 Kübik bor nitrür 29
2.6.2.1 Kübik bor nitrür özellikleri 30
2.6.2.2 Kübik bor nitrür kullanım alanları 30
2.6.3 Vürtzit bor nitrür 32
2.7 Kompozit Malzemeler 32
2.7.1 Kompozit malzeme türleri 33
2.7.1.1 Polimer kompozitler 33
2.7.1.2 Metal kompozitler 33
2.7.1.3 Seramik kompozitler 34

2.7.2 Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları 34
2.7.3 Kompozit malzeme tercih nedenleri 35
3. TASARIM 37
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 41
4.1 Deneyde Kullanılan Hammaddeler 41
4.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar 42
4.3 Deneyin Yapılışı 45
4.3.1 Numunelerin hazırlanması 45
4.3.2 Testlerin uygulanması 47
5. DENEYSEL SONUÇLAR 51
5.1 İşlenebilirlik Testi 51
5.2 Elektriksel İletkenlik Testi 52
5.3 Aşınma Direnci Testi 53
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER 55
KAYNAKLAR 57
ÖZGEÇMİŞ 61

KISALTMALAR

h-BN : Hegzagonal Bor Nitrür
c-BN : Kübik Bor Nitrür
w-BN : Vürtzit Bor Nitrür
A : Amper
kWh : Kilowattsaat
kg : Kilogram
g : Gram
W : Watt
J : Joule
V : Volt
CF_x : Karbonflora Gazları
MeO : Metal Oksit
R : Çap
Θ : Açı
GWP : Küresel Isınma Potansiyeli
PFC : Perflorakarbon
L : Sıvı
G : Gaz
Ω : Ohm
Å : Angström
S : Siemens
MPa : Megapascal
GPa : Gigapascal
min. : Minimum
maks. : Maksimum
dk. : Dakika
m : Metre
cm : Santimetre
mm : Milimetre
µm : Mikrometre
nm : Nanometre
YMK : Yüzey Merkezli Kübik

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Alüminyumun fiziksel ve mekanik özellikleri 5
Çizelge 2.2 : Alüminyum mineralleri ve özellikleri 6
Çizelge 2.3 : TiB_2'nin özellikleri 20
Çizelge 2.4 : TiB_2'nin termodinamik özellikleri 20
Çizelge 2.5 : h-Bor nitrür ticari kalite sınıflandırması 24
Çizelge 2.6 : Ticari bor nitrürün diğer yüksek sıcaklık malzemeleri ile kıyaslamalı özellikleri 25
Çizelge 2.7 : h-BN'nin bazı fiziksel özellikleri 26
Çizelge 2.8 : h-BN'nin bazı mekanik özellikleri 26
Çizelge 2.9 : h-BN kullanım alanları 28
Çizelge 2.10 : Hegzagonal ve kübik bor nitrür özellikleri 31
Çizelge 2.11 : TiB_2-BN ve TiB_2-BN-AlN kompozitlerinin özellikleri 36
Çizelge 4.1 : Bor nitrür tozları için üretici firmadan alınan veriler 41
Çizelge 4.2 : Titanyum diborür tozları için üretici firmadan alınan veriler. 41
Çizelge 4.3 : Numunelerin kütlece BN ve TiB_2 miktarları. 47
Çizelge 4.4 : Analiz yöntemleri ve numune boyutları. 47
Çizelge 5.1 : Grafit ve kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri. 52
Çizelge 5.2 : Grafit ve kompozitlerin özgül dirençleri. 53
Çizelge 5.3 : Numunelerin ağırlık ölçümleri ve kütlece farkları. 53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Katodun genel yapısı 7
Şekil 2.2 : Bir alüminyum elektroliz hücresini şematik yapısı 8
Şekil 2.3 : Bir hücrenin günlük alüminyum üretim kapasitesi 9
Şekil 2.4 : Enerji tüketimi 9
Şekil 2.5 : Prebake (önceden pişmiş anotlu) hücre 10
Şekil 2.6 : Söderberg (kendi kendine pişen anotlu) hücre 10
Şekil 2.7 : İki anot efekti arasında elektroliz hücresinde gerilim değişiminin seyri; a) Kıvılcımların söndürülmesi, b) Hücrenin düzeltilmesi, c) Sabit gerilim, d) Tedrici gerilim yükselmesi, e) Anot efektinin ortaya çıkmasından evvel hızlı gerilim artışı, f) Anot efekti ile ani gerilim yükselmesi 12
Şekil 2.8 : Elektroliz hücresi içinde elektrolitin sirkülasyonu 12
Şekil 2.9 : Anodik ve katodik ürünlerin yeniden birleşmesi 13
Şekil 2.10 : Elektrolit bileşenleri iletkenlik değerleri 14
Şekil 2.11 : Anot üzerinde gaz habbeleri 17
Şekil 2.12 : Gaz habbeleri 17
Şekil 2.13 : (a) Hegzagonal TiB_2 birim hücresi (b) Hegzagonal tabakalı TiB_2 yapısı 19
Şekil 2.14 : Ti-B faz diyagramı 19
Şekil 2.15 : Karbon ve TiB_2'nin ıslatma açıları 21
Şekil 2.16 : B-N faz diyagramı 23
Şekil 2.17 : (a) Hegzagonal bor nitrür yapısı (b) Grafit yapısı [44]. 24
Şekil 2.18 : h-BN tozlarının morfolojisi 24
Şekil 2.19 : Kübik bor nitrür kristal yapısı 29
Şekil 2.20 : Farklı tane boyutlarında c-BN'in morfolojisi 29
Şekil 2.21 : Çeşitli pürüzlülüklerdeki BN yüzeyleri için 1073-1173-1273K'deki sıvı Al ıslatma açıları 31
Şekil 3.1 : Fayansın önden görünüşü. 38
Şekil 3.2 : Fayansın arkadan görünüşü. 38
Şekil 3.3 : Kaplamayı katot zemine sabitleyecek vida. 39
Şekil 3.4 : Katot üzerine kaplanmış kompozit altıgen fayanslar. 39
Şekil 4.1 : Mastersizer tane boyut analizi cihazı. 42
Şekil 4.2 : U.S. Stoneware marka değirmen. 42
Şekil 4.3 : Elektromag marka etüv. 42
Şekil 4.4 : Tek yönlü soğuk pres ve ön şekillendirmede kullanılan kalıp. 43
Şekil 4.5 : Centorr Vacuum Industries marka sıcak pres. 43
Şekil 4.6 : Minitom marka hassas kesme cihazı. 44
Şekil 4.7 : EMCO marka Torna-Freze takımı. 44
Şekil 4.8 : Keithely marka Sourcemeter cihazı. 44
Şekil 4.9 : İndüksiyon ergitme ocağı. 45
Şekil 4.10 : Deneylerin akış şeması. 45
Şekil 4.11 : TiB_2 partikül boyut dağılımı. 46

Şekil 4.12 : h-BN partikül boyut dağılımı. 46
Şekil 4.13 : Yüzeyi alüminyum ile kaplanmış grafit numune. 48
Şekil 4.14 : HCl ile yüzeydeki alüminyumdan arındırma. 48
Şekil 4.15 : Yüzeyindeki alüminyumdan arındırılmış grafit numune. 49
Şekil 4.16 : Aşındırma testi deney düzeneği. 49
Şekil 5.1 : Talaşlı imalat sonrası '1' no'lu numune 51
Şekil 5.2 : Talaşlı imalat sonrası '2' no'lu numune. 51
Şekil 5.3 : Talaşlı imalat sonrası '3' no'lu numune. 52
Şekil 5.4 : Talaşlı imalat sonrası grafit. 52
Şekil 5.5 : Aşınma direnci testi sonrası numunelerin görünüşleri. 53

ALÜMİNYUM ELEKTROLİZ HÜCRELERİNDE TABAN KAPLAMA MALZEMESİ ADAYI TiB_2-BN KOMPOZİTLERİNİN BİLEŞİME BAĞLI OLARAK AŞINMA DAYANIMLARININ ÖLÇÜLMESİ

ÖZET

Alüminyum, fiziksel ve mekanik özellikleri sayesinde ön plana çıkarak özellikle otomotiv, makine ve gıda endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ergimiş tuz elektrolizi ile üretilen alüminyumun kazanılmasında çok fazla enerji harcanmaktadır. Bu enerji sarfiyatı günde ortalama 2-4 kez gerçekleşen anot efektinden ve hücre içindeki sıvı alüminyum yastığının varlığından kaynaklanmaktadır.

Enerji verimini arttırmak için sıvı alüminyum yastığı, hücre içinde birikmeden sürekli drenaj yoluyla hücreden dışarı alınmalıdır. Sıvı metal yastığı olmadığı için hücre içinde Eddy–Fuko akımından dolayı oluşan dönme hareketi engellenmiş olacaktır. Oluşan alüminyum zerrecikleri kritik yarıçapı aşarak Stokes kanununa göre en kısa yoldan (düşey yörünge) katot yüzeyindeki alüminyum gölcüğüne ulaşacaktır. Ayrıca anot-katot mesafesinin 5-7 cm'den 2,5-4 cm'ye inmesi mümkün olacaktır. Böylece elektrolit kalınlığı ve dolayısıyla direnci azalacaktır.

Ancak bu durumda karbon katot ark üflemesine, kriyolite ve sürekli akış halindeki alüminyum filminin aşındırma etkisine dayanamayacaktır. Bu yüzden katodun üzeri bu etkilere dayanabilecek bir örtü ile kaplanmalıdır. Karbonunkinden daha yüksek elektriksel iletkenliği, alüminyum tarafından daha iyi ıslatılabilirlik özelliği ve yüksek aşınma dayanımı nedeniyle favori malzeme olarak TiB_2 öne çıkmaktadır. TiB_2'nin umut verici özelliklerinin yanı sıra umut kırıcı özellikleri de var. Bunlardan en önemlileri sinterleme sıcaklığının 2400^oC'den yüksek olması ve mekanik işlenebilirliğinin (talaşlı imalat) mümkün olmamasıdır.

Seramiklerin mekanik işlemeye elverişli olmadığı bilinir. Ancak mükemmel işlenebilirliği olan ileri bir seramik söz konusu olduğunda ilk akla gelen malzeme BN'dir. TiB_2'ye eklendiği zaman ortak sinterleme sıcaklığının birkaç yüz derece aşağıya çekilebildiği bilinmektedir. Yüksek sıcaklık dayanımı hayli yüksektir, fakat elektrik iletkenliği yok denecek kadar düşüktür. Islatılabilirlik özelliği ise son derece kötüdür, sıvı metaller ve curuflar tarafından ıslatılmaz.

TiB_2-BN kompozitini katot üzerine kaplamak için TiB_2-BN'den üretilmiş altıgen fayanslar vakumlu sıcak preste basılarak, aynı malzemelerden talaşlı imalat yoluyla (pafta ile diş çekilerek) üretilen vidalar yardımıyla bağlanmalıdır. Aynı vida dişleri katot karbonundaki deliklere de kılavuz ile çekilmelidir. Fayansın geometrik şekli olarak altıgen seçilmesinin nedeni, bir alanı boşluksuz doldurabilmek için üçgen, dörtgen ya da altıgen formlarından birinin kullanılması gerektiğidir ve minimum malzemeyle maksimum alanı kaplayabilmek için altıgen tercih edilmiştir. Böylece katot üzerinde sıvı alüminyumun akabileceği daha çok derz olacaktır. Tabana vida ile sabitlenmiş her fayans üç komşu fayansı kendisi ile birlikte zemine kilitleyecektir.

Bu çalışmada, alüminyum elektrolizinde katot yüzeyini kaplamayı düşündüğümüz farklı bileşimdeki TiB_2-BN kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri, mekanik işlenebilirlikleri, aşınma dayanımları incelenmiştir ve bu kompozitler katot karbonu ile kıyaslanmıştır.

MEASURING WEAR RESISTANCE OF TiB_2-BN COMPOSITES WHICH ARE AS A CANDIDATE FOR THE BASE COATING MATERIAL IN ALUMINIUM ELECTROLYSIS CELLS

SUMMARY

Aluminium is the third most abundant element, and the most abundant metal, in the Earth's crust. It makes up about 8% by weight of the Earth's solid surface. Aluminium metal is chemically reactive that native specimens are rare and limited to extreme reducing environments. It is found combined in over 270 different minerals. Almost metallic aluminium is produced from the ore bauxite. Aluminium is remarkable for the metal's low density and for its ability to resist corrosion. Aluminium is a good thermal and electrical conductor. Corrosion resistance can be excellent due to a thin surface layer of aluminium oxide. Due to the physical and mechanic properties of aluminium, it becomes more popular in automotive, machine and food industries with its wide usage area.

There are two main processing stages for aluminium production. This stages are alumina refining and aluminium smelting. Alumina refining is Bayer process, aluminium smelting is Hall-Heroult process.

The Hall–Héroult electrolytic process was adopted over hundred years ago, and is the major industrial process for the production of aluminium. It involves dissolving alumina in molten cryolite, and electrolysing the molten salt bath to obtain pure aluminium metal. In the Hall–Héroult process alumina (Al_2O_3), is dissolved in an industrial carbon-lined vat of molten cryolite (Na_3AlF_6). AlF_3 is added into the process to reduce the melting point of the cryolite-alumina mixture. So much energy is consumed in aluminium production with molten salt electrolysis. This energy consumption is derived from electromagneto hydrodynamic forces and the anode effect which realizes 2-4 times per day.

During electrolysis, angle of the anode surface wetting by the electrolyte increases with decreasing the amount of alumina. Thus, gas bubbles on the surface increase. Gas bubbles cut the contact of between the anode and the electrolyte. Also, they block the passage of current. The resistance rises and cell voltage reaches very high levels.

When alumina is given into the cell, the alumina is not been dissolved into electrolyte and sink to the bottom the liquid metal pad. Sludge occurs and this is a common phenomenon. This leads to continued to lack of oxygen into the cell.

The aluminium ped has to be removed from the cell with constantly drainage to before it accumulated there to increase the energy efficiency. The rotary motion which occurs due to Eddy-Fuko current in the cell will be prevented as the liqiuid metal ped is not existing. The occurred liquid metal drops will exceed the critical radius and reach with most shortly way over the aluminium film on the cathode surface according to the Stokes law. Also, decreasing of the distance between anode-

cathode from 5-7 cm to 2,5-4 cm will be possible. So, the thickness of the electrolyte and the resistance will decrease.

However, in this situation, the cathode carbon can not stand to the arc blow, criyolite and the abrasion effect of the aluminium film which flows constantly. Thus, the surface of the cathode has to be covered with a coat which can resist to these effects. Because of its electrical conductivity which is higher than cathode carbon, good wettability by aluminium and high abrasion resistance, TiB_2 is highlighted as the favorite material.

Titanium diboride is known as a ceramic material with relatively high strength and durability as characterized by relatively high values of its melting point, strength to density ratio, and wear resistance. TiB_2 also has many other properties, such as high hardness, a high Young's modulus, and a high-temperature strength. It is a candidate material for cutting tools or wear-resistance applications. Titanium diboride is a metallic conductor because of the high corrosion resistance against metallic aluminum and molten cryolite. The attractive combination of hardness, thermal and electrical properties of TiB_2 based materials made them suitable for various engineering applications, such as cathode material for Hall-Heroult cell, aluminium evaporation boat, Electro Discharge Machining electrode, armour material, conductive coating and wear components. As well as its advantages, it has also drawbacks. The most important drawback of TiB_2 is that, the sintering temperature is higher than 2400 ^oC and it is not machinable. Because of strong covalent bonding, high melting point and relatively low self-diffusion coefficient, the densification of titanium diboride is needed to be carried out at relatively high sintering temperature. The sinterability of TiB_2 is limite, because of a low diffusion coefficient. The low diffusion coefficient is caused by the covalent character of the material. Therefore, TiB_2 has been densified by hot pressing. A major problem with using TiB_2 materials that have been formed by either hot pressing or pressureless sintering at high temperatures is exaggerated grain growth, which creates strong internal stresses because of anisotropy effects and severe microcracking on cooling. Internal stresses as a consequence of grain growth at higher sintering temperature triggers microcracking, resulting in degradation of mechanical properties.

It is kown that the ceramics are not convenient to machining but boron nitride is regarded as the most machinable ceramic. Boron nitride chemical formula is BN. It is a synthetic compounts consisting of boron and nitrogen element. Boron nitride is an intriguing ceramic because of its unique combination of properties such as low density, high melting point, high electrical resistivity, and good chemical stability at high temperatures. Therefore, it is generally used as a refractory material for high-purity alloy melting and crystal growth as well as radiator substrate. Being neighbors to carbon in the periodic table boron and nitrogen elements form a compount, boron nitride, which is isoelectronic with carbon and this similarity leads BN to display similar crystal forms isostructural to the polymorphous of carbon. Therefore, properties of BN are highly dependent on the crystalline modification. Boron nitride has three main polymorphous which are most extensively studied. These are; hegzagonal, wurtzite and cubic form.

h-BN: It's layer is like graphite, and theoretical density is 2.27 g/cm^3.

w-BN: Closed packed hexagonal form is fabricated under high pressures at relatively low temperatures and theoretical density is 3.48 g/cm^3.

c-BN: It is fabricated under high pressures and high temperatures and theoretical density is 3.48 g/cm^3.

At this study, h-BN is used because of the low density. This density is the lowest value of the ceramic materials. h-BN is manufactured by reaction of nitrogen with the mixture of boron oxide and carbon at 1450-1650^{0}C. The unique properties of hexagonal boron nitride can be given as follows; high temperatures stability, chemically inert against wetting by glasses, slags, molten oxides, cryolite and most molten metals including aluminium, resists against the attact of mineral acids, an electrically nonconducting material at lower temperatures and the electrical resistivity decreases at higher temperatures, a good thermal conductivty and easy machinability. When BN adds to TiB_2, the common sintering temperature can be decreased to a few hundred degrees. Its high temperature resistance is very high but electrical conductivity is very low. Also, its wettability is very bad and it can not be damped by liquid metals and slags.

This project was divided into three major tasks;

- Manufacturing of the ceramic materials,

- Designing the ceramic materials in industrial cells.

- Pilot scale testing of composition.

To coat TiB_2-BN composite on the cathode, TiB_2-BN hexagonal tiles were mould with could-press and bound with the help of screws which are produced with the same material and by machining method (screw cutting with bil stock). On the holes on cathode carbon, the same screw thread was applied. The reason of being chosen hexagonal as tile geometrical shape is that, it supplies a structure without hollow such as triangle and tetragon. So the hexagon is prefered since the maximum area can be covered with minimum material and on the cathode surface, there will be more lap joints through which liquid aluminium can flow easily. The tiles fastened on the cathode floor with screws lock their three neighbour tiles to the bottom with themselves.

The aim of the project was to develop the ceramic based materials, technology, and necessary engineering packages to retrofit existing aluminium reduction cells in order to reduce enegy consumption required for making primary aluminium. This study extends the life of aluminum electrolysis cells provide energy savings, the carbon cathode stand to the arc blow, cryolite and the abrasion effect of the aluminium film which flows constantly. Also, the electrical conductivity, machinability and wear resitance of TiB_2-BN composite will be better than cathode carbon.

At this study, the electrical conductivity, machinability and wear resitance of TiB_2-BN composite which can be coated on cathode surface in aluminium electrolysis, are analized and compared with cathode carbon.

- Machining of TiB_2-BN composite varies according to the rate of BN. As a result of the experiments seems to have increased machinability when the ratio of BN is increased.

- Electrical conductivity were decreased by increasing the ratio of BN.

- Amount of the wear on the composite is reduced by decreasing the ratio of BN.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanlar eski dönemlerden bu yana ortaya çıkan problemlerine çözüm üretirken ve yaşamlarını devam ettirirken ihtiyaçlarını karşılamak için devamlı olarak toprak ve madenlerle uğraşmıştır. İnsanlar günlük yaşamlarında karşılaştıkları problemlere çözüm üretirken farkında olmadan o zamanlardan malzeme ve metalurji biliminin temellerini atmıştır. Gün geçtikçe ortaya çıkan her çözüm ile birlikte malzeme ve metalurji biliminin ilerlemesi gerçekleşmiştir.

İnsanoğlu ilk çağlarda toprağı kullanarak seramik kaplar yapmışlardır. Bunun arkasından her geçen gün yeni bir metali keşfedip bu metallerden yeni malzemeler yaparak yaşamını geliştirme imkanı bulmuştur. Bu gelişim ile büyük bir bilgi birikimi oluşmuştur. Bunun neticesinde de yeni üretim yöntemleri ortaya çıkmıştır ve farklı yapıda malzemelere gereksinim olmuştur. Seramik, polimer ve kompozit malzemelerin üretimi ile dünya farklı yapıdaki malzemelerle tanışmıştır. Bilim adamlarının problem çözümünde hep daha iyiyi elde etme arzuları onları ileri teknoloji seramik malzemelerini bulmaya yönlendirmiştir. Metallerin borür, nitrür ve karbür formlarını üretmeye çalışan bilim adamları bazen üretmenin çözüm olmadığını bunun yanı sıra bu malzemeleri farklı alanlarda kullanmak için yüksek saflıkta üretilmesinin gerektiğini görmüşlerdir.

Son yıllardaki teknolojik gelişmeleri inceleyecek olursak; genel olarak sektör toz partikülden yola çıkarak yüksek saflıkta, yüksek katma değerli ve yaygın olarak kullanılan seramik malzemelerin üretimine doğru yönelmektedir. İyi performans, uzun ömürlü kullanım ve maliyet bakımından üstünlüğün gerektiği farklı ticari uygulamalarda ileri teknoloji seramikleri günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Borürlü, karbürlü ve nitrürlü birçok malzeme sahip oldukları yüksek sertlik, yüksek aşınma dayanımı, yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direnci, yüksek tokluk, ergimiş metallere ve camlara karşı dayanıklılık gibi özellikleri sayesinde zırh teknolojilerinde, elektronik sanayisinde, madencilikte, metalurjide, kimya sanayisinde ve uçak-uzay sanayisinde kullanım alanı bulmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; alüminyum elektrolizinde enerji tasarrufu sağlayıp hücre ömrünü uzatan, sürekli akış halindeki alüminyum filminin, kriyolitin ve ark üflemesinin aşındırmasına dayanıklı, ıslatılabilirliği ve elektriksel iletkenliği katot karbonununkinden daha iyi TiB_2-BN katot kaplama malzemesi tasarlamak, üretmek ve TiB_2-BN kompozitlerinin bileşime bağlı olarak mekanik işlenebilirliklerinin, elektriksel iletkenliklerinin ve aşınma dayanımlarının tespit edilmesidir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Alüminyumun Tarihçesi

Alüminyum; oksijen ve silisyumun ardından yer kabuğunda en çok bulunan üçüncü elementtir. Kimyasal tepkimeye girme yatkınlığından dolayı alüminyum doğada saf halde bulunmamaktadır. Oksijenle bağlanma afinitesi çok yüksek olduğu için silikat ve oksit formlarında kombine olurlar [1].

Metal orijinal adı olan alum, alumen adını Latinceden aldı. 1761'de alum olarak isimlendiren keşfedilmiş metalin oksit hali için 1787'de alumina ismi L.B.G de Moreveau tarafından önerildi. Son olarak 1808'de Sir Humphrey Davy metal için aluminyum ismini önerdi [2]. 1808'de aluminyumun bulunuşunun Sir Humphrey Davy tarafından yayınlanmasına rağmen cevherden metal eldesi için araştırmalar uzun yıllar alacaktı [1].

1821'de P.Bertheir Fransa'nın güneyinde küçük bir kasabanın dışında yüzde 52 alüminyum oksit içeren kil benzeri bir cevher keşfeder. Bu cevhere boksit adını verir. O zamanlarda bunun farkında değildi, fakat aluminyumun en sık bulunan cevherini keşfetti. 1825'te Has Cristian Oersted metalin balçığını elde etmiş ve potasyum amalgamı alüminyum klorür ile ısıtıp civayı damıtarak bir miktar alüminyum elde etmiştir [3].

1827 ve 1845 yılları arasında Frederick Wohler nihai alüminyum ürününün dehidrasyon basamağında daha iyi bir method buldu. Wohler'in aynı zamanda alüminyumun yoğunluğunu yayınladığına ve alüminyumun şimdi en iyi bilinen özelliklerinden biri olan şaşırtıcı hafifliğini gösterdiğine inanılmaktadır [3].

İlk ticari alüminyum elde etme prosesi 1854'te Henri Sainte-Claire Deville tarafından oluşturuldu [4]. Deville, Wöhler'in methodunu pahalı olan potasyumun yerine daha fazla satın alınabilir sodyum kullanarak geliştirmiştir [1]. Ayrıca, alüminyumun fiyatı başlangıçta altın ve platinden daha pahalıydı [2]. Alüminyumun büyük ölçülerde üretilmesine olanak sağlayan gelişme elektrik enerjisinin daha ucuza mal edilmesidir. 1867'de dinamonun icadı ile başlayan süreçte 1880 yılında sanayi

ölçekli dinamo geliştirilmiştir. P.L.T. Heroult 23 Nisan 1886'da Fransa'da, C.M. Hall da habersiz olarak 9 Temmuz 1886 tarihinde ABD'de kriyolitte ergimiş alümina çözeltisinin elektroliziyle saf alüminyum üretimiyle yeni bir çağı başlatmıştır.

Heroult erimiş saf kriyolitin elektroliziyle yapılan deneyler sonuç vermeyince sodyum tetrakloroalüminat ekleyerek elektrolitin ergime noktasını düşürmüş ve başarılı olmuştur. Karbon anodun oksijence sarılmasını gözlemleyerek $NaAlCl_4$'te $Al(OH)_3$'ün de bulunduğunu fark etmiş ve başarılı bir elektroliz için kriyolite Al_2O_3'ün eklenmesi gerektiğine karar vermiştir.

Hall, alüminyum elektrolizinde en doğru hammaddenin Al_2O_3 olduğunu düşünmüştür. Ancak ergime noktasının yüksekliği Al_2O_3 için uygun bir solvent bulunması gerektiğini fark etmiştir. Araştırması uygun solvent olan kriyolitin bulunmasıyla son bulmuştur.

Alüminyum üretimi 1890'da 40 ton iken 1895 yılında bu rakam 450 tona çıkmıştır. 2006'da dünyada toplam 50.4 milyon ton alüminyum üretilmiştir. Bunun 34 milyon tonu birincil alüminyum üretimi, 16.4 milyon tonu ikincil alüminyum üretimidir [5].

İlk uygulamalarda hücreler 4000 A'lik akımla çalışmış ve 1 kg Al için 42 KWh'lik enerji tüketilmiştir. Teknolojideki gelişmelerle 1893'te 1 kg Al için enerji sarfiyatı 25 kWh'e inmiştir. Bu miktar 1950'lerde 21 kWh/kg'a, 1980'de 17 kWh/kg'a , 1995'te ise 15.7 kWh/kg' e düşmüştür. Günümüzde bu değerler 500.000 A ve 13,5 kWh/kg olmuştur [6]. Teknolojik düzenlemeler ve arıtmalar dışında alüminyum elektrolizi temelde 110 sene öncekinin aynısıdır [7].

2.2 Alüminyumun Özellikleri

Dünya üzerinde en fazla bulunan 3. element olan alüminyum çok çeşitli kullanım özelliklerine sahip olduğu için sanayide geniş uygulama alanları bulmuştur [8]. Kendinden var olan özellikleri yapılan araştırmalarla daha da çeşitlilik kazanan alüminyumun başlıca avantajlarından birisi hafifliğidir [9]. Dikkat çeken diğer özellikleri; korozyon direnci, toksit (zehirli) olmayışı, işlenebilirliği, dövülebilirliği, alaşımlardaki yüksek mukavemet/ağırlık oranı, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek ısıl iletkenliği, ışığı iyi yansıtabilmesi, geri dönüşümlü olarak defalarca kullanılabilirliği, manyetik olmayışı ve birçok ticari formda kolaylıkla

ulunabilmesidir [9-10]. Çizelge 2.1' de alüminyumun fiziksel ve mekanik özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.1 : Alüminyumun fiziksel ve mekanik özellikleri [14].

Özellik	Değer
Atom Ağırlığı (g)	26,98
Ergime Noktası (^oC)	660,32
Kaynama Noktası (^oC)	2519
Yoğunluk (g/cm^3)	2,70
Elektriksel İletkenlik (m/K)	38,66
Isıl İletkenlik (W/m.K)	237
Isı Kapasitesi (J/mol.K)	24,2
Kristal Yapı	YMK

2.3 Alüminyum Üretimi

2.3.1 Kullanılan hammaddeler

2.3.1.1 Boksit

Alüminyum üretimi için en uygun cevher olan boksit, ismini 1821 yılında keşfedildiği Fransa'nın Baux kasabasından almıştır. %30-60 oranında alüminyum oksit içeren boksit, alüminyum üretiminin en önemli hammaddesidir [11]. Boksit cevheri kullanılarak dünyadaki birincil alüminyum üretimin %90'ı karşılanmaktadır. Bu yüzden alüminyum ticaretinde önemli bir yere sahiptir. Cevher, içerdiği demir miktarına göre sarı, kahverengi, kırmızı, beyaz veya gri renklerini alır [12].

Boksitli cevherini arıtmada kullanılan pek çok yöntem mevcuttur. Şu anda ticari olarak kullanılan metot ise Bayer prosesidir. 1888'de Karl Josef Bayer Almanya'da boksiti basınç altında sıcak sodyum hidroksit çözeltisi ile sindirerek sodyum alüminat olarak çözdürmüştür. Çözüldükten sonra alüminyum hidrat aşılayarak kriztalizasyonu sağlamış ve bileşik içindeki suyu kurutma fırınlarında alarak Al_2O_3'ü elde etmiştir. Günümüzde alüminyumun üç önemli minerali vardır. Bunlar; hidrargilit, böhmit ve diasporittir. Çizelge 2.2' de alüminyumun mineralleri ve özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.2 : Alüminyum mineralleri ve özellikleri [13].

	Birim	Hidrargilit	Böhmit	Diasporit
Kompozisyon		$Al(OH)_3$	AlO(OH)	AlO(OH)
Maks. Alümina Bileşimi	%	65.4	85.0	85.0
Kristal Yapısı		Monoklinik	Ortorombik	Ortorombik
Yoğunluk	gcm^{-3}	2.42	3.01	3.44
Dehidrasyon Sıcaklığı	°C	150	350	450

Hidrargilit tropikal yöreli boksit olup, böhmit ve diasporit ise akdeniz türü boksit olarak anılmaktadır [14].

2.3.1.2 Karbon

Endüstriyel alüminyum elektrolizinde, alümina tüketimi için gerekli enerjinin bir kısmı elektrikten ve diğer bir kısmı da karbon anod tüketiminden gelmektedir. Karbon ayrıca katod bloğunda da kullanılmaktadır. 1 kg alüminyum üretmek için 0,4-0,5 kg anot tüketilmektedir ve bu da büyük oranda karbon ihtiyacı olduğunu göstermektedir.

2.3.1.3 Alüminyumoksit

Alüminanın bilimsel olarak keşfedilmesi 18. yüzyıldadır ancak 1907'de yüksek alümina seramik üretimine ait alınan patentle ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır [15]. 1920'lerin sonu ile 1930'ların ilk yıllarında ticari olarak yüksek oranda üretimi ve kullanımı başlamıştır [16]. Alümina, en çok kullanılan oksit maddeleri arasında bulunmaktadır [17]. Alümina ve kimyasalları; bilimsel, teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [18]. Saflığına ve işlem sırasındaki kayıplara bağlı olmakla birlikte, 1 kg alüminyum üretmek için 1,90-1,95 kg alümina tüketilmektedir [5].

2.3.1.4 Elektrolit malzemeleri

Alüminyum elektrolizi için elektrolitin temeli kriyolit içindeki alüminyum oksit çözeltisidir. Elektrolit bileşimi; %2,5-4 Al_2O_3, %3-4 CaF_2, %0.6-5 LiF, %0,1-10 AlF_3, kalan Na_3AlF_6 [7].

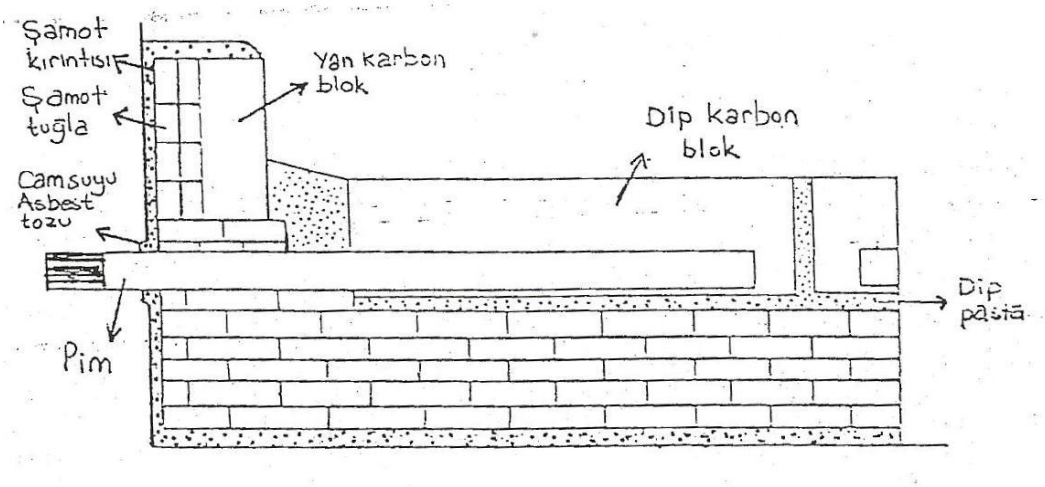
2.3.1.5 AlF_3

Elektrolitin maksimum %10'unu oluşturmaktadır. AlF_3, anot efekti sırasında CCl_4'ün dönüşümü sırasında harcanmaktadır. Diğer bir tüketim mekanizması ise alümina besleme sırasında oluşan soda reaksiyonudur. 1 kg alüminyum üretimi için 0,01-0,04 kg AlF_3 kullanılmaktadır [19].

$$3Na_2O + 4AlF_3 \rightarrow 2Na_3AlF_6 + Al_2O_3 \quad \textbf{(2.1)}$$

2.3.2 Katodun genel yapısı

Tabanı kapalı 10-12 mm'lik çelik saçlardan kaynatılmış bir kutu şeklinde yapılmıştır. Kasa tabanı şamot kırıntısından bir tabakayla kaplanarak üzerine birkaç sıra düşük yoğunlukta tuğla ve en üstünde şamot tuğla olacak şekilde tasarlanmıştır. Şekil 2.1' de katodun genel yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1 : Katodun genel yapısı [19].

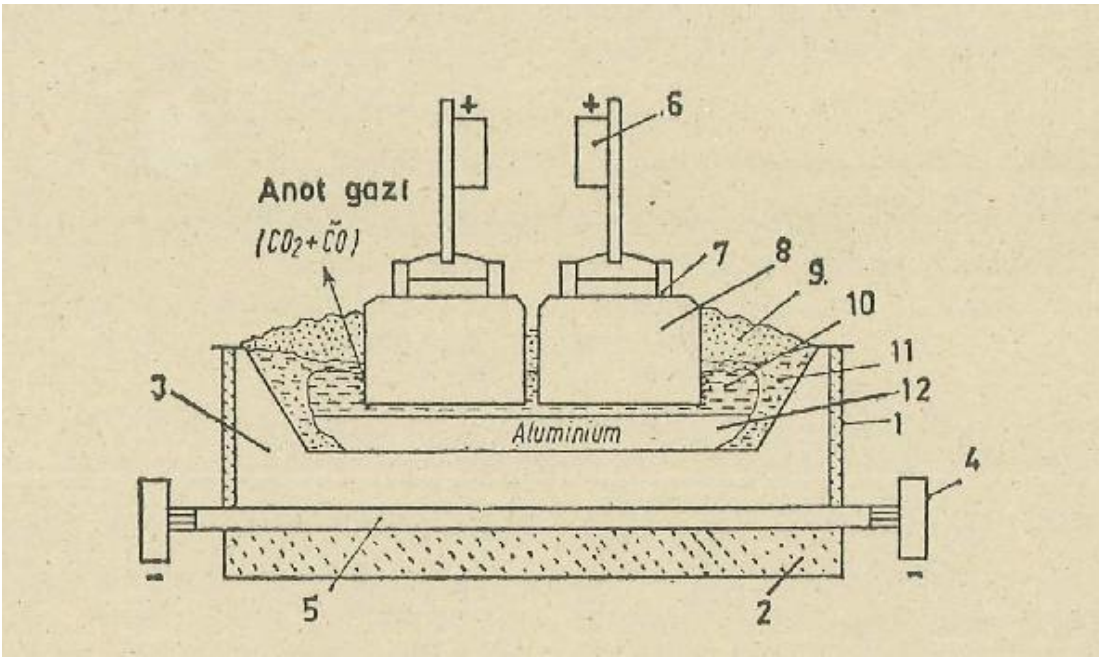
Astar için tuğla taban üzerine karbon pastadan 40-50 mm kalınlığında bir tabaka yerleştirilmiştir. Bu tabakanın üzerine de enine kesiti 400x550 mm'lik taban karbon blokları yerleştirilmiştir.

Hücre devreye saf alüminyum ile alınır. Ortamda elektrolit yoktur. Ark 30 saat boyunca sıvı alüminyum ile yapılır. Hücre düzenli ısıtılır ve ardından elektrolit konur. Elektrolit konulduktan sonra da kontrollü olarak 72 saat çalıştırılır.

2.3.3 Elektroliz hücre dizaynı

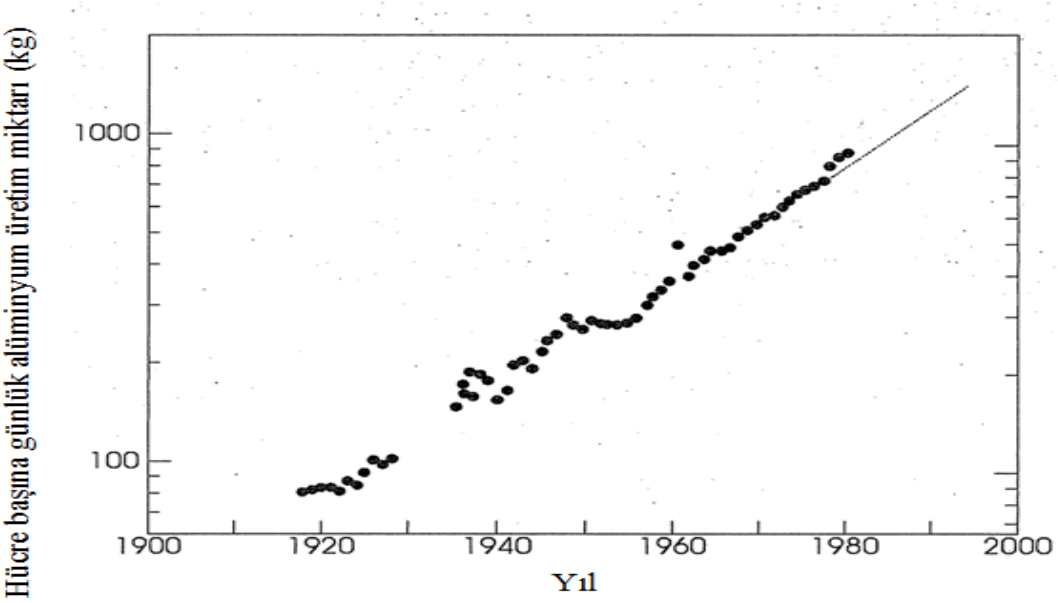
Hücreler genellikle 9-12 m uzunluğunda, 3-4 m genişliğinde ve 1-1,2 m yüksekliğindedir. Bir elektroliz hücresinin yapısı Şekil 2.2' de şematik olarak

gösterilmiştir. Hücrede katot görevi gören banyo tabanı karbon bloklardan yapılmıştır (3). Buraya alüminyum bara ile akım girişi sağlanmaktadır (4). Katot barası olarak banyo tabanında çelik kullanılmaktadır (5). Karbon bloklar aynı zamanda anot olarak da kullanılmaktadır (8). Alüminyum bara (6) ile anotlara akım iletimi yapılırken çelik saplama pimi (7) sayesinde anot ile bağlantı sağlanmaktadır. Refrakter malzeme (2) ile banyo tabanı ısı kaybını engellemek için izole edilmiştir. Çelik kasa (1) ile banyo çerçeve içine alınmıştır [20]. Normal çalışan hücrelerde katodun yan duvarında her zaman donmuş halde elektrolit (11) bulunmaktadır. Bunun nedeni metalin oksidasyondan, hücrenin refrakter malzemesinin ve katot karbonunun erozyondan korunması, ayrıca anot yüzeyinin düzgün ark oluşması için aynı yüzey alanına sahip katoda bakmasıdır. Sıvı alüminyum (12) ise hücre tabanında toplanmaktadır.

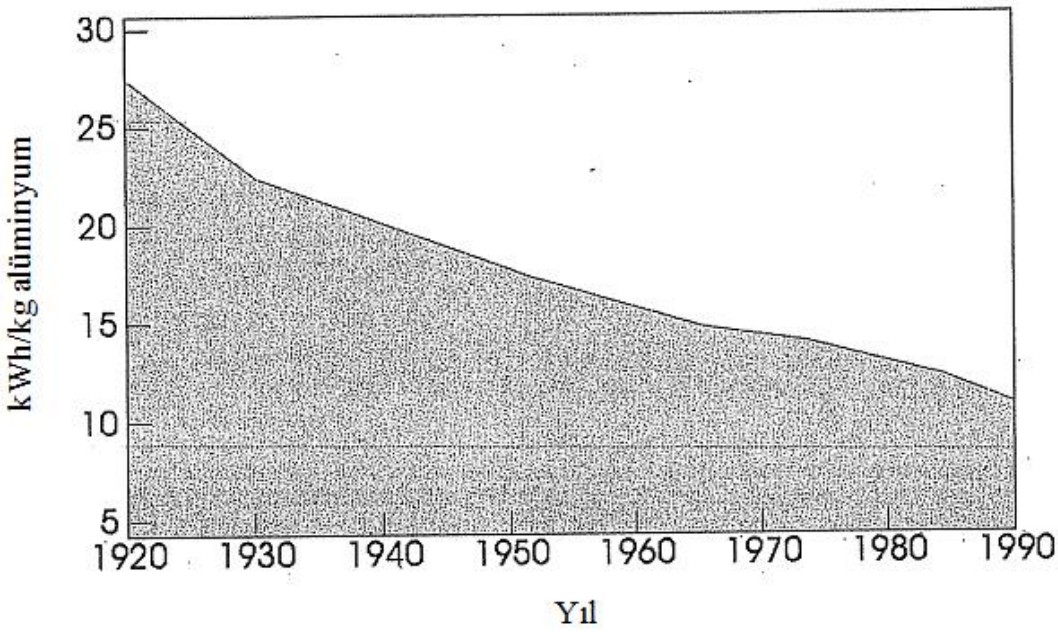


Şekil 2.2 : Bir alüminyum elektroliz hücresini şematik yapısı [20].

1920-1990 yılları arasında alüminyum endüstrisindeki gelişmeler ve yapılan araştırmalar sonucunda; hücre üretimi 90 kg Al/gün'den 1000 kg Al/gün olarak artmıştır. 1 kg Alüminyum üretimi için tüketilen enerji miktarı 25 kWh'den yaklaşık 12 kWh'ye düşmüştür [19]. Şekil 2.3' de bir hücrenin günlük alüminyum üretim kapasitesi görülmektedir. Şekil 2.4' de ise bir hücrenin yıllara göre enerji tüketim oranları görülmektedir.



Şekil 2.3 : Bir hücrenin günlük alüminyum üretim kapasitesi [19].

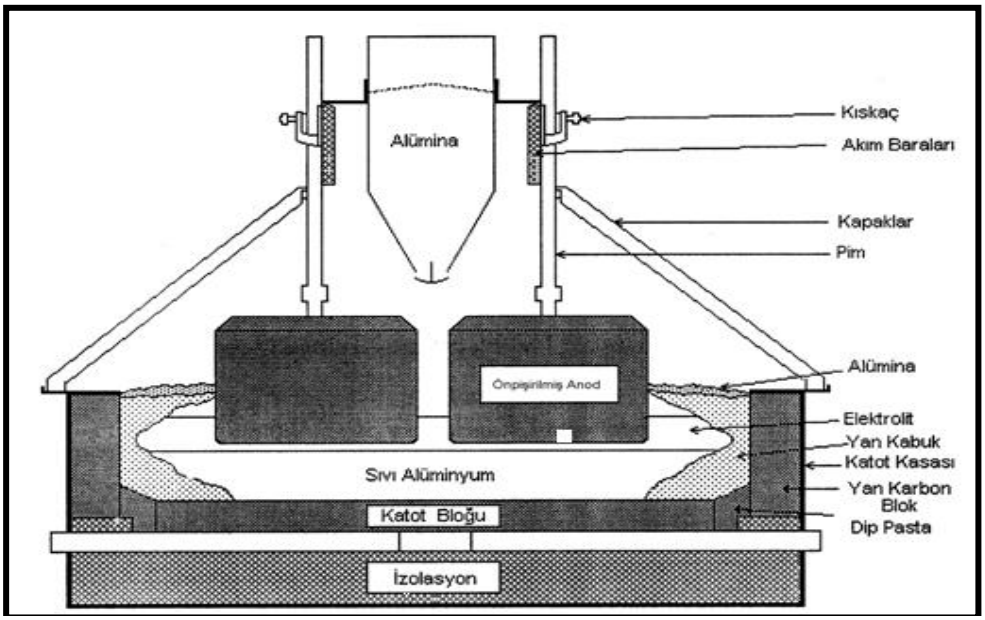


Şekil 2.4 : Enerji tüketimi [19].

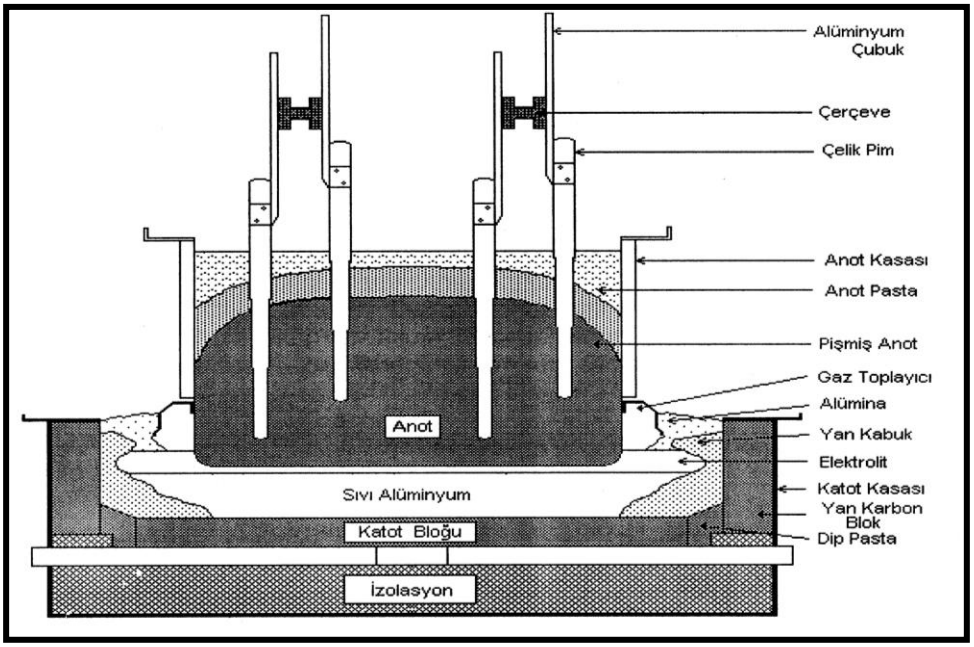
Ergimiş alüminyum tabakası 3-25 cm kalınlığında, elektrolit tabakası kalınlığı 15-30 cm ve anot katot arası mesafe de 4-8 cm'dir. Anot şekline bağlı 2 çeşit redüksiyon hücresi vardır: Prebake tipi hücre ve Söderberg tipi hücre. Söderberg anotlu hücrelerde anodun koklaşma süreci hücre üzerinde gerçekleşir ve hammadde şarjı manuel olarak yapılır. Prebake anotlu hücrelerde anodun koklaşma süreci başka bir birimde gerçekleşir ve hammadde şarjı otomatik olarak gerçekleşir.

Alüminyum, endüstriyel anlamda üretime laboratuar şartlarında üretilen prebake hücreler ile başlamıştır. 1. Dünya Savaşı sırasında Norveç'te Carl W. Söderberg

tarafından ‘Self-baking’ yani ‘Söderberg’ anotları geliştirilmiştir. Bu hücrelerin kullanımı 1940 ve 1950’lerde yükseliş göstermiştir [19]. Şekil 2.5 ve 2.6’ da sırasıyla prebake ve söderberg hücreler görülmektedir.



Şekil 2.5 : Prebake (önceden pişmiş anotlu) hücre [19].



Şekil 2.6 : Söderberg (kendi kendine pişen anotlu) hücre [19].

2.3.3.1 Elektroliz hücresinin çalışma şekli

Elektroliz işlemi 0,6-1 A/cm^2 anodik akım yoğunluğunda ve 4V civarında hücre voltajı ile gerçekleştirilir [20]. Ortalama elektrolit bileşimi; %2,5-4 Al_2O_3, %3-4 CaF_2, %0,6-5 LiF, %0,1-10 AlF_3 ve kalan kısım Na_3AlF_6 (kriyolit)’dır [14].

Elektrolit bileşimi NaF/AlF_3 (kriyolit oranı) ile kontrol edilir. Bu oran 2,65-2,80 arasında tutulur. Bu oranda alümiyum kayıpları çok azdır. Elektrolit sıcaklığı ise 950-970 ^oC arasındadır [20]. Ancak mevcut sıcaklıkta AlF_3'ün uçarak baca gazlarına karışması ve karbon köpüğüne karışması oranı zamanla yükseltir. Bu sebeple gerektiğinde hücre yan duvarlarına yakın açıklıktan elektrolit yüzeyine AlF_3 ilavesi yapılır. Ayrıca elektrolite %3-4 oranında CaF_2 ilave edilir. Bunun nedeni viskoziteyi arttırarak elektrolitte alüminyum çözünmesini azaltmaktır. Ancak elektrolitin elektrik iletkenliğini düşürmektedir [7]. Bunların yanı sıra elektrolite ilave edilen LiF iletkenliğin artmasında ve yoğunluğun düşmesinde etkilidir [20].

Ergime sıcaklığında elektrolitin yoğunluğu 2.1 g/cm^3 kadardır. Banyodan akım geçmeye başlamasıyla alüminyum oksit parçalanır. Sıvı halde elde edilen metalik alüminyumun yoğunluğu 2,3 g/cm^3 olduğundan elektrolitten daha ağırdır ve banyonun tabanında toplanarak aynı zamanda katot görevi yapar. Banyo tabanında toplanan sıvı metal bir boru vasıtasıyla emilerek alınır ve dökümhaneye gönderilir [20].

2.4 Alüminyum Elektrolizinde Enerji Verimi

Elektroliz esnasında alümina miktarının azalması ile anot yüzeyinin elektrolit tarafından ıslatılma açısı yükselmektedir. Böylelikle iyi ıslatılamayan anot yüzeyinde gaz kabarcıkları çoğalır ve elektrolit ile anot yüzeyi arasındaki temas kesip akımın geçişini engeller. Direnç yükselir ve hücre gerilimi çok yüksek değerlere ulaşır.

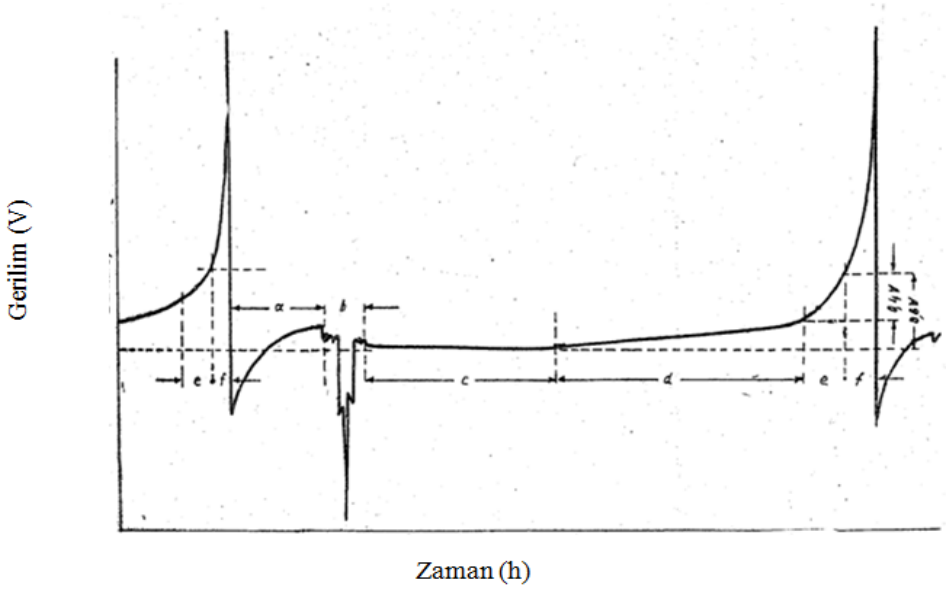
Hücreye şarj edilen alüminanın üretimden dolayı zamanla %8'lerden %2'lere eksilmesinin sonucunda hücrede oksijen yetersizliği ortaya çıkar. Karbon elektrot oksijen yetersizliğinden ötürü daha pozitif olan flor iyonları ile reaksiyona girerek CF_x gazlarını oluşturur (2.2 ve 2.3).

$$4/3Na_3AlF_6 + C \rightarrow 4/3Al + 4NaF + CF_4 \quad E_o(1000°C)=2,5V \quad \textbf{(2.2)}$$

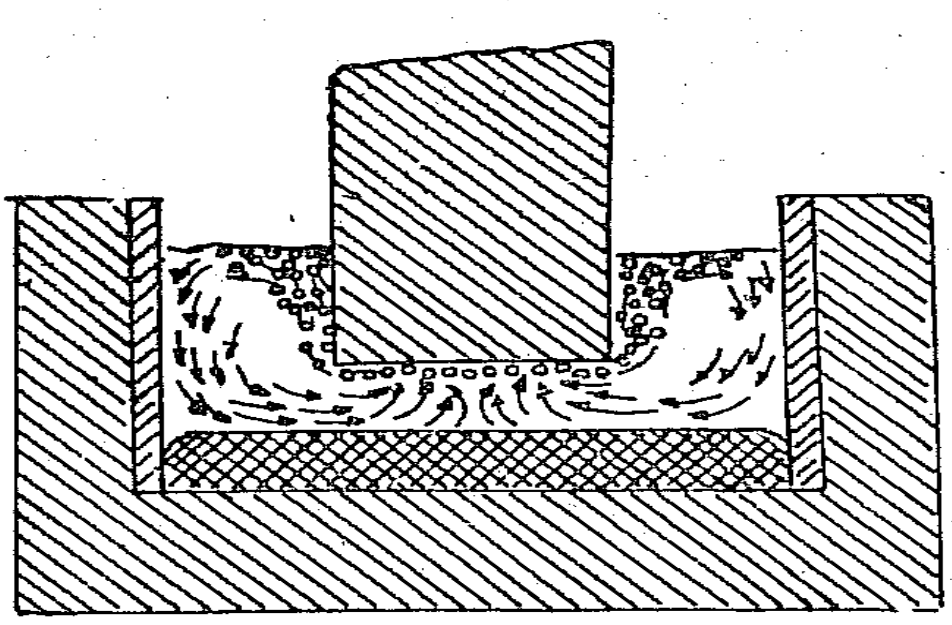
$$2Na_3AlF_6 + 2C \rightarrow 2Al + 6NaF + C_2F_6 \quad E_o(1000°C) =2,69V \quad \textbf{(2.3)}$$

Ayrıca normal hücrelerde hücre içine alümina verildiğinde, bunun sıvı elektrolit içinde çözünmeyip sıvı metal yastığının dibine çökmesi ve sludge (çamur) oluşturması sıkça rastlanan bir olgudur. Bu da hücrenin oksijen eksikliğinin devam etmesine ve alümina beslendikçe "sludge" ın artmasına yol açar.

Oluşan gazlar anot yüzeyine tutunarak yüzeyi kaplamaya başlar. Birleşen gaz habbeleri jelimsi bir yapı oluşturarak anot yüzeyini sarar ve anot elektrolit tarafından ıslatılamaz. Bunun sonucunda akım yoğunluğu artarak polarizasyon eğrisi sonsuza gider. Şekil 2.7' de elektroliz hücresindeki gerilim değişimi görülmektedir. Şekil 2.8' de ise bir elektroliz hücresi içinde elektrolitin sirkülasyonu görülmektedir.



Şekil 2.7 : İki anot efekti arasında elektroliz hücresinde gerilim değişiminin seyri; a) Kıvılcımların söndürülmesi, b) Hücrenin düzeltilmesi, c) Sabit gerilim, d) Tedrici gerilim yükselmesi, e) Anot efektinin ortaya çıkmasından evvel hızlı gerilim artışı, f) Anot efekti ile ani gerilim yükselmesi [19].



Şekil 2.8 : Elektroliz hücresi içinde elektrolitin sirkülasyonu [19].

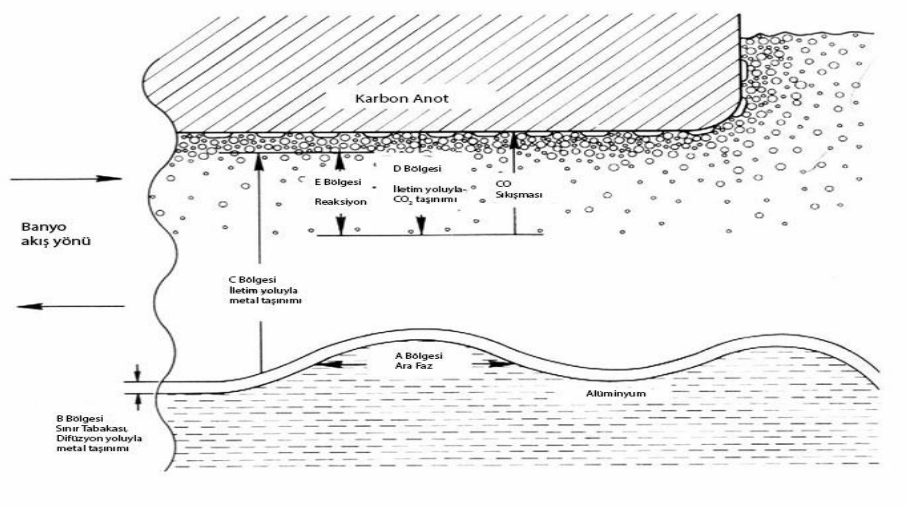
2.4.1 Enerji verimini olumsuz etkileyen faktörler

2.4.1.1 Electromagneto hidrodinamik

Enerji verimini olumsuz etkileyen faktörlerin başında hücre içindeki indüksiyon savrulması gelir. 4,5-5 V gerilim altında her hücreden 100000-200000 A şiddetinde akım geçerken, iletken ve indüktivitesi çok yüksek olan sıvı alüminyum, Eddy-Fuko akımları altında şiddetle savrulur. Bu savrulma yatay bir hareket olup hücre 'canlı' olduğu sürece kesiksiz sürer. Tüm indüksiyon ocaklarında olduğu görülen bu olay sadece metalik iletken akışkanları ilgilendirir. Örneğin, kriyolit ve alüminadan oluşan sıvı elektrolitin indüktivitesi olmadığından elektrolit savrulmaz. Karbon anot ile sıvı alüminyum yüzeyi arasındaki 4,5-7 cm'lik açıklık (interpolar gap) efektif elektrolit kalınlığıdır. Bu elektrolit katmanı, kendi altındaki sıvı alüminyum yastığı tarafından birlikte dönmeğe zorlanır. Özellikle Söderberg hücrelerinde alümina takviyesi yan yüzeylerden, sınırlı bir alandan ve büyük miktarlarda yapıldığı için hücre dibinde çözünmemiş alümina topakları (sludge) bulunur. Yatay savrulan sıvı alüminyum yastığı (aluminium pad) ve onun üzerindeki elektrolit, bu topakların üzerinden geçerken düşey yönde yukarıya doğru savrulduğundan etkili bir dalgalanma hareketi ortaya çıkar. Elektrolit bir dalga tepesi oluşturduğunda anoda çok yaklaşır ve yeni oluşmakta olan sayısız alüminyum çekirdeği,

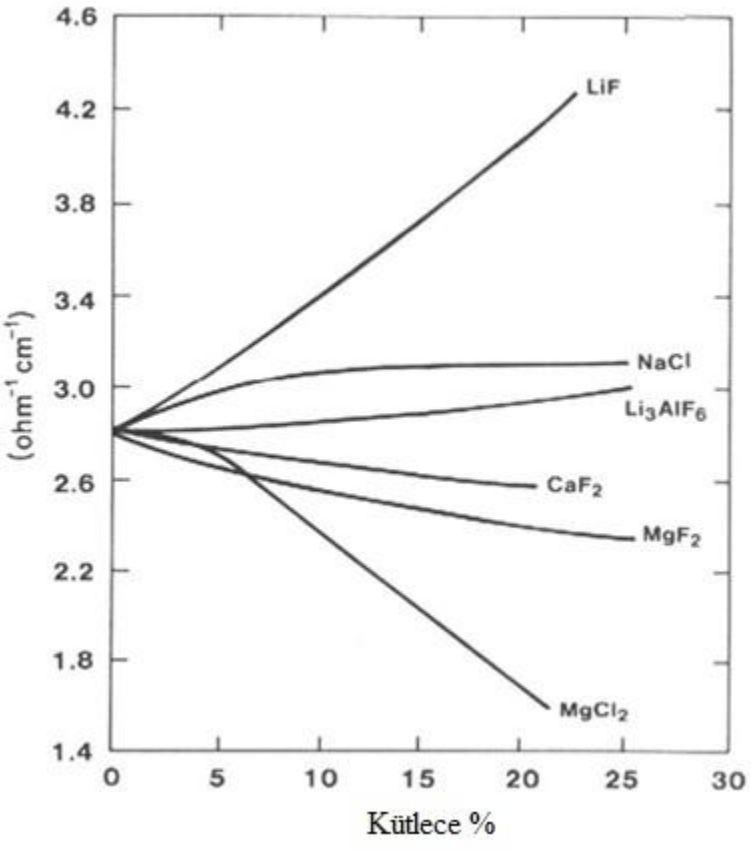
$$2Al + 3CO = Al_2O_3 + 3CO \qquad \textbf{(2.4)}$$

reaksiyonu uyarınca reoksidasyona uğrar. Şekil 2.9'da dalga hareketi ayrıntılı bir biçimde görülmektedir.



Şekil 2.9 : Anodik ve katodik ürünlerin yeniden birleşmesi [14].

Sıvı alüminyum yastığının indüktif savrulması, dibinde sludge bulunmayan önceden pişirlmiş (prebake) anotlu hücrelerde de enerji verimini çok etkili bir şekilde düşürür. Literatüre ve işletme verilerine göre sıvı elektrolit içinde sıvı alüminyumun %0,2 ila %0,4 arasında çözünürlüğü vardır. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi elektrolit bileşenleri arasında LiF, NaF ve AlF_3 iletkenlik arttırıcı ve yoğunluk düşürücü olarak kullanılırlar. Ancak, özellikle LiF difüziviteyi de arttırdığından çözünen alüminyum miktarıda yükselir. Bu çözünürlük, elbette sıvı alüminyum yastığını değil elektrolit içinde oluşmakta olan sıvı alüminyum nüvelerini ilgilendirir. Elektroliz esnasında AlF_4^- iyonlarından redüklenen alüminyum çekirdekçikleri, elektrolit katmanının özellikle katoda yakın ikinci yarısında yoğunlaşır. Sayısız alüminyum çekirdeği kritik yarıçapı aşmağa çalışırken yatay savrulma çekirdeği alıp alüminyum yastığına giden düşey yörüngeden bir yatay atış yörüngesine girmeye zorlar. Yastığa ulaşma yolu ve süresi uzadıkça elektrolit difüzivitesi nedeniyle pek çok çekirdek, kritik yarıçapı aşamadan geri çözünür.



Şekil 2.10 : Elektrolit bileşenleri iletkenlik değerleri [14].

Görülüyor ki gerek reoksidasyon gerekse geri çözünme nedeniyle alüminyum zerreciklerinin geri kaybolması, alüminyum elektrolizinin akım verimini değil ama

enerji verimini %30'lara varan ölçüde düşürmektedir. Enerji verimini yükseltme yönünde alınacak önlemlerin başında indüktif akımların etkisinin ortadan kaldırılması gelmektedir. Bunu sağlamak için en pratik yol ise sıvı alüminyum yastığından kurtulmaktır. Ancak sıvı alüminyum yastığından kurtulduğumuzda karbon katot ark üflemesine, kriyolite ve sürekli akış halindeki alüminyum filminin aşındırma etkisine dayanmayacaktır. Bütün bu olumsuz etkileri ortadan kaldırmak için karbon katot üzerine kaplama yapılması bir çözüm olacaktır.

2.4.1.2 Anot efekti

Anot efektinin oluşması dış etkenlerle kendini göstermektedir. Normal çalışan hücrede elektroliz sırasında sadece küçük gerilim yükselmeleri izlenirken belirli zaman aralıkları ile hücre gerilimi birdenbire 4,2-4,5 V dan 60 V' a kadar çıkar. Aynı anda akım yoğunluğu düşer. Akım yoğunluğunun azalması ile birlikte anot yüzeyinde kıvılcım boşalmaları görülmektedir. Bu olaylarla beraber gaz kabarcıkları tarafından anot yüzeyi kaplanır ve elektrolit tarafından yüzey gerektiği gibi ıslatılamaz. Anot efektinin asıl sebebi alümina miktarının düşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durumun normale dönebilmesi için eklenen alümina miktarının elektrolit içinde çözünmesinin hızlı bir şekilde sağlanması gerekmektedir.

Anot efekti bize hücrenin çalışmasını kontrol etmemizi sağlar ve ısı aktarımının düzenler. Negatif etken olarak da;

- Elektroliz işleminin işleyişini bozmaktadır,
- Elektrik enerjisi ihtiyacı artmaktadır,
- Madde sarfiyatı artmaktadır,
- DA jeneratörlerinin çalışma sistemi bozulmaktadır.

Bu sebeplerden ötürü anot efektinin oluşma sıklığının en aza indirilmesi gerekmektedir.

Anot efektinin oluşması ihtimali anot akım yoğunluğunun artması ile artmakta buna karşılık olarak kritik akım yoğunluğunun artması ile azalmaktadır. Kritik akım yoğunluğu; eriyiğinin bileşimine, sıcaklığa ve anot malzemesine bağlıdır.

Ergimiş tuz içindeki oksijen iyonlarının varlığı kritik akım yoğunluğunu arttırmaktadır. Bu da alümina miktarı ile sağlanmaktadır. Kriyolit içerisine katılan

diğer MeO' lar da kritik akım yoğunluğunu arttırmaktadırlar (CaO, MgO, SiO_2, BaO).

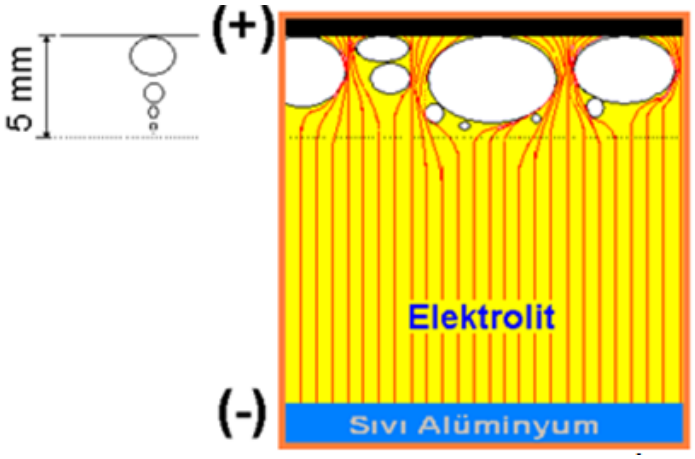
Anot malzemesi olarak kullanılan çeşitli kömür türlerinin kritik akım yoğunluğuna olan etkisi çok düşük olarak deneyler sonucunda belirlenmiştir. Diğer yandan metaller, oksitler ve ferritlerin anot malzemesi olarak kullanılmasında ise kritik akım yoğunluğu (karbona göre) geçilmesine rağmen anot efekti görülmemiştir. Ancak bu malzemelerin sıcaklık etkisi ve kimyasal reaksiyonlar ile tahrip olduğu görülmüştür.

Alüminanın yüzey aktif olması ve kriyolitin anot yüzeyindeki gerilimini düşürmesinden ötürü anot yüzeyi kriyolit-alümina eriyikleri tarafından iyi bir şekilde ıslatılabilir. Bunun sonucu olarak normal şartlarda elektroliz, oldukça yüksek akım yoğunluklarında (0,8-1,0 A/cm^2) ve %90-95 CO_2, %5-10 CO gaz bileşiminde yürütülebilmektedir. Elektroliz esnasında alümina miktarının azalması ile birlikte anot yüzeyinin elektrolit tarafından ıslatılma açısı artmaktadır. Bunun neticesinde iyi ıslatılamayan anot yüzeyinde gaz kabarcıkları çoğalırlar ve elektrolitle anot yüzeyi arasında ki temas yüzeyi azalır. Gaz habbeleri arasında kalan bölgelerde yüksek akım yoğunluklarına çıkılır ve oksijen limit akım yoğunluğuna ulaşılır. Şekil 2.11' de anot üzerinde oluşan gaz habbeleri görülmektedir. Şekil 2.12' da ise gaz habbelerinin açısal değişimi görülmektedir. Bütün bu olaylar çerçevesinde direnç yükselir ve hücre gerilimi çok yüksek değerlere ulaşır. 10-15 kat civarında artan gerilimden kaynaklanan enerji yüklemesi nedeniyle sıcaklık hızla yükselir, akım verimini düşer ve kıvılcım boşalmaları meydana gelir.

- Normal elektrolizde (Prebake anot) gaz bileşimi : %90-95 CO_2, %5-10 CO
- Anot Efekti sırasında : CO_2 gazı %20 seviyesine düşer, CO gazı %65, CF_4 gazı %13, C_2F_6 gazı %2 seviyesine ulaşır.

Gaz kabarcığının boyutu ve akışı;

- Hücre akımıyla,
- Banyo ile anod arasındaki temas açısıyla,
- Hareket eden sıvının sürükleme kuvvetiyle,
- Banyonun yüzey gerilimiyle,
- Anod boyutuyla ve eğimiyle kontrol edilir.



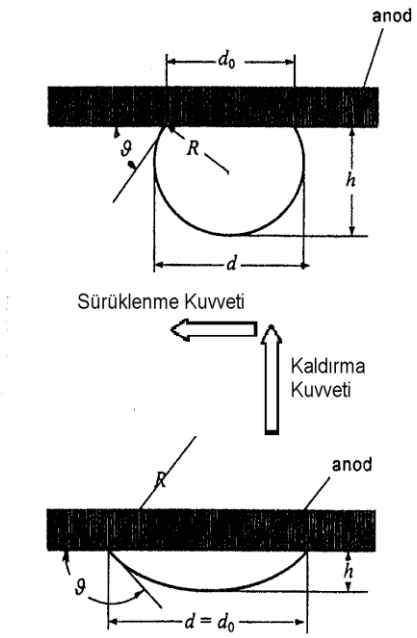
Şekil 2.11 : Anot üzerinde gaz habbeleri [14].

Tipik bir endüstriyel hücrede;

- Gaz oluşum hızı 0,2 cm^3/cm^2s
- Ara yüzey katman derinliği yaklaşık 0,5 cm

Yüzeyin %20'si gazla kaplandığında anod efekti oluşmaması için;

- Habbecik yerleşim zamanı t<2 saniye
- Anod alt yüzeyindeki gaz sürüklenme hızı $2 \geq V > 0{,}5$ m/s [14].



Şekil 2.12 : Gaz habbeleri [14].

Bir hücrede günde 2-4 anot efekti oluşmaktadır. Ortalama 3,5 dakika süren anot efektinde 30 V potansiyel farkında 367,5 kWh enerji çekişi olmaktadır. Günlük 680

kg üretim yapılan hücrenin fazladan enerji çekişi ton başına 540,4 kWh olmaktadır. Yıllık üretim miktarı 60.000 ton olan bir işletmedeki anot efektinden gelen ek maliyet; elektriğin 1 kWh'i 8 centten hesaplanırsa 2.593.920 USD'dir.

1 kg CF_4 gazının GWP değeri (Küresel Isınma Potansiyeli) CO_2 gazının 6900 katıdır. 1 kg C_2F_6 gazının GWP değeri CO_2 gazının 9200 katıdır. Yüksek anodik potansiyel etkisi altında anot yüzeyinde oluşan perflorokarbon (PFC) gazlarının tümü CO_2'den çok daha tehlikeli sera gazlarıdır ve bunların atmosferde barınma ömürleri 10^4-10^6 yıl arasında değişir. Sanayileşmiş ülkelerde, CO_2 emisyonunun tonu başına ödenen çevre tazminatı 7-40 $'dır. Anot efekti esnasında oluşan CF_4 ve C_2F_6 miktarları CO_2 olarak hesaplandığında 669.000 ton emisyon bulunur. Bu yüzden fabrikanın ödemesi gereken yıllık çevre tazminatı (23,5 $/ton CO_2 baz alındığında) 25.067.000 USD'dir. Bu durumda günde her biri 3,5 dakika süren 3,5 Anot efektinin işletmeye yıllık maliyeti;

$$2.593.920\ \$ + 25.067.000\ \$ = 27.660.920\ \$/yıl$$

(enerji) + (çevre) = (toplam)

Son 20 yıl içinde alüminyum elektrolizinin iyileştirilmesine yönelik araştırma ve teknik geliştirmelerin hemen hemen tümü anot efektini azaltmaya veya tümüyle ortadan kaldırmaya yönelik olup, CO_2 cezasından kurtulmayı amaçlamıştır. Oysa, anot efekti tümüyle ortadan kaldırılsa bile enerji kayıplarındaki azalma ise %8-10'u geçmez [14].

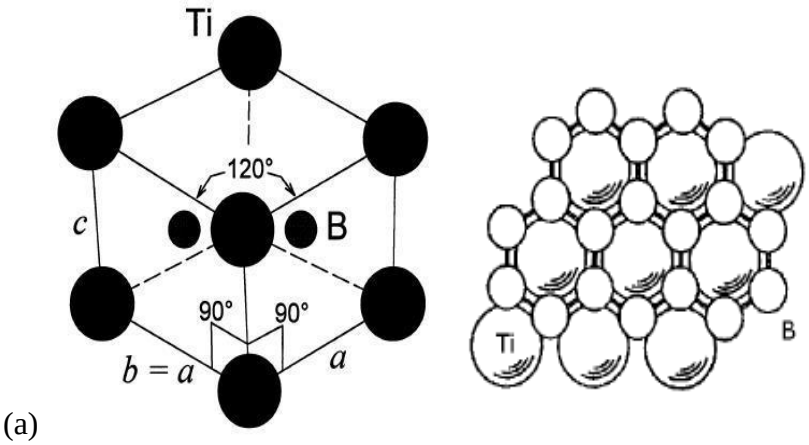
2.5 Titanyum Diborür ve Bor Nitrür

2.5.1 Titanyum diborür

Titanyum diborür, yüksek dayanımlı ve mukavemetli seramik malzeme olarak bilinir [21]. Şekil 2.13' da h-TiB_2 birim hücresi görülmektedir. TiB_2 yapısı Ti-Ti, Ti-B ve B-B bağlarından oluşur. Atomlar arasında kuvvetli kovalent bağlar vardır, bu da yüksek ergime noktası ve yüksek sertlik anlamına gelir [22]. Genel olarak yüksek ergime noktası, yüksek aşınma dayanımı, çok yüksek Young's modülü, yoğunluk oranı gücü ve yüksek sertliği ile karakterize edilir [23-24].

Geçiş metal diborürler arasında en yüksek mikrosertliğe sahiptirler. Bunun yanı sıra titanyum diborür erimiş kriyolite ve metalik alüminyuma karşı yüksek korozyon

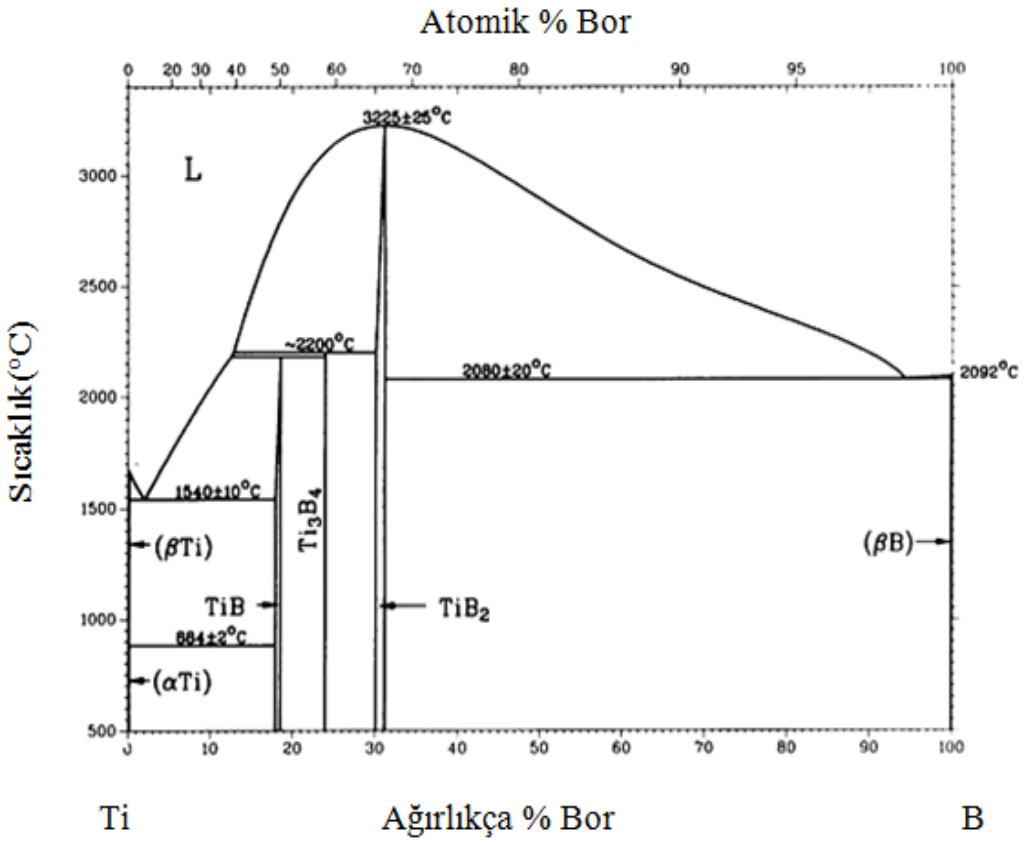
direnci ile metalik bir iletkendir [27]. Erozyon direnci çok yüksektir. Genel olarak, borürler arasında, TiB_2 en iyi elektrik iletkenkenliğe sahiptir. Termal iletkenliği çok iyidir. Kimyasal kararlılığı yüksek, ama HCl'de az miktarda çözünür.



(a) (b)

Şekil 2.13 : (a) Hegzagonal TiB_2 birim hücresi (b) Hegzagonal tabakalı TiB_2 yapısı [21,25].

Çizelge 2.3' te TiB_2'nin özellikleri verilmektedir. Ağırlıkça % 31.1 B içerir [28]. Şekil 2.14' de Ti-B faz diyagramı, Çizelge 2.4' te ise TiB_2' nin termodinamik özellikleri görülmektedir.



Şekil 2.14 : Ti-B faz diyagramı [26].

Çizelge 2.3 : TiB_2'nin özellikleri [29].

Mol Ağırlığı (g/mol)		69,54
Renk		Gri
Teorik Yoğunluk ($kg/m^3.10^{-3}$)		4,52
Ergime Sıcaklığı (^oC)		2920
Kristal Yapısı		Hegzagonal
Latis parametreleri	a (nm)	0,3030
	b (nm)	-
	c (nm)	0,3230
Termal Genleşme Katsayısı α ($10^{-6}/K$)	300-1300 K	4,6
	1300-2300 K	5,2
Termal İletkenlik Katsayısı κ (W/m.K)	300-1300 K	24,0
	1300-2300 K	26,3
Mikro sertlik (1N) (GPa)		25,5
Young Modülü, E (GPa)		541
Poisson Oranı, υ		0,09 - 0,11
Eğme Mukavemeti, $\sigma_{eğme}$ (MPa)		450 ± 70
Basma Mukavemeti, σ_{basma} (MPa)		1350
Çekme Mukavemeti, $\sigma_ç$ (MPa)		127
Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$)		6,4 ± 0,4
Elektriksel Direnç, $\rho \times 10^8$ (Ω.m)		9
Elektriksel İletkenlik S/cm		10^5

Çizelge 2.4 : TiB_2'nin termodinamik özellikleri [30].

$\triangle H^o_{298}$ (kJ/mol)		-279,5	
$\triangle G^o_{298}$ (kJ/mol)		-275,3	
S^o_{298} (J/mol.K)		28,5	
$\triangle H^o_{ergime}$ (kJ/mol)		100.4	
C_p[1]	298-3193 K	A	59,463
		B	18,807
		C	-15,071
		D	0
	3193-3500 K	A	125,52
		B	0
		C	0
		D	0

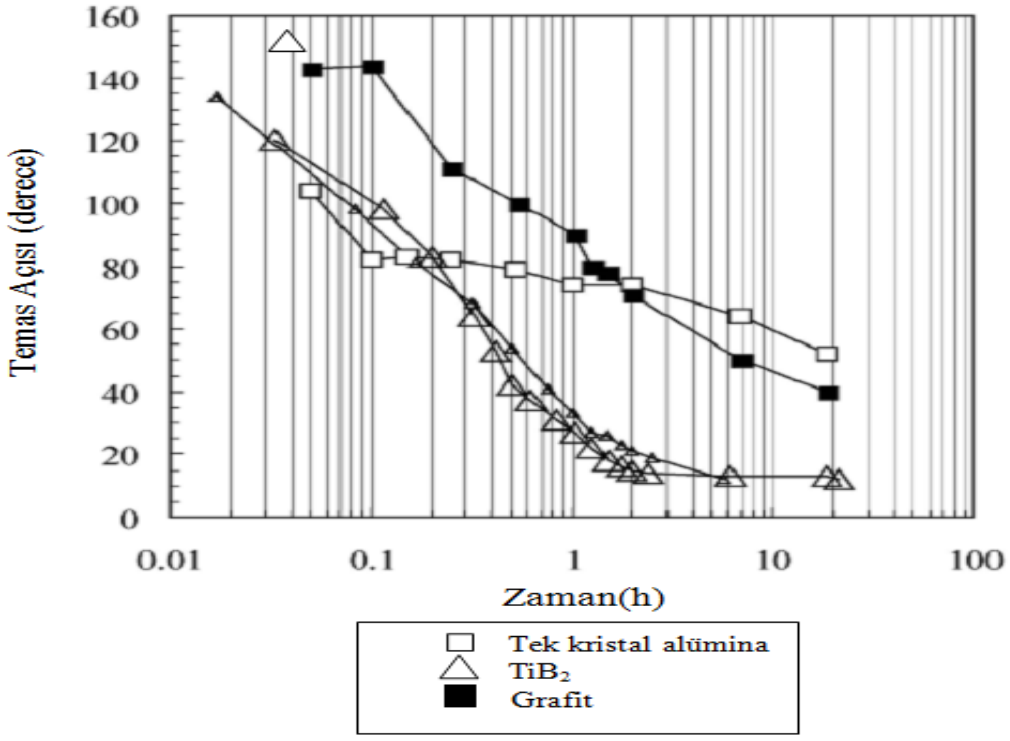
2.5.2 TiB_2'nin ıslatılabilirliği

Titanyum diborürün alüminyum tarafından ıslatılması, sıvı alüminyumu içeren proseslerle ilgili bilimsel yayınlarda yinelenmiştir [31-32]. TiB_2' nin ıslatılabilirliği ile ilgili yeterli teknik bilgi elde etmek için birkaç yayınlanmış çalışma vardır [33]. Titanyum diborür metalik alüminyum tarafından ıslatılabilir ve bu yüzden

alüminyum elektroliz hücrelerinde kendi kendine tükenen inert katotlar için aday bir malzemedir [34-35].

Yaygın olarak anılan çalışmalardan bir tanesi Rhee tarafından titanyum diborürün alüminyum tarafından ıslatılma açısının belirlenmesidir. Bu çalışmada, $2.7x10^{-5}$ Pa'dan daha iyi vakumda, 840^{o} C'de ve %98 teorik yoğunluktaki sıcak preslenmiş olan TiB_2'nin yüksek safiyetteki alüminyum tarafından 55^{o}'lik bir temas açısıyla ıslatılması tespit edilmiştir [36].

Yapılan bir diğer çalışmada farklı saflıktaki TiB_2'lerin, Al tarafından ıslatılabildiği incelenmiştir. Bu çalışmada en iyi ıslanan TiB_2'nin %98'den daha yüksek saflıkta (C,W, Fe ve Co empüriteli) olduğu belirlenmiştir. Vakum altında, 1025 ^{o}C'de 17 saat sonra O^{o} açı ile alüminyumun TiB_2'yi ıslattığı gözlenmiştir. Temas açısı ölçme işlemi telegoniometer ile yapılmıştır [33]. Şekil 2.15' de karbon ve TiB_2'nin ıslatma açıları görülmektedir.



Şekil 2.15 : Karbon ve TiB_2'nin ıslatma açıları [33].

2.5.3 TiB_2'nin kullanım alanları

TiB_2 esaslı malzemelerin sertlik, termal ve elektriksel özelliklerinin kombinasyonu bu malzemeyi çok çeşitli mühendislik uygulaması için cazip hale getirmektedir [37]. Kullanıldığı başlıca yerler;

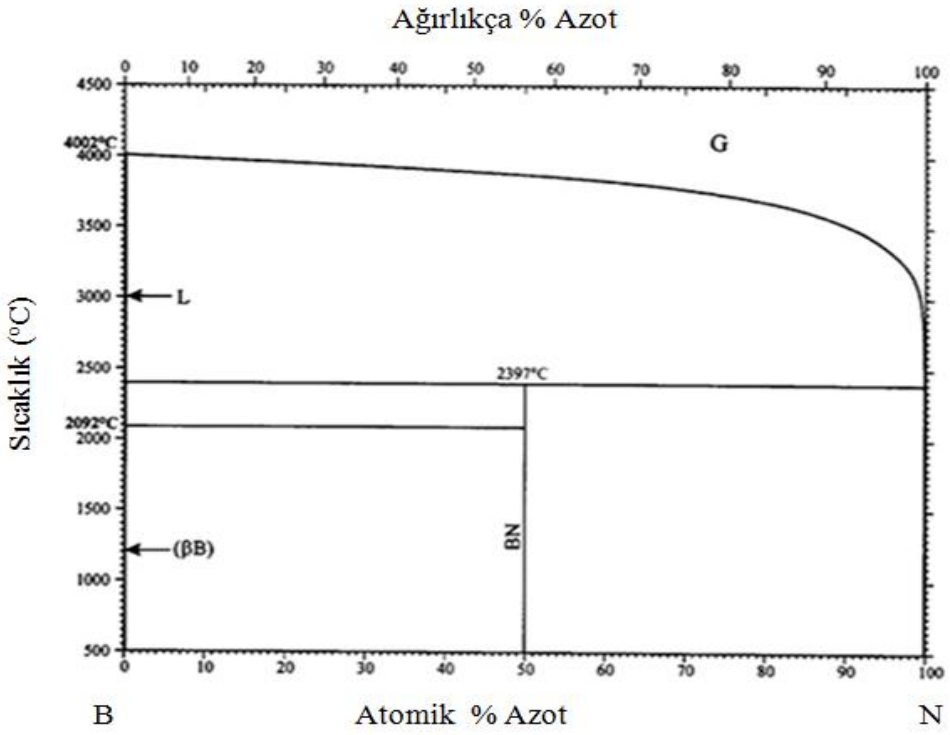
- Aşınma dayanımlı parçalarda [38],
- Kesici takımlarda [39],
- Alüminyum buharlaştırma kayıkçıklarında [37],
- Erimiş alüminyumda katot malzemesi olarak [40] (Karbon katotlar hücrenin yaşam süresini azaltır ve katot malzemesi atığını arttırır. Bu problemin üstesinden gelmek amacıyla karbon katotlar TiB_2 ile kaplanır ve karbon katodun yaşam süresi artar),
- Askeri uygulamalarda seramik zırh olarak kullanılmaktadır [41],
- Karbon katot üzerine TiB_2 kaplamasının çözülebilirliği ve ıslanabilirliği çalışılmış. Devyatkin tarafından yapılan araştırmada, elektrokimyasal sentez kullanılmış olup karbon katot TiB_2 ile kaplanmıştır. 1300 K' de erimiş Al içindeki TiB_2 çözülebilirliği düşük çıkmıştır. Bunun yanında, Al ve kaplama arasındaki temas açısı 0 derece olarak belirlenmiş, bu da komple ıslatma olduğunu göstermektedir [42].

2.6 Bor Nitrür

1840'larda İngiliz kimyacı W.H. Balmain ergimiş borik asiti ve potasyum siyanürü kullanarak ilk kez bor nitrürü hazırlamıştır. Bu üretilen bileşik ilk başta kararsızdı ve bir çok deneme yaparak kararlı bor nitrür elde edilmesi gerekliydi. Farklı üretim yöntemlerinin teknik zorlukları ve sentetik yöntemler ile elde edilen malzemenin yüksek maliyeti sebebiyle bor nitrür üzerindeki çalışmalar uzun süre laboratuar ölçekli kaldı. Carborundum ve Union şirketleri 1950'li yıllarda endüstriyel anlamda bor nitrür tozu hazırlamayı başardı ve gelişmiş sıcak pres teknikleriyle ticari uygulamalar için şekilli bor nitrür parçaları imal etti [43].

Amprik formülü BN olan bor nitrür, bor ve azot atomlarını eşit miktarda içerir. Azot atomuna periyodik cetvelde komşu olan bor ve azot atomları karbon-karbon bağlarıyla birbirlerine bağlıdırlar. Bor ve azotun karbona komşu olması neticesinde, BN karbonun elementel formu ile izoelektroniktir ve aralarında izomorfizm vardır. Bu benzerlik sayesinde bor nitrür; polimorfları ve kristalografik faz dönüşümlerinin yanı sıra bir çok yönden karbon ile benzer özelliklere sahiptir [44].

Bor nitrür eşsiz özellikleri ile bilim adamlarının ilgisini çekmektedir ve bu özellikler sayesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Diğer tüm malzemelerde olduğu gibi bu mükemmel özellikler; B-N atomları arasındaki bağlara, malzemenin farklı kristalografik yapılarına ve bu yapılar arasındaki faz dönüşümlerine dayanır [43]. Şekil 2.16' te B-N faz diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.16 : B-N faz diyagramı [43].

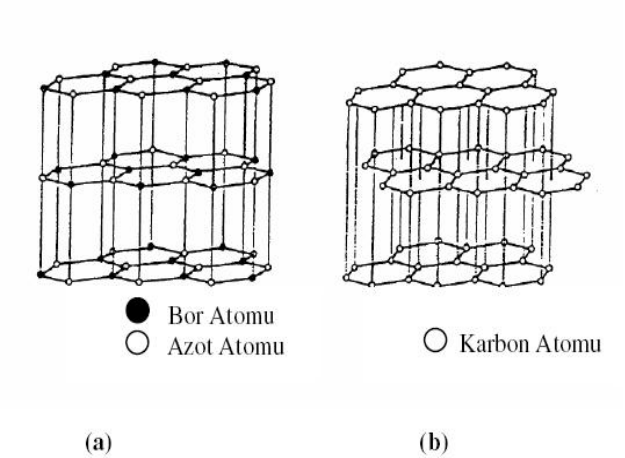
Bor nitrür üç temel kristalografik yapıya sahiptir. Bunlar, hegzagonal formu (h-BN), kübik formu (c-BN) ve vürtzit formu (w-BN). 3 kristal formu da çok farklı fiziksel özelliklere sahiptirler ve çok farklı uygulamalarda kullanılırlar [45].

Bor nitrür sentetik bir malzeme olup yüksek ısıl şok direnci, ısıl iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık ve yağlayıcılık gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu özellikler sayesinde metalurjik yüksek sıcaklık uygulamalarında, kompozit malzemelerin yapımında, elektrik-elektronik endüstrisinde ve kimya endüstrisinde toz, şekillendirilmiş kütleler, sprey ve macun biçiminde kullanılmakta olup ayrıca yeni kullanım alanları için de araştırmaların odağıdır.

2.6.1 Hegzagonal bor nitrür

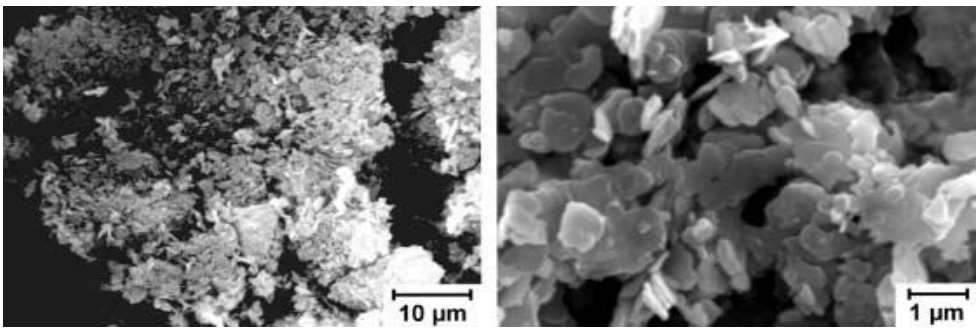
Hegzagonal bor nitrür kristal yapısı, yumuşaklık, tabakalı yapıda olması ve kayganlık özellikleri nedeniyle grafite benzer. Bu nedenle beyaz grafit olarak da

adlandırılır. Hexagonal yapı altıgenler içindeki B-N atomları arasındaki güçlü kovalent bağlardan ve tabakalar arasındaki zayıf Van der Waals bağlarından oluşur [46]. Şekil 2.17' de h-BN' nin ve grafitin kristal yapıları görülmektedir.



Şekil 2.17 : (a) Hegzagonal bor nitrür yapısı (b) Grafit yapısı [44].

h-BN tozlarının taramalı elektron mikroskobuna yansıyan morfolojileri Şekil 2.18'de gösterilmiştir.



Şekil 2.18 : h-BN tozlarının morfolojisi [47].

Hegzagonal BN'nin kalitesine göre ticari sınıflandırılması ve kimyasal kompozisyonu Çizelge 2.5'de görülmektedir.

Çizelge 2.5 : h-Bor nitrür ticari kalite sınıflandırması [48].

	Kompozisyon (%)		
Komponent	Refrakter Kalite	Seramik Kalite	Yüksek Kalite
BN	92-96	>98.5	>99.5
B_20_3	5-7	0.1	<0.03
Oksijen	5	0.5-1.5	0.3
Karbon	0.1	0.1	0.1
Metal impüriteler	0.2	0.2	>0.01

Hegzagonal bor nitrürün bazı fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri grafitle ve refrakter kullanımda rakip malzeme olan alümina ile kıyaslamalı olarak Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 : Ticari bor nitrürün diğer yüksek sıcaklık malzemeleri ile kıyaslamalı özellikleri [49].

Özellikler	(h)BN	Alümina	Teknik Grafit
Yoğunluk (g/cm^3)	2,15-2,27	3,7-3,9	1,66(+- 10)
Sertlik	Mohs 2	Mohs 9	-
Erime Noktası	>3000°C (N_2) 2730°C	2015°C	3700°C
Elektrik Direnci (ohm-cm)	$1,7*10^3$ (25°C) $3,1*10^4$ (1000°C)	$1*10^{15}$ (14°C) $3*10^{13}$ (300°C)	$109*10^{-5}$ (25°C) $8\text{-}15*10^4$ (1000°C)
Dielektrik Katsayısı	4,15	9,0-10,0	-
Termal Genleşme Katsayısı (cm/cm^oC10^6)	0,7 7,5	6-10	32 46
Çalışma Sıcaklığı (°C) Havada Azot Ortamında Klor Ortamında	 1000 3000 700	 1600-1700 2000 -	 330 1650 -
Termal İletkenlik (Watt/m °C)	36 34	17-30	138 95

2.6.1.1 Hegzagonal bor nitrür özellikleri

- Yapı olarak grafite benzeyen hegzagonal bor nitrür, görünüm olarak alüminaya benzer. Beyaz renkte ve zehirsizdir [48].
- Seramik malzemeler arasında 2,27 g/cm^3 ile en düşük yoğunluklu olanıdır [50-51].

Hegzagonal bor nitrürün bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.7'de görülmektedir.

Çizelge 2.7 : h-BN'nin bazı fiziksel özellikleri [52].

Moleküler ağırlık	24,83 g
Özkütle (Teorik)	2,27 g/cm^3
Kristal yapı	Hegzagonal
Renk	Beyaz
Dielektrik mukavemeti	800-1000 volts/mil
Dielektrik sabiti	4
Sürtünme katsayısı	0.2-0.7
Elektriksel direnç (298K)	1.7x10^{13} ohm-cm
Termal genleşme katsayısı	0.8-7.5x10^{-6}/C; 25-1000C
Öz ısı (298K)	0.117 cal/g-K
Termal iletkenlik (293K)	0.08 cal/cm.sec.K
Kullanım sıcaklığı	1800°C inert atmosfer 1400°C vakum 1100°C oksitleyici atmosfer

Hegzagonal bor nitrürün bazı mekanik özellikleri Çizelge 2.8'de görülmektedir.

Çizelge 2.8 : h-BN'nin bazı mekanik özellikleri [52].

Ergime sıcaklığı (°C)	2600
Sertlik (knoop 100g)(kg.mm^{-1})	400
Kırılma modülü (MPa)	100 (pres yönüne paralel) 50 (pres yönüne dik)
Young modülü (MPa)	20-103

- Çok yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır (inert atmosferde 3000°C'ye kadar, hava ortamında 1400°C'ye kadar) [48].
- Hegzagonal bor nitrür camların, curufların ve ergimiş oksitlerin; kriyolitin ve ergimiş tuzların; alüminyumunda içinde olduğu bir çok ergimiş metalin ıslatmasına karşı kimyasal olarak inerttir [43-52].
- Grafitten farkı ise elektriksel yalıtım özelliği mükemmeldir [41-48]. Ancak yüksek sıcaklıklarda elektriksel direnç azalır ve böylece bor nitrürün yarı iletken olarak yüksek sıcaklıktaki uygulamalarda kullanılması ihtimali artar [53].

- Hegzagonal boron nitrür yüksek termal iletkenlik ayrıca düşük termal genleşmeye sahiptir [50]. Bu iki özellik malzemeye iyi bir termal şok direnci sağlar [54]. 0-2000^{o}C arasındaki ısı şoklarına karşı dayanıklıdır [48].
- Malzeme için mükemmel bir yağlama özelliği sağlar. h-BN kayganlaştırıcı özelliğini 900^{o}C'ye kadar korurken molibden disülfit 350^{o}C'de ve grafit ise 600^{o}C'de yanmaktadır [55].
- Hegzagonal bor nitrür parçaları kolay işlenebilmektedir [56]. Bu da malzeme maliyetini azaltmaktadır [43].
- Mineral asitlere karşı dirençlidir [43].

2.6.1.2 Hegzagonal bor nitrür kullanım alanları

Eşsiz özellikleri ile hegzagonal bor nitrür; kimya, metalurji, yüksek sıcaklık teknolojileri ve elektrik-elektronik gibi alanlarda geniş bir kullanım yeri bulmaktadır [57]. Genel olarak kullanımı aşağıdaki belirtilen maddelerdeki gibi olmaktadır.

- Sıcak ve ergimiş metallerle temas halindeki alanlarda kaplama olarak kullanılabilir. Elde edilen kaplama ile korozyon önlenmiş olur. Bunun yanı sıra kimyasal anlamda malzemenin reaksiyona girmesi engellenir. Bu yüzden özellikle kalıpların yüzeyini kaplamada kullanılmaktadır.
- Seramik, cam ve plastik endüstrisinde pota malzemesi ve destekleyici malzeme olarak kullanılmaktadır.
- Kompozit eldesinde de kalıbın oksitlenmesinin önüne geçilmesinde bor nitrür kaplama olarak kullanılmaktadır.
- Yüksek ergime noktasına sahip olması nedeniyle yağlayıcı olarak yüksek sıcaklıklarda kullanımı mümkündür.
- Yüksek ısıl şok direncinin ve yüksek tokluğun istendiği refrakter uygulamalarında kullanılmaktadır.
- Yüksek dielektrik dayanımı, düşük dieletrik sabiti ve yüksek ısıl iletkenliğine sahip olması sayesinde dielektrik malzeme olarak elektronik ve elektroteknik endüstrisinde kullanım alanına sahiptir.

- Bor nitrür, belli oranlarda silisyum nitrür ile karıştırıldığında (60:40, 50:50 veya 40:60) nozül pota, termokupul kılıfı ve cam kalıplarla ilgili refrakter malzeme olarak kullanılır.
- Diğer seramik malzemelerle birlikte kompozit yapımında kullanılabilinir. (Bu malzemeler; Al_2O_3/BN, AlN/BN, $3Al_2O_3.2SiO_2.xZrO_2$/BN olabilir.)
- Kozmetik endüstrisinde kullanılır [48].
- Elmastan sonra ikinci sert malzeme olan c-BN üretiminde hegzagonal bor nitrür tozları kullanılmaktadır [46].

h-BN 'nin kullanıldığı yerlerdeki kullanım şekilleri ayrıca Çizelge 2.9'da verilmiştir.

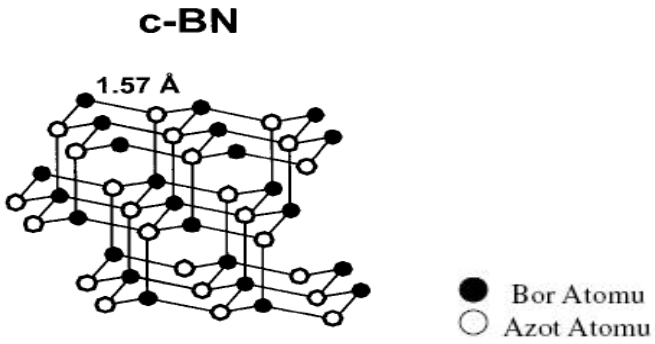
Çizelge 2.9 : h-BN kullanım alanları [57-58].

Kullanım Alanları	İstenen Özellik (*)					
	R	T	E	K	Y	İ
Yüksek sıcaklık aksamlarında katı yağlayıcı	+					
Cam ve metal kalıpları için kalıp yağlayıcı	+			+	+	
Aktif dolgu malzemesi, bağlayıcı ve plastikleştirici	+	+	+	+	+	
Yüksek sıcaklık gresleri ve yağ katkısı				+	+	
Yüksek basınçları iletici ilave	+			+	+	
Metal üzerine kaplama ve buharlaştırıcı ünite	+			+		
Grafit sıcak pres kalıplarında kaplama	+			+	+	
Isıtıcı elemanlarda yalıtkan ortam	+		+	+		
Diğer bor içerikli ürünlerde bor kaynağı	+					
BN (Sıcak Pres (HP) Ürün)						
Metal ve cam eritiş krozesi	+	+		+		+
Sürekli kalıplamada break ring elemanı	+			+	+	+
Yüksek sıcaklık elektrik fırınları ekipmanı	+	+	+	+		+
Magnetohidrodinamik aletlerde yapısal ünite	+		+	+		+
Radar anten ve camlarında dielektrik parça			+			+
Yüksek ve düşük frekans cihazlarında yalıtkan	+		+			+
Plazma jet fınları, iyon motorlarında yalıtkan	+		+			+
Numune tutucu, kalıp altlığı, ısı elemanları ve taransistör devre		+	+			+
Sıvı metaller için pompa ekipmanları, boru ve nozzle	+			+		+
Isılçiftler için koruyucu tüp ve yalıtkan eleman	+	+	+	+		+
Otomatik kalıplama elemanlarında koruyucu ekipman	+		+	+		+
Yarı iletkenler için bor	+					+
B_6O veya $B_{6.6}C$ gibi seramiklerde sıcak preslemede kalıp	+	+		+	+	+
Nükleer reaktörlerde nötron absorblayıcı	+	+		+		+

(*) R: Yüksek sıcaklık refrakterliği, T: Isıl iletkenlik, E: Elekriksel özellik, K:Kimyasal direnç, ıslatmama, Y: Yağlayıcılık, İ: İşlenebilirlik

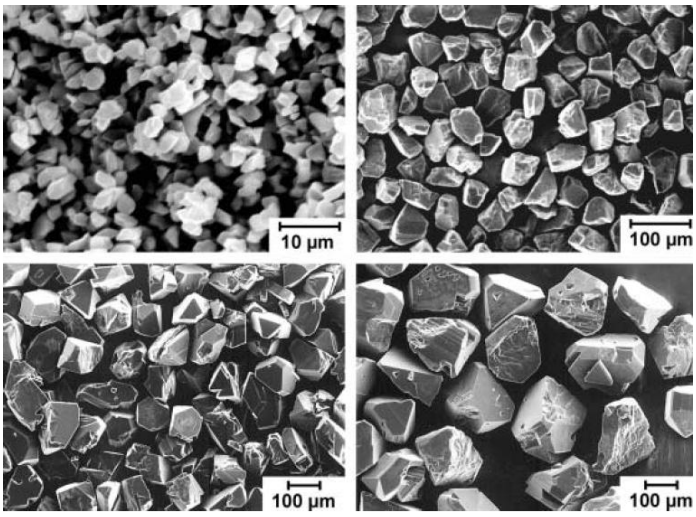
2.6.2 Kübik bor nitrür

Kübik bor nitrür, yüksek sıcaklık (1700-3200 ^{o}C) ve yüksek basınç (5-18 Gpa) altında hegzagonal-kübik kafes dönüşümünün gerçekleşmesiyle elde edilir [48]. Bor ve azot atamları tetrahedral biçiminde koordine olmuştur. Dört azot atomu bir adet bor atomunu çevrelemektedir ve sp^3 hibritleşmesi mevcuttur [59]. Kübik bor nitrür kristal yapısı ve diğer özelikleri itibari ile elmas ile benzerlik gösterir [44]. Şekil 2.19'da c-BN'e ait kristal yapısı görülmektedir [41].



Şekil 2.19 : Kübik bor nitrür kristal yapısı [41].

Şekil 2.20'de yüksek sıcaklık kullanılan yöntemi ile irileştirilebilen c-BN partikülleri görülmektedir.



Şekil 2.20 : Farklı tane boyutlarında c-BN'in morfolojisi [44].

Kübik bor nitrür normal şartlar altında stabil bir yapı değildir. Kimyasal bağların kırılması ve yapılarının değişmesi h-BN'den elde edilebilir [43]. Bu işlem, yüksek bir enerji gerektirdiği için yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında gerçekleştirilir [46].

2.6.2.1 Kübik bor nitrür özellikleri

- Elmasla benzerlik gösterir [41].
- Sıkı paket kübik yapıdadır [43].
- Saf kübik bor nitrür renksizdir [48].
- Kübik çinko sülfür formundadır [41].
- Teorik yoğunluğu 3.48 g/cm^3'tür [48].
- Elmastan sonraki en yüksek sertlik değerine sahiptir [41-48]. Bağ mesafelerinin azlığı sebebiyle sertlik miktarları yüksek olmaktadır [59].
- Yapısındaki eksik π-bağları nedeniyle iyi bir elektrik yalıtkanıdır [44-48].
- Atomlar arası mesafenin az olması ve atomların ağırlığının düşük olası nedeniyle ısıl iletkenliği elmasa göre düşüktür [41].
- Yüksek sıcaklıklara (1370^{o}C) dayanıklıdır [48].
- Yüksek ısıl iletkenliği ile elmasla benzerlik göstermektedir [48]. Bu özelliği fononlar tarafından sağlanmaktadır [44].
- Mekanik şoklara yüksek dayanımı göstermektedir [44].

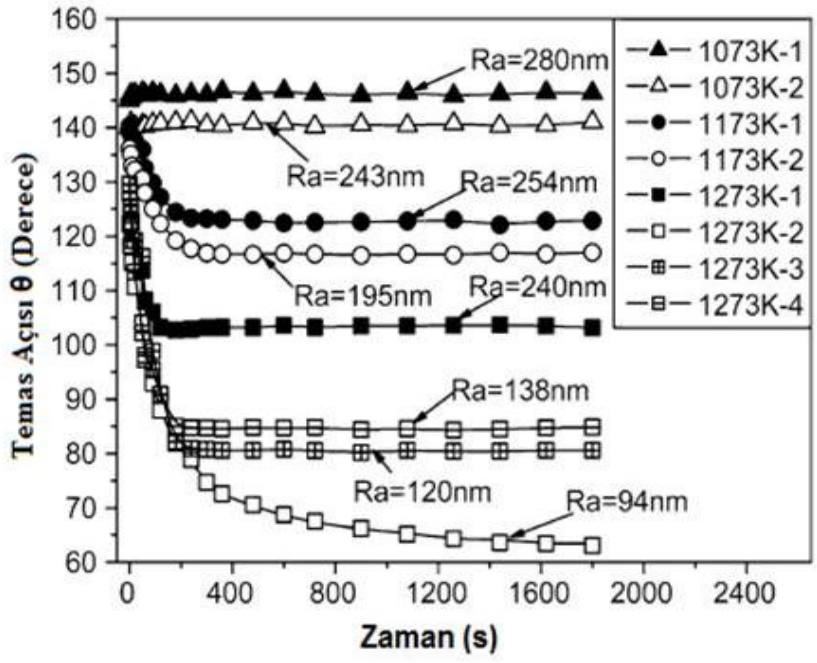
2.6.2.2 Kübik bor nitrür kullanım alanları

- Isıl iletkenliğinin yüksek olması sayesinde kesici aletlerde kullanılır. Ferro malzemeler ile reaksiyon direnci, çok iyi abrasif direnci ve mekanik şoklara karşı yüksek dayanımı ile c-BN diğer takım malzemelerden daha yüksek sıcaklıklarda ve daha yüksek hızlarda sert malzemelerin işlenmesinde kullanılır. İşlenme esnasında sıvı kullanımına gerek yoktur [48].
- Yüksek sıcaklıklarda aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Demirli metallerin aşındırılmasında kullanılmak üzere aşındırıcı diskler içine ilave edilir. Aşındırıcı disk olarak kullanılması esnasında ortaya çıkan ısı, yüksek ısıl iletkenliğe sahip olması sayesinde kolaylıkla uzaklaşmaktadır [48].
- Sert demir, sert nikel ve sert kobalt içeren malzemelerin işlenmesinde tercih edilir [41-48].

Çizelge 2.10 : Hegzagonal ve kübik bor nitrür özellikleri [60].+

(h)BN	(c)BN
2,27 (g/cm^3)	3,48 (g/cm^3)
980°C (Oksitlenme hava)	1200 °C (Oksitlenme hava)
Yumuşak	Sert
Yağlayıcı	Aşındırıcı
İnert-Yüksek Sıcaklıklarda Kararlı	Ferro Alaşımlara Karşı Kararlı
Elektriksel İletkenlik 10^{-7}S/cm	Elektriksel İletkenlik 10^{-7}S/cm
Termal İletkenlik(25°C) 55 W/mK	Termal İletkenlik(25°C) 1300 W/mK
Dielektrik Sabiti 42	Dielektrik Sabiti 5,8
Ergime Sıcaklığı 2700°C	Ergime Sıcaklığı 2973°C
Oksitlenme Sıcaklığı 980°C	Oksitlenme Sıcaklığı 1200°C

Çizelge 2.10' da hegzagonal ve kübik bor nitrür özellikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekil 2.21'de çeşitli püzülülüklerdeki BN yüzeylerinin Al tarafından ıslatma açılarını görmekteyiz. Şekilde Al damlalarının temas açılarının gösterimi ile yüzey pürüzlülüğünün temas açısı ile ıslatma kineteği üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün artması daha büyük temas açısına sebep olmaktadır. Bunun nedeni olarak alüminyum yayılımının bir tepe ya da alttan kesilmiş bariyerler tarafından sıkıştırılması gösterilebilir [61].



Şekil 2.21 : Çeşitli pürüzlülüklerdeki BN yüzeyleri için 1073-1173-1273K'deki sıvı Al ıslatma açıları [61].

2.6.3 Vürtzit bor nitrür

Sıkı paket hegzagonal formundaki bor nitrür vürtzit yapısı istikrarlı bir form değildir ve sadece statik yüksek basınç (oda sıcaklığında ortalama 13 GPa) altında veya dinamik şok yöntemleri ile elde edilebilir. Bu yapıya basınç uygulandığında sp^2'den sp^3'e bir hibritleşme değişikliği ortaya çıkar ve böylece altıgenler deformasyona uğrar. Bu durum, sıkı paket altıgen bir yapıdaki atomların tetrahedral bir dağılımı ile taban katmanlarında yeni bir dizi oluşumuna yol açar [46-58].

2.7 Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme; tek başına istenen amaç için uygun olmayan, şekil ve kimyasal bileşimleri farklı iki veya daha fazla malzemeyi fiziksel olarak bir araya getirerek elde edilen malzemedir [62-63]. Dolayısıyla, kompozit malzeme bir bileşenin tek başına sahip olamadığı özellikleri elde etmiş olur [64].

Bu özellikteki bileşenler ile malzemeden beklenilen farklı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler sağlanır. Makro ölçekte homojen karakterli bir yapıya sahip kompozit malzemelerin iç yapıları mikroskobik muayenede incelendiğinde heterojen yapıda olduğu gözlemlenir. Çıplak gözle yapılan (makroskobik muayene) incelemede yapı bileşenleri ayırt edilebilmektedir [63].

Makro ölçüde homojen olan klasik alaşımların yapılarında birden fazla faz yer almaktadır. Klasik alaşımlar mikro ölçüde ise heterojen malzemelerdir. Genel anlamda kompozit terimi, çeşitli elementlerden veya parçalardan oluşan malzeme anlamına gelmektedir. Bu tanımlamadan yola çıkıldığında bir çok malzemenin kompozit gurubunda yer alması mümkündür. Ancak bu durumda, alaşımlar gibi klasik mühendislik malzemeleri ile gerçek anlamda kompozit malzemelerin birbirinden ayırt edilmesinin zorlaşacağı veya imkansız hale geleceği açıktır [18].

Kompozit malzemenin yapı bileşenlerinin farklı boyutlarda olması neticesinde tanımlamalar faklı olmaktadır. Yapı bileşenleri elementel düzeyde olduğu taktirde, birden fazla farklı atomdan oluşan malzemeler kompozit olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımlamaya göre saf metaller dışındaki bütün alaşımlar, polimerler ve bileşikler kompozit olmaktadır. Yapı bileşenleri mikro yapısal düzeyde ele alındığında, birden fazla faklı kristal, molekül veya fazdan oluşan bütün malzemeler kompozit olmaktadır. Ancak tek fazlı alaşımlar bu gruba dahil değildir. Kompozit

malzemelerin yapı bileşenlerinin makro boyutta olduğunun kabulü bazı kural dışı durumları büyük oranda önlemektedir. Yapı bileşenlerinin boyutları kuralına uymayan kompozit malzemelere örnek olarak partikül karakterli kompozitlerden dispersiyonla kuvvetlendirilmiş sermetler ve alaşımlar verilebilir. Mikroskobik muayeneler ile bu kompozitlerin yapıları ayırt edilebilir.

Kompozit malzemelerde; fiber malzeme çekirdek olarak kullanılmakta, hacimsel olarak çoğunluğu oluşturan matris malzeme ise fiber malzemenin çevresinde bulunmaktadır. Fiber malzeme kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğinde etkili olmaktadır. Matris malzeme ise plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyip kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir. Buna ek olarak matris olarak kullanılan malzeme, fiber malzemeleri yük altında bir arada tutabilmeyi ve yükün lifler arasında homojen olarak dağılmasını sağlamaktadır.Bu sayede fiber malzemelerde oluşacak çatlak ilerlemesinin önüne geçilmiş olur [63-64].

2.7.1 Kompozit malzeme türleri

Kompozit malzeme türleri üç ana başlık altında; polimer kompozitler, metal kompozitler ve seramik kompozitler olarak incelenebilir.

2.7.1.1 Polimer kompozitler

Endüstride çok geniş kullanım alanına sahip olan polimer kompozitler liflerle pekiştirilmiştir. Cam, karbon kevlar ve boron lifler pekiştirici olarak kullanılmaktadır. Pekiştiricilerin oranı arttığında malzemenin mukavemeti artmaktadır. Bu kompozitlerde polyester ve epoksi en çok kullanılan bağlayıcılardandır. Yüksek özgül mukavemet (mukavemet/özgül ağırlık) ve yüksek özgül elastisite modülü polimer kompozitlerin en önemli özellikleri arasındadır. Bu önemli özellikleri sayesinde polimer kompozitler uçak ve uzay endüstrisinde kullanılmaktadır [65].

2.7.1.2 Metal kompozitler

Metallerin ve metal alaşımlarının bir çoğunun yüksek sıcaklıkta bir çok avantajı olmasına rağmen kırılgan olmaktadırlar ve yüksek yoğunluk sebebiyle ağır malzemelerdir. Ancak metalik fiberli ve metal matrisli kompozitler fazların uyumu sayesinde yüksek sıcaklıkta iken yüksek mukavemet özelliği sağlanmaktadır [63].

Metal kompozitler vakum emdirme, sıcak presleme ve difüzyon kaynağı gibi ileri teknikler ile elde edilmektedir [65]. Yüzeysel boşlukların mevcut olmaması bağlı olarak fiberlerin malzemeyi kuvvetlendirme derecesi değişiklik göstermektedir [63].

2.7.1.3 Seramik kompozitler

Seramik kompozitler; metal veya metal olmayan malzemelerin bileşiminden oluşurlar. Bu kompozitler, yüksek sıcaklıklara karşı çok iyi dayanım göstermekle birlikte rijit ve gevrek bir yapıya sahiptirler. Buna ek olarak, elektriksel yalıtkanlık özelliği çok yüksektir. Zırh yapımında, askeri amaçlı çeşitli parçalarda ve uzay araçlarının yapımında sıkça kullanılmaktadır [65].

Seramik kompozitler üç grupta toplanabilirler:

1. Seramik-Seramik Sistemi: İki seramik fazın bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Saf çini bu sistem için en iyi örneklerdendir.

2. Seramik-Cam Sistemi: Seramik ve cam fazlarının karışmasından oluşmaktadır. Günlük yaşamda kullanılan porselen, bir seramik cam kompozitidir.

3. Seramik-Metal Sistemi: Çok fazlı yapıya sahip olan bir kompozit türüdür. Metal bir faz, seramik bir faz ve bunlara ek olarak bir gözenek fazı ve karmaşık formlarda seramik ve metalin ilave fazlarından meydana gelmiştir. Endüstride kullanılan elmas en iy örnekler arasındadır. Tungsten karpit parçalarının kobalt matris içine dağılmasıyla oluşan bu kompozit malzeme yüksek dayanım göstermektedir [63].

2.7.2 Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları

Üç temel malzeme grubu olan polimer, seramik ve metallerin sahip olduğu özellikler incelendiğinde kompozit malzemelere olan ihtiyaç çok açık şekilde anlaşılmaktadır. Polimerler düşük yoğunluktadırlar bu yüzden hafiftirler, değişik formlarda şekil verilebilirler ve ek olarak kimyasal dirençleri yüksektir. Fakat çevre koşullarında yapılarında bozunmalar ve parçalanmalar meydana gelebilmektedir, ayrıca mekanik dayanımları ve ısıl kararlılıkları da düşüktür. Seramik malzemeler de düşük yoğunluğa sahiptirler, ancak polimerlerin aksine ısıl kararlılıkları yüksektir. Bu yüzden yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme olarak (ateş tuğlaları) kullanılırlar. Seramiklerin olumsuz yönleri ise sert ve kırılgan oluşlarıi Ayrıca şekillendirilmelerinin zor olmasıdır. Metaller ise yüksek yoğunlukları nedeniyle ağır malzemelerdir. Anlaşılacağı üzere her malzeme grubunun kendine özgü avantaj ve

dezavantajları mevcuttur. Hafif, dayanıklı ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir malzemelere duyulan ihtiyaç neticesinde kompozit malzemeler ortaya çıkmıştır [64].

Kompozit malzemelerin bir çok özelliğinin polimerlere, seramiklere ve metallere göre farklı olması neticesinde önemli hale gelmiştir. Özgül ağırlıklarının yüksek olmayışı hafif konstrüksiyonlarda avantaj teşkil etmektedir. Çekme ve eğilme mukavemetleri metalik malzemelerin bir çoğuna göre yüksektir. Kompozitlere istenen şekilde mukavemet verilebilmesi malzemeden tasarruf edilebilmesini sağlar.Kompleks parçalar tek parça halinde kolayca kalıplanır. Uygun malzemeler seçildiğinde elektriksel özellikleri üstünlük gösteren kompozit ürünler yapılabilir. Korozyondan ve kimyasal etkilerden zarar görmezler. Bu sayede kompozit malzemelerden kimyasal madde tankları ve deniz araçları gibi bir çok ürün yapılabilmektedir. Isı dayanımlarının yüksek olması sayesinde yüksek ısı koşullarında rahatlıkla kullanılma imkanı vermektedir. Ayrıca süneklilikleri sayesinde doğal titreşim sönümleyici olarak kullanılmaktadır [63].

Kompozit malzemelerin olumlu yanlarının yanı sıra olumsuz tarafları da mevcuttur. Hava zerreciklerinin kompozit malzemenin yorulmasını olumsuz etkilemektedir. Kompozitler farklı doğrultularda farklı mekanik özellikler gösterebilmektedir. Ayrıca çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerleri aynı kompozitte değişiklik göstermektedir. Bunun yanı sıra delme ve kesme gibi işlemlerde liflerde açılmalar olabilmektedir [63].

2.7.3 Kompozit malzeme tercih nedenleri

Alternatif olarak geliştirilen yöntem ise TiB_2'nin sinterlenerek karbon katot üzerine kaplanması gerekmektedir. Ancak bu yöntemin uygulanmasında da aşağıdaki problemlerle karşılaşılır:

- Saf TiB_2'nin sinterlenmesi için 2400 ^oC'lere çıkılması gerekir.
- Saf TiB_2'nin katot tabanına bağlanması için gerekli olan talaşlı imalatla şekil verilebilme özelliği çok düşüktür. Bu durumda TiB_2'ye bu özelliklerin kazandırılabilmesi için farklı bir katkı maddesine ihtiyaç vardır. Bu malzemenin;
    - Düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesi,
    - Talaşlı imalatla şekil verilebilmesinin yüksek olması,

- TiB_2'nin ıslatılabilirliğini ve elektrik iletkenliğini yüksek tutması gerekir. TiB_2' nin ıslatılabilirliğinin ve elektrik iletkenliğinin sinterlemeden sonra bile katot karbonunkinden yüksek olabilmesi için sinterlemeye yetecek minimum katkı malzemesi oranının bulunması gerekir. Uygun oranlarda eklenildiğinde bütün bu özellikleri sağlayan katkı malzemesi yukarıdaki özelliklerinden dolayı BN' dir**.**
- TiB_2, BN katkısıyla sinterleme sıcaklığının düşürülmesi sağlanacaktır. Kompozit malzemenin katot grafite bağlanması için gerekli olan işlenebilirlik kabiliyeti BN' ün bu özelliğinden faydalanılarak sağlanacaktır.
- Bu kompozitin bileşimi kontrollü olarak değiştirilerek klasik katot malzemesinden daha iyi elektriksel iletkenlik ve ıslatılabilirlik kabiliyetine ulaşılacaktır. Böylece grafitten daha üstün özelliklere sahip bu kompozitle, ana problemlerimiz olan enerji tüketimi azaltılmış, anot efektinin de önüne geçilmiş olacaktır [3].

Yıllık TiB_2 üretiminin çoğu TiB_2-BN ve TiB_2-BN-AlN kompozitleri olarak, vakum altında alüminyum buharlaştırmaya yarayan kayıkçıklar yapılarak kullanılmıştır. Genellikle kompozitlerin üretimi 2000^oC de sıcak presleme ile yapılmaktadır. Sıcak presleme ile üretilen kompozitler işlenerek kayıkçık haline getirilmektedir. TiB_2-BN ve TiB_2-BN-AlN den üretilen kompozitlerin özellikleri Çizelge 2.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.11 : TiB_2-BN ve TiB_2-BN-AlN kompozitlerinin özellikleri [66].

Özellik		Birim	TiB_2-BN Kompoziti	TiB_2-BN-AlN Kompoziti
Elektriksel Direnç (1500 ^oC)		Ohm.cm	1000-4000	1000-4000
Termal İletkenlik	20 ^oC	W/mK	115	110
	1200 ^oC	W/mK	40	35
Genleşme Katsayısı	20 ^oC	$10^{-6}K^{-1}$	5	5
	1500 ^oC	$10^{-6}K^{-1}$	6,5	6,5
Eğme Mukavemeti	20 ^oC	MPa	110	115
	1500 ^oC	MPa	30	30
Young Modülü	20 ^oC	GPa	65	68

3. TASARIM

Bu çalışmada amacımız alüminyum elektrolizinde enerji tasarrufu sağlayıp hücre ömrünü uzatan bir malzeme tasarlamaktır. Bu amaca ulaşmak için;

- Anot-katot arası mesafe azaltılmalı,
- Drenajlı katot kullanarak hücrede sıvı alüminyum yastık olmaksızın üretim yapılmalı,
- Sürekli akış halindeki alüminyum filminin, kriyolitin ve ark üflemesinin aşındırmasına dayanıklı katot kaplama malzemesi üretilmeli,
- Bu kaplamanın alüminyum tarafından ıslatılabilirliği ve elektrik iletkenliği katot karbonununkinden daha iyi olmalıdır.

Bu özellikleri sağlayabilecek kaplama malzemesi olarak TiB_2-BN kompoziti düşünülmüştür.

Kompoziti katot üzerine kaplamak için TiB_2-BN kompozitinden üretilmiş altıgen fayanslar vakumlu sıcak preste basılıp, aynı malzemelerden talaşlı imalat yoluyla (pafta ile diş çekilerek) üretilen vidalar yardımıyla bağlanacaktır. Aynı vida dişleri katot karbonundaki deliklere de kılavuz ile çekilecektir.

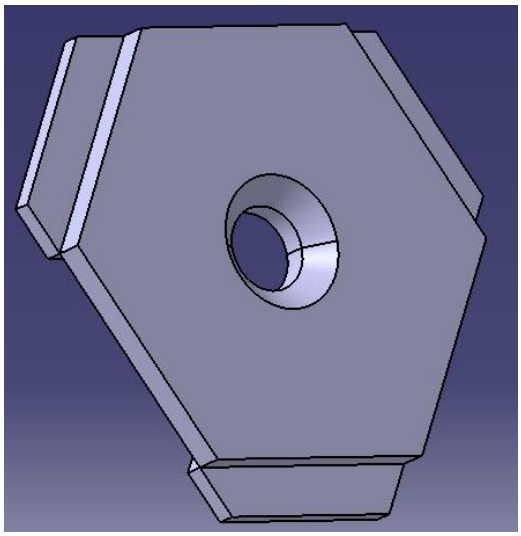
Fayans geometrik şekli olarak altıgen seçilmesinin nedeni, bir alanı boşluksuz doldurabilmek için üçgen, dörtgen ya da altıgen formlarından birinin kullanılması gerektiğidir ve minimum malzemeyle maksimum alanı kaplayabilmek için altıgen tercih edilmiştir. Böylece katot üzerinde sıvı alüminyumun akabileceği daha çok derz olacaktır.

Her bir fayans kendi yarı kalınlığında üç adet "kulak" a sahiptir. Bu kulaklar bir kenar atlayarak ve fayansların tabanlarından dışarıya uzanacak şekilde konumlandırılmıştır. Kulağı olmayan kenarlar komşu fayansın kulağını içine alacak şekilde alt yüzeyleri boyunca merkeze doğru uzayan boşluklarla donatılmıştır.

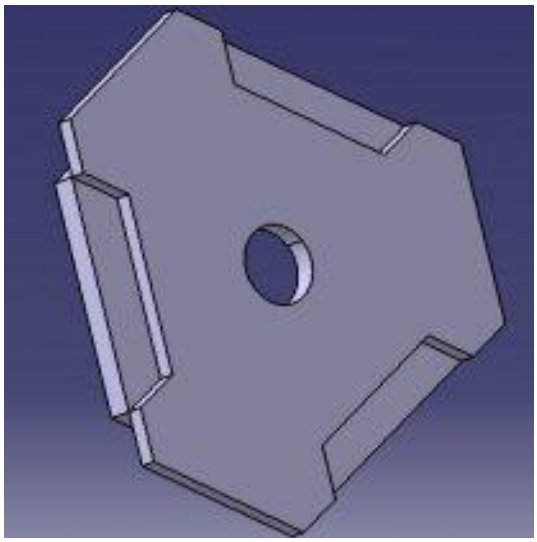
Tabana vida ile sabitlenmiş her fayans üç komşu fayansı kendisi ile birlikte zemine kilitleyecektir. Bu fayans tarafından bir kulağıyla kilitlenmiş her fayans iki ayrı

fayans tarafından daha kilitlenirken, kendisi de üç başka fayansı kilitleyecektir. Şekil 3.1'de fayansın önden, Şekil 3.2'de ise fayasın arkadan görünüşü yer almaktadır.

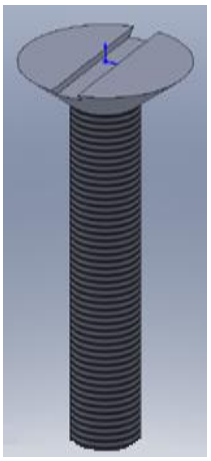
Ark sıcaklığı altında bu fayansların genleşme ve büzüşme davranışları henüz tam olarak bilinmemektedir. Ayrıca boyut değişimlerinin derz boşlukları tarafından tam olarak absorbe edilip edilemeyeceği uygulama olmaksızın kestirilememektedir. Bu yüzden ortaya çıkabilecek kubbeleşme nedeniyle merkezdeki fayansın mutlaka zemine vidalanması öngörülmektedir. Kollektör oluklarına rastladığı için yarısı kesilmek zorunda kalan fayansların da mutlaka zemine vidalanması öngörülmektedir. Şekil 3.3'te kaplamayı zemine sabitleyecek vida görülmektedir.



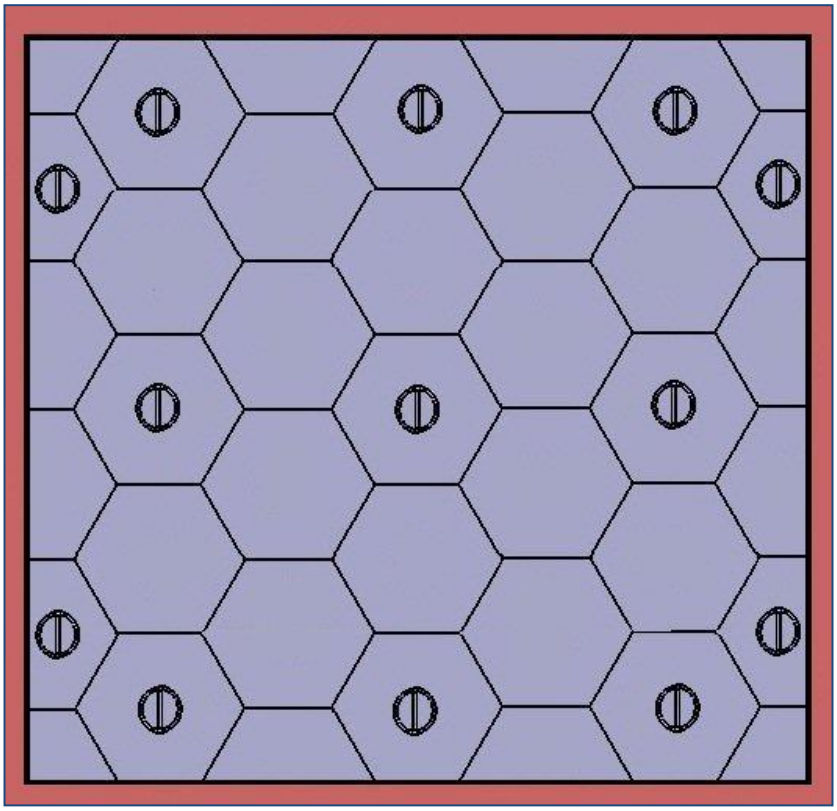
Şekil 3.1 : Fayansın önden görünüşü.



Şekil 3.2 : Fayansın arkadan görünüşü.



Şekil 3.3 : Kaplamayı katot zemine sabitleyecek vida.



Şekil 3.4 : Katot üzerine kaplanmış kompozit altıgen fayanslar.

Şekil 3.4’ te katot zemini üzerine kaplanmış kompozit altıgen fayansların üstten görünüşüne yer verilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Deneyde Kullanılan Hammaddeler

Deneylerimiz esnasında, Alman H.C. Starck firmasına ait hegzagonal bor nitrür ve titanyum diborür tozları kullanılmıştır. Firmanın bu ürünlere ait sunduğu bilgiler Çizelge 4.1 ve 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.1 : Bor nitrür tozları için üretici firmadan alınan veriler

B	min. %41.0
O	maks. %7,0
B_2O_3	%5,0 - 8,0
H_2O	maks. %0,7
C	maks. %0,1
Kristal Yapı	Hegzagonal
Spesifik Yüzey Alanı	10,0 – 20,0 m^2/g
Ham Yoğunluğu	0,25 – 0,5 g/cm^3

Çizelge 4.2 : Titanyum diborür tozları için üretici firmadan alınan veriler.

B	min. %30,0
C	maks. %0,5
O	maks. %1,1
N	maks. %0,6
Fe	maks. %0,1
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Partikül Tane Boyut Dağılımı D%90 D%50 D%10	 0,7-2,0 μm 3,5-6,0 μm 6,5-10,0 μm

4.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Üretici firmadan alınan ve öğütülen tozların tane boyutu analizleri 0,02 ile 2000 mikron arası ölçüm yapabilme özelliğine sahip Mastersizer tane boyut analizi cihazı ile yapılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 : Mastersizer tane boyut analizi cihazı.

U.S. Stoneware marka değirmen ile özel bir plastik kap kullanılarak istenilen bileşimlerde toz karışımları hazırlanmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 : U.S. Stoneware marka değirmen.

Değirmende polietilen glikol yardımı ile karıştırılan tozlar Elektromag marka etüv içerisinde kurutulmuştur (Şekil 4.3).



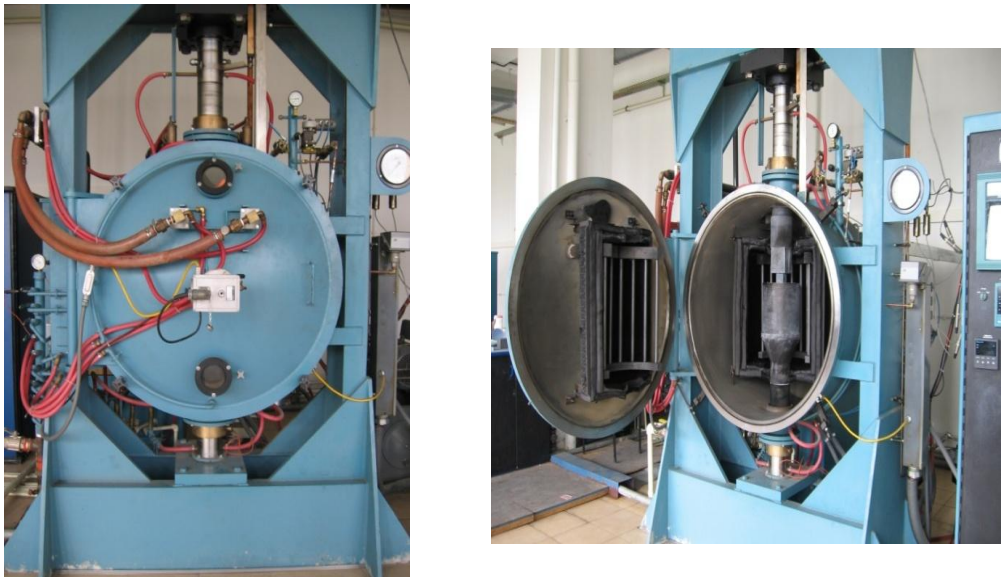
Şekil 4.3 : Elektromag marka etüv.

50x10 mm boyutlarında çelik kalıp kullanılarak tek yönlü soğuk pres ile ön şekillendirme işlemi yapılmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 : Tek yönlü soğuk pres ve ön şekillendirmede kullanılan kalıp.

Amerikan Centorr Vacuum Industries markalı, grafit dirençler ile maksimum 2300 °C'ye kadar ısınan, argon ve azot gazları ile 10^{-8} tora kadar vakum altında çalışabilen, maksimum uygulama kapasitesi 100 ton olan sıcak pres ile soğuk şekillendirmeden sonra sıcak şekillendirme işlemi yapılmıştır (Şekil 4.5).



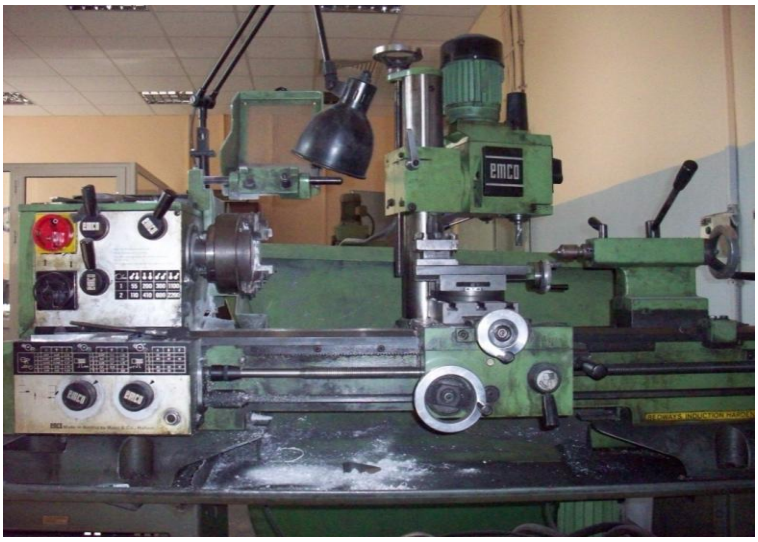
Şekil 4.5 : Centorr Vacuum Industries marka sıcak pres.

Talaşlı imalatla şekil verilmeden önce kare prizmalar kompozit malzemeler Minitom marka hassas kesme cihazı (Şekil 4.6) ile istenen boyutlarda kesilmiştir.



Şekil 4.6 : Minitom marka hassas kesme cihazı.

EMCO marka torna-freze takımıyla (Şekil 4.7), testlerde kullanılacak numuneler nihai şekillerine ulaşmıştır.



Şekil 4.7 : EMCO marka Torna-Freze takımı.

1, 2, 3 numaralı numuneler ve grafit plaka Keithely marka Source Meter cihazı (Şekil 4.8) ile 4 nokta iletkenlik testi uygulanmıştır.



Şekil 4.8 : Keithely marka Sourcemeter cihazı.

Şekil 4.9'da görülen Başak elektronik tarafından üretilen indüksiyon ergitme ocağı ile alüminyum ergitilerek aşınma direnci testleri yapılmıştır.

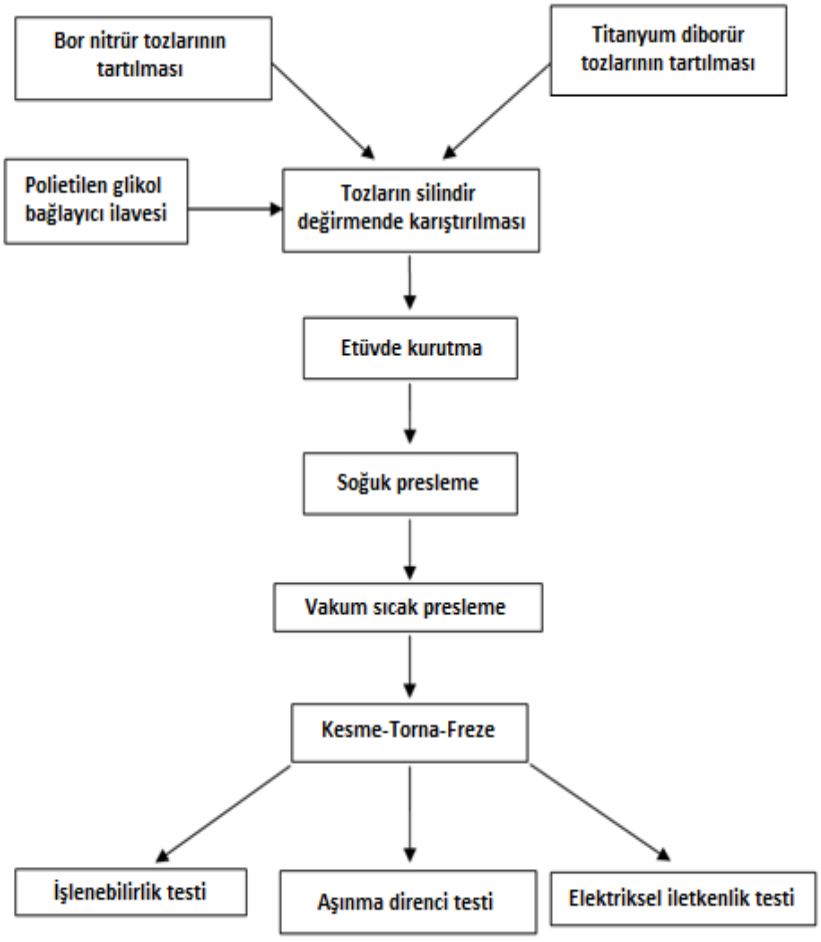


Şekil 4.9 : İndüksiyon ergitme ocağı.

4.3 Deneyin Yapılışı

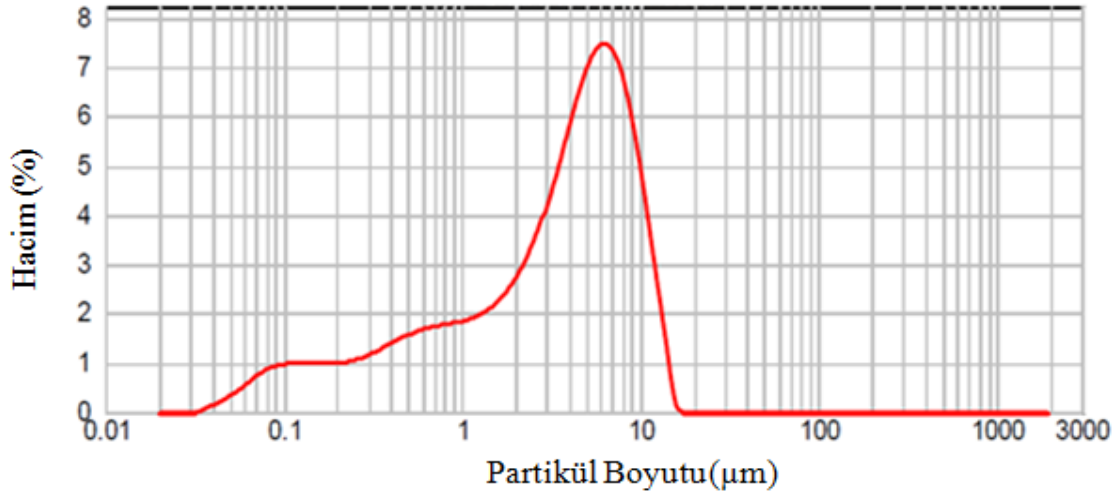
4.3.1 Numunelerin hazırlanması

Titanyum diborür katkılı hegzagonal bor nitrür esaslı kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu çalışmalarında Şekil 4.10'daki akış şeması takip edilmiştir.

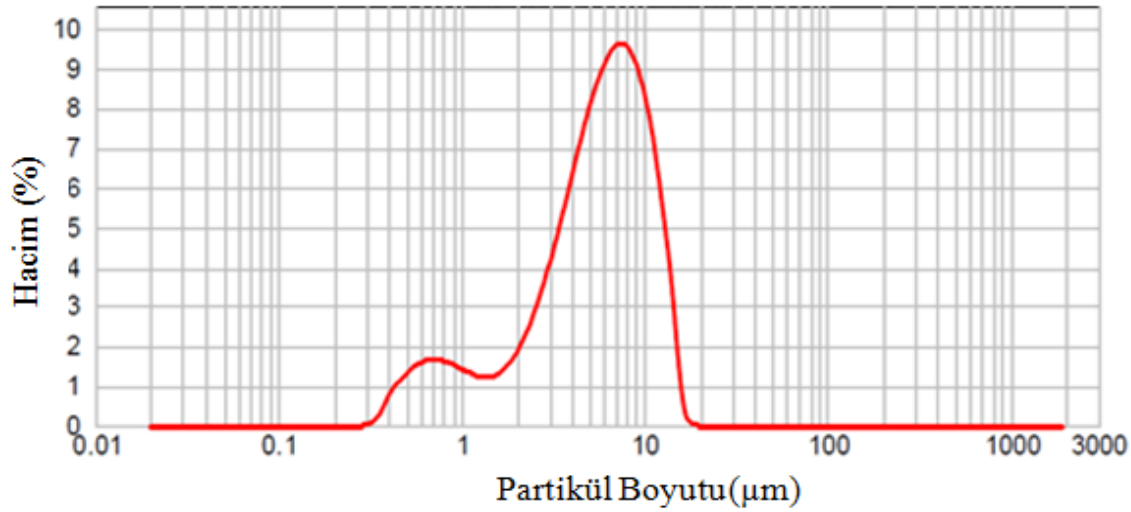


Şekil 4.10 : Deneylerin akış şeması.

Alman H.C. Starck firmasının titanyum diborür (%99,99 safiyet, 4,365 µm partikül boyutu) ve hegzagonal bor nitrür (%99,99 safiyet, 6,018, µm partikül boyutu) kullanıldı. Bu tozların partikül boyut dağılım grafikleri Şekil 4.11'de ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 : TiB_2 partikül boyut dağılımı.



Şekil 4.12 : h-BN partikül boyut dağılımı.

%20, %30 ve %40 oranında BN içeren numunelerimizi hazırlamak için tozlar Çizelge 4.3'de gösterildiği oranlarda karıştırıldı.

Karıştırılan tozlara, ağırlıkça %5 oranındaki polietilen glikol bağlayıcısı 200ml suda çözündürülerek eklendi. Silindir değirmende 1'er saat dönen karışımlar, içeriği homojen olunca etüve konarak kurutuldu. Topaklanma gözlenen malzemeler ezilerek 50x50x18 mm boyutlarına getirilmek üzere %20'lik, %30'luk ve %40'lık BN içeren

numuneler ilk olarak soğuk preste basıldı. 3 numuneye de soğuk preste 13 ton basınç uygulanarak istenilen ölçülere ulaşıldı. Yapılan bu çalışmalar vakum sıcak prese konulacak malzemelerin düzgün geometrik şekle sahip, homojen bir kompozit oluşturabilmesi için ön hazırlık niteliğindedir.

Çizelge 4.3 : Numunelerin kütlece BN ve TiB_2 miktarları.

Numune no	BN (g)	TiB_2 (g)	Oran (%BN)	Toplam (g)
1	21	84	20	105
2	30	70	30	100
3	38	57	40	95

Hazırlanan üç toz karışımı da aynı anda vakum sıcak prese konabilmesi için numuneler arasına ayırıcı plakalar yerleştirildi. Presleme işleminde öncelikle 30 dakikada vakum $6x10^{-4}$ bar'a getirildi. 45 dakikada $1900^{o}C$'ye ulaşıldı ve 60 dakika süreyle 5 ton basınç uygulandı. Numuneler freze ve tornada nihai boyutlara getirildi.

Vakum sıcak presten alınan numuneler ile klasik katodun özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için; numunelere ve kesilen grafit parçalara çeşitli analiz işlemleri uygulandı. Uygulanan çeşitli analiz yöntemleri ve numune boyutları Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Analiz yöntemleri ve numune boyutları.

Analiz Yöntemi	Hazırlanan Numune Boyutları
4 Nokta İletkenlik Testi	40x10x1 mm (plaka)
Aşınma Testi	9mm çap – 50 mm yükseklik (silindir)

4.3.2 Testlerin uygulanması

Elmas uçlu hassas kesim cihazında %20'lik, %30'luk ve %40'lık BN içeren kompozitlerden ve grafitten 4 nokta iletkenlik testi için gereken parçalar kesildi.

Kompozit numunelerin deneylerde kullanılabilecek nihai hale gelebilmesi için, malzemelere freze ve torna işlemleri uygulandı. Grafitten, aşınma testinde kullanılmak üzere; 20 mm çapında 250 mm uzunluğunda silindir imal edildi. Bir tabanına karıştırıcıya bağlı olan çeliğe monte edilmesi için kılavuzla 30 mm derinlikte diş çekildi. Diğer tabanına kompozitlerin ve grafitin monte edilmesi için

kılavuzla 10 mm derinlikte diş açıldı. Aşınma testine tabi tutulacak 10x10x50 mm boyutlarındaki kompozit ve grafit kare prizmalar yüzeyleri frezede düzeltilerek tornada 9 mm çapında, 50 mm yüksekliğinde silindir haline getirildi. Her birine pafta ile 10 mm uzunluğunda diş çekildi.

Elektriksel iletkenlik testi için hazır hale gelen farklı bileşimdeki kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinin grafitle karşılaştırılabilmesi için Keitley marka sourcemeter cihazı 4 nokta iletkenlik testine tabi tutuldu.

Aşınma direnci testi için hazırlanan numunelerden öncelikle grafit 1300 dev/dk hızla (argon atmosferi altında) ergimiş alüminyum içinde 72 saat boyunca karıştırıcı yardımıyla döndürüldü. Testin sonrasında numune yüzeyinde alüminyum olduğu görüldü (Şekil 4.13). Döndürme işleminin ardından %20'lik HCl'de 1 saat boyunca alüminyum damlacıklarından arındırıldı (Şekil 4.14). Numune saf su ile yıkanıp 24 saat etüvde kurutuldu. Yüzeyi alüminyumdan temizlenen grafit numune (Şekil 4.15) yeniden tartıldı.



Şekil 4.13 : Yüzeyi alüminyum ile kaplanmış grafit numune.



Şekil 4.14 : HCl ile yüzeydeki alüminyumdan arındırma.



Şekil 4.15 : Yüzeyindeki alüminyumdan arındırılmış grafit numune.

%20'lik BN içeren numuneye işlenebilirliği olmadığı için nihai şekil verilememiştir. Bu yüzden numuneye aşınma direnci testi uygulanamamıştır. %30'luk ve %40'lık BN içeren numuneler de grafit ile aynı hızda (1300dev/dk) 72 saat boyunca sıvı alüminyum içerisinde argon atmosferi altında karıştırıcı yardımıyla döndürdü. Döndürme işleminin ardından tekrar tartım alındı. Şekil.4.16'da aşındırma deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 4.16 : Aşındırma testi deney düzeneği.

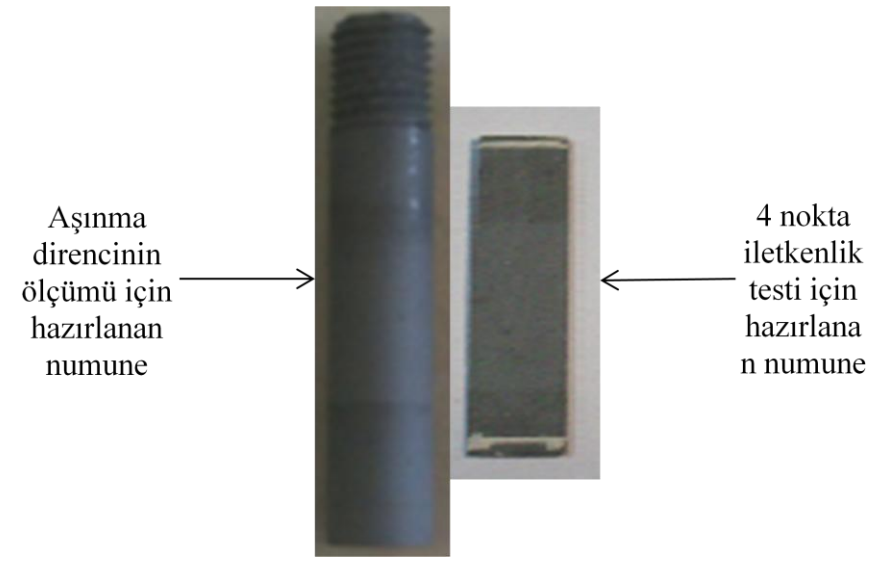
5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 İşlenebilirlik Testi

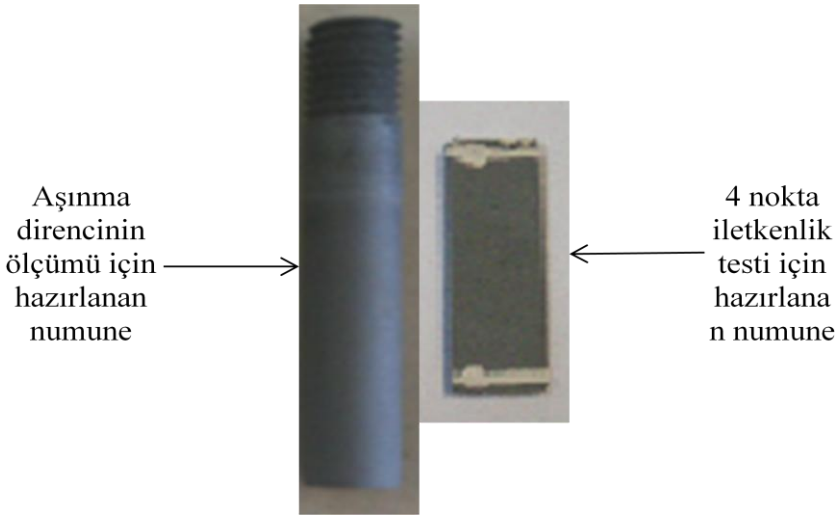
Talaşlı imalat sonrası 1, 2, 3 numaralı numunelerin ve grafitin görünümleri sırasıyla Şekil 5.1' de, Şekil 5.2' de, Şekil 5.3' te ve Şekil 5.4' te yer almaktadır.



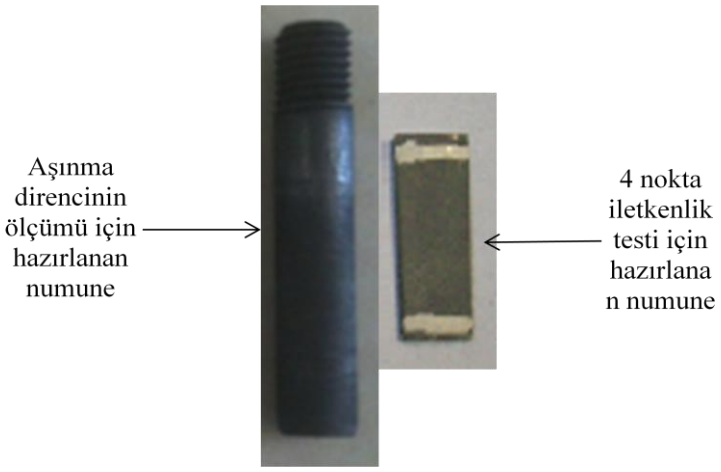
Şekil 5.1 : Talaşlı imalat sonrası '1' no'lu numune



Şekil 5.2 : Talaşlı imalat sonrası '2' no'lu numune.



Şekil 5.3 : Talaşlı imalat sonrası '3' no'lu numune.



Şekil 5.4 : Talaşlı imalat sonrası grafit.

5.2 Elektriksel İletkenlik Testi

Kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinin grafitle karşılaştırılabilmesi için 4 nokta iletkenlik testine tabi tutuldu. Çizelge 5.1' de grafit ve kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri yer almaktadır. Çizelge 5.2' de ise grafit ve kompozitlerin özgül dirençlerine yer verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Grafit ve kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri.

Elektriksel İletkenlik (1/Ω.m) x 10^3	
Grafit	10,998
20% BN içeren numune	2706
30% BN içeren numune	1440
40% BN içeren numune	856

Çizelge 5.2 : Grafit ve kompozitlerin özgül dirençleri.

Özgül Direnç (Ω.m) x 10 $^{-7}$	
Grafit	909
20% BN içeren numune	3,695
30% BN içeren numune	6,95
40% BN içeren numune	11,68

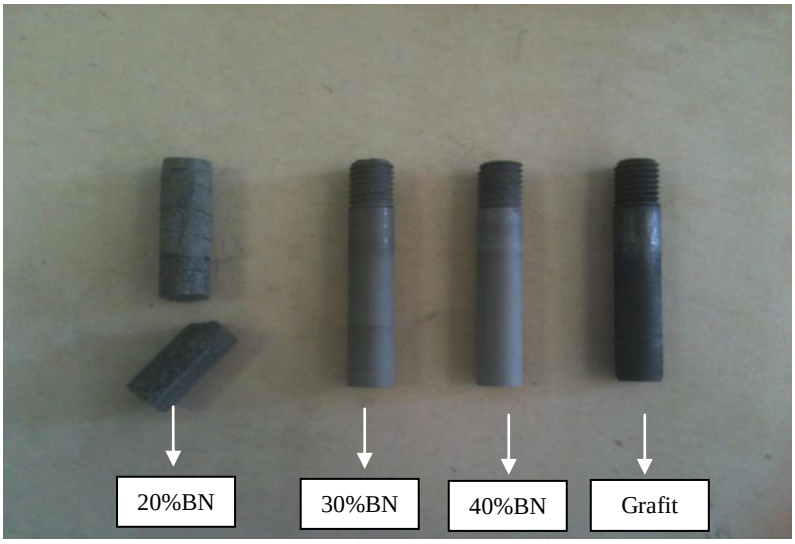
5.3 Aşınma Direnci Testi

Aşınma direnci testi uygulanan 30% BN, 40% BN içeren numunelerin ve grafit numunenin test uygulanmadan önceki ve test sonrasındaki tartım değerleri Çizelge 5.3'de verilmektedir.

Çizelge 5.3 : Numunelerin ağırlık ölçümleri ve kütlece farkları.

	30% BN içeren numune	**40% BN içeren numune**	**Grafit**
İlk tartım (g)	10.004	9.221	5.57
Son tartım (g)	9.988	9.119	5.29
Fark (g)	0.016	0.102	0.28
Kütlece % fark	0.16	1.106	5

Kütlece en fazla aşınmanın (5%) grafitte olduğu deneyler sonucunda tespit edilmiştir. Aşınma direnci testi uygulanan numunelerden en az aşınma ise 30% BN içeren kompozitte olmuştur. Kütlesinin 0.16%' sını kaybeden 30% BN içeren numunenin ardından kütlesinin 1.106%' sını kaybeden 40% BN içeren numune gelmektedir.



Şekil 5.5 : Aşınma direnci testi sonrası numunelerin görünüşleri.

Her bir numunenin sıvı alüminyum içinde döndürülmesinin ardından görünümleri Şekil 5.5'de verilmektedir.

Bu tez çalışmasında günde 800 kg sıvı alüminyum üreten bir tesis temel alınarak bazı hesaplamalar yapılmıştır. 24 saatte 800 kg sıvı alüminyum üreten ve her biri 40 m^2 tabanlı 250 hücreye sahip bir tesisteki ortalama alüminyum üretim hızı (hücre başına) hesaplanmıştır.

$$\frac{800\ kg}{2{,}35\ kg/dm^3} = 340{,}43\ dm^3[litre] \approx 340\ dm^3 \quad \textbf{(5.1)}$$

$$\frac{340\ dm^3}{24\times60} = 0{,}236\ dm^3/dk = 0{,}000236\ m^3/dk \quad \textbf{(5.2)}$$

$$\frac{0{,}000236\ m^3/dk}{40\ m^2} = 5{,}9 \times \frac{10^{-6}m}{dk} = 0{,}0000059\ m/dk \quad \textbf{(5.3)}$$

Daha sonra laboratuar ortamında kurulan aşınma direnci test düzeneğinde dakikada 1300 devir ile döndürülen 3.14 cm çevreye sahip numunelerin çizgisel dönüş hızı hesaplanmıştır.

$$Çizgisel\ dönüş\ hızı = 3{,}14\ cm \times 1300\ d/dk$$

$$= 4082\ cm/dk = 40{,}82\ m/dk \quad \textbf{(5.4)}$$

Bulunan iki sonuç birbiriyle karşılaştırıldığında laboratuarda kurulan aşınma direnci ölçme düzeneğindeki çizgisel dönüş hızının, günde 800 kg üretime sahip bir tesise göre yaklaşık 7 milyon kat olduğu anlaşılmıştır. Bu 7 milyon kat, zaman olarak değerlendirilmek istendiğinde ise sürenin yaklaşık 13 yıl olduğu hesaplanmıştır.

$$\frac{7000000}{365\times24\times60} = 13{,}32\ yıl \approx 13\ yıl \quad \textbf{(5.5)}$$

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

1. TiB_2-BN kompozitinin talaşlı imalatla şekil verilebilirliği BN oranına göre değişmektedir. Aşınma direncinde kullanılmak üzere hazırlanmak istenen 20% BN içeren numune talaşlı imalat esnasında kırılmıştır. Bu sebeple 20% BN içeren kompozitin işlenebilirliğinin olmadığı anlaşılmıştır. Deneyler neticesinde kompozitteki BN miktarı arttığında işlenebilirliğin arttığı görülmüştür. En kolay şekil verilme işlemi 40% BN içeren kompozitte gerçekleşmiştir. Grafit numunenin işlenmesinde ise hiçbir sorun ile karşılaşılmadan istenilen şekil verilmiştir.
2. Kompozitteki % BN oranının artması ile elektriksel iletkenlik değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu duruma rağmen 20% BN, 30% BN ve 40% BN içeren numunelerin her birinin iletkenlik değerlerinin, grafitin iletkenlik değerinden yüksek olduğu anlaşılmıştır.
3. Kompozitteki % BN oranının azalması kompozitin aşınma miktarını azaltmıştır. Ancak aşınma direnci testi uygulanabilen 30% BN ve 40% BN içeren kompozitlerin aşınmalarının grafitten çok daha az olduğu tespit edilmiştir.
4. Aşınma direnci testi esnasındaki çizgisel dönüş hızının, günde 800 kg sıvı alüminyum üreten bir tesise göre 7 milyon kat olduğu hesaplanmıştır.
5. Laboratuar ortamında kurulan aşınma direnci test düzeneğinin 72 saat boyunca 1300 devir/dk' da çalıştırılması ile günde 800 kg sıvı alüminyum üreten bir tesiste 13 yılda oluşacak aşınma miktarları elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] <*http://www.historyofaluminum.com/index.php*>, alındığı tarih: 15.06.2012.

[2] <*http://www.world-aluminium.org/About+Aluminium/Story+of*>, alındığı tarih: 15.06.2012

[3] <*http://www.historyofaluminum.com/timeline.php*>, alındığı tarih: 15.06.2012.

[4] <*http://www.world-aluminium.org/About+Aluminium/Story+of/In+history*>, alındığı tarih: 15.06.2012.

[5] <*http://www.world-aluminium.org/About+Aluminium/Production*>, alındığı tarih: 15.06.2012.

[6] <*http://www.world-aluminium.org/About+Aluminium/Production/Smelting*>, alındığı tarih: 15.06.2012.

[7] Yeşilyurt, M. (1999). *Alüminyum elektrolizi sırasında meydana gelen katot hasarlarının nedenleri*, (lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[8] Etibank. (1992). Alüminyum Endüstrisi (sf. 1-15). *Etibank Yayınları*, Seydişehir.

[9] Erten, R. H. (1987). *7075 alüminyum alaşımında retrogresyon ve yeniden yaşlandırma ısıl işlemi ile özelliklerin optimizasyonu***,** (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[10] TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası. (2004). *Alüminyum Raporu* (sf. 9-12). Ankara.

[11] Hacıoğlu, S. (2007). *Alümina üretiminde Seydişehir boksitinin öğütme boyutunun ekstraksiyon verimine ve süresine etkisi*, (yüksek lisans tezi), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[12]<*http://www.world-aluminium.org/About+Aluminium/Production/Bauxite+mining*>, alındığı tarih: 15.06.2012.

[13]<*http://www.worldaluminium.org/About+Aluminium/Production/Bauxite+mining/Geology+of+Bauxite*>, alındığı tarih: 15.06.2012.

[14] Duman, İ. (2009). *Alüminyum*. Demir Dışı Ders Notları, İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[15] Sarıdede, M.N., Çizmecioğlu, Z., Değerli, S. (2005). The Production of Activated Alumina from Aluminium Hydroxide Based Waste. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 44, 131-136.

[16] Geçkinli, A. E. (1991). *İleri teknoloji malzemeleri* (sf. 60-91). İstanbul, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası.

[17] Sarıdere, M.,N. ve Birol, B. (2005). Özel aluminalar-1, kalsine aluminalar. *Metalurji Dergisi,* 141, 25-30.

[18] Ekinci, V. Ş. (2007). *Alümina takviyeli alüminyum matrisli kompozit malzeme üretimi ve mekanik özelliklerinin araştırılması*, (yüksek lisans tezi), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[19] Habashi, F. (1997). *Handbook of extractive metallurgy: Primary metal, secondary metals, light metals* (Cilt 2, sf. 1044). Weinheim, Wiley-VCH Verlag.

[20] Bor, F. Y. (1989). *Ekstraktif metalurji prensipleri* (Cilt 2, sf. 462-463). İstanbul, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası.

[21] Munro, R. G. (2000). Material properties of titanium diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105, 709-720.

[22] Einarsrud, M. A., Hagen, E., Pettersen, G. ve Grande, T. (1997). Pressureless sintering of titanium diboride with nickel, nickel boride, and iron additives, *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 3013-3020.

[23] Matkovich, V. I. (1977). *Boron and refractory borides*. New York, Springer-Verlag.

[24] Jüngling, T., Sigl, L. S., Oberacker, R., Thümmler, F. ve Schwetz, K. A. (1993). New hardmetals based on TiB_2. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 12, 71-88.

[25] Akarsu, C. (2009). *Titanyum diborür katkılı sıcak preslenmiş bor karbür - silisyum karbür kompozitlerinin özelliklerinin incelenmesi*, (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[26] Aynibal, F. (2009). *IV grubu metal borürlerin ve lantan hekzaborürün mekanokimyasal reaksiyon ortamında sentezlenmesi*, (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[27] Oye, H. ve Sorlie, M. (1994). *Cathodes in aluminium electrolysis* (2nd ed.). Duesseldorf, Aluminium-Verlag.

[28] Maraşlıoğlu, D. (2005). *Titanyum diborür üretimi*, (yüksek lisans tezi), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[29] Yücel, O., Derin, C. B., Kol, Z. İ. Ve Alkan, M. (2008). *Magnezyotermik yöntemle TiB_2 tozu üretimi*, TÜBİTAK MAG Proje 105M339, İstanbul.

[30] Weimer, A. W. (1997). *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing* (sf. 90-237). Colorado, Chapman&Hall.

[31] Zhang, H., Nora, V. ve Sekhar, J. A. (1994). Materials used in the Hall-Heroult cell for aluminum production. *The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 108.

[32] Eustathopoulos, N., Nicholas, M. G. ve Drevet, B. (1999). *Wettability at high temperatures* (sf. 296-297-310-420). Amsterdam, Pergamon.

[33] Weirauch, D. A., Krafick, W. J., Ackart, G. ve Ownby, P. D. (2005). The wettability of titanium diboride by molten aluminum drops *Journal of Materials Science*, 40, 2301-2306.

[34] Boxall, L. G., Cooke, A. V. ve Hayden, H. W. (1984). TiB_2 cathode material: application in conventional VSS cells. *Journal of Light Metal*, 36, 35-39.

[35] Billehaug, K. ve Oye, H. A. (1980). *Inert cathodes for aluminium electrolysis in hall-heroult cells(I)* (Cilt 56, sf. 642-648). Duesseldorf, Aluminium-Verlag.

[36] Rhee, S. K. (1970). Wetting of ceramics by liquid aluminum. *Journal of the American Ceramic Society*, 53, 386-389.

[37] Venkateswaran, T., Basu, B. ve Kim, D. Y. (2004). Spark plasma sintering of TiB_2-based composites, *International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering*, Chennai, India, 20-22 Aralık.

[38] Mroz, C. (1995). Titanium diboride. *American Ceramic Society Bulletin*, 74, 158-159.

[39] Koh, Y. H., Lee, Y. Ve Kim, E. (2000). Effect of hot-pressing temperature on densification and mechanical properties of titanium diboride with silicon nitride as a sintering aid. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 1542-1544.

[40] Jiang, Z. ve Rhine, W. E. (1993). Preparation of titanium diboride from the borothermic reduction of TiO_2, $TiO_x(OH)_y$, or $Ti(O\text{-}n\text{-}Bu)_4$ – derived polymers. *Journal of the European Ceramic Society*, 12, 403-411.

[41] Töre, İ. (2006). *Hegzagonal bor nitrür toz sentezi ve sinterleme davranışları*, (doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[42] Bilgi, E. (2007). *Production of titanium diboride*, (yüksek lisans tezi), Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara.

[43] Alkoy, S. (1994). *Turbostratik bor nitrürün kristalizasyon davranışı ve karakterizasyonu*, (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[44] Çelik, Ç. (2010). *Nano titanyum diborür katkılı sıcak preslenmiş hegzagonal bor nitrür-titanyum diborür kompozitlerinin özelliklerinin incelenmesi*, (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[45] Ertuğ, B. ve Addemir, O. (2003). Hegzagonal bor nitrür seramik tozlarının temel endüstriyel üretim yöntemleri. *Metalurji Dergisi*, 136, 54-58.

[46] Vel, L., Demazeau, G. ve Etourneau, J. (1991). Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications. *Materials Science and Engineering: B*, 10, 149–164.

[47] Jansen, M. (2002). *High performance non-oxide ceramics II:Hexagonal boron nitride* (sf. 4-38). Berlin, Springer-Verlag.

[48] ETİ Holding A.Ş. (2003). *Bor nitrür ön fizibilite etüdü* (sf. 3-8). Ankara.

[49] Okamoto, H. (2000). B-N (boron-nitrogen). *Journal of Phase Equilibria*, 21, 208.

[50] Paine, R. T. ve Narula, C. K. (1990). Synthetic routes to boron nitride. *Chemical Reviews*, 90, 73-91.

[51] Ebin, B. (2007). *Hexagonal boron nitride*. Hard Metal Compounds Lecture, İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[52] Pekin, Ş. (1992). *The reaction rate controlling steps and turbostatic-hexagonal structure transition in hBN synthesis*, (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[53] Frederikse, H. P. R., Kahn, A. H., Dragoo, A. L. ve Hosler, W. R. (1985). Electrical resistivity and microwave transmission of hexagonal boron nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 68, 131-135.

[54] Sinclair, W. ve Simmons, H. (1987). Microstructure and thermal shock resistance of BN composites. *Journal of Materials Science Letters*, 6, 627-629.

[55] Smith, E. A. (1971). Graphite and boron nitride. *Powder Metallurgy*, 14, 110-123.

[56] Lelonis, D. A. (2003). *Boron nitride powder a review*. GE Advanced Ceramics Publications.

[57] Schwetz, K. A. (1985). *In Ullman's encyclopedia of industrial chemistry: Boron carbide, boron nitride and metal borides* (Cilt 4, sf. 295-307). Weinheim, Wiley-VCH Verlag.

[58] Lipp, A., Schwetz, K. A. ve Hunold, K. (1989). Hexagonal boron nitride, fabrication properties and applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 5, 3-9.

[59] Haubner, R., Wilhelm, M., Weissenbacher, R. ve Lux, B. (2002). *High performance non-oxide ceramics II: Boron nitrides – properties, synthesis and applications* (Cilt 102, sf. 1-45). Berlin, Springer-Verlag.

[60] <*www.momentive.com*>, alındığı tarih: 07.01.2010.

[61] Fujii, H., Shan P. ve Nogi, K. (2007). Effect of temperature and surface roughness on the wettability of boron nitride by molten aluminium. *Journal of Materials Science*, 42, 3566.

[62] Demirkesen, E. (2009). *Kompozit malzemeler*. Malzeme Karakterizasyonu Ders Notları, İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[63]<*http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/malzeme_bilgisi/kompozit%20malzemeler.pdf*>, alındığı tarih: 26.06.2012.

[64] Gümüşderelioğlu, M. (2004). Geleceğin malzemeleri. *Bilim ve Teknik Dergisi*, Haziran, 2-5.

[65] Ünal, O. (t.y.). *Yapı malzemesi ders notları* . Alındığı tarih: 07.06.2010, adres: <www.haddemetal.com/tr/Download/Kompozit%20Malzemeler.pdf>.

[66]<*http://sintec-keramik.com/sintec-en/evaporator-boats_properties.html*>, alındığı tarih: 10.12.2009.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Eda ERGÜN

Doğum Yeri ve Tarihi: ANKARA – 07.04.1987

E-Posta: edaergun@hotmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi