İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE B_4C ÜRETİMİNDE KATALİZÖRLERİN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan ÖZER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE B_4C ÜRETİMİNDE KATALİZÖRLERİN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan ÖZER
(506941083)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506941083 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hasan ÖZER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi ile B_4C Üretiminde Katalizörlerin Etkilerinin Araştırılması"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Onuralp YÜCEL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Filiz Çınar Şahin** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 14.12.2013
Savunma Tarihi : 23.01.2014

Eşime ve çocuklarıma,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın danışmanlığını üstlenen değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım

Deneysel çalışmalarımda her konuda destek olan Araştırma Görevlileri Ahmet TURAN, Murat ALKAN ve Mehmet BUĞDAYCI'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans deneysel çalışmalarımda kimyasal analizlerdeki yardımları için kimya mühendisi Z. İnci KOL'a ve kimyager M. Hakan MORCALI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmamda gerekli olan yüzey alanı ve X-ışınları analizleri için bana destek veren teknisyen Hüseyin SEZER ve Dr. Mehmet DOKUR'a teşekkür ederim

Her türlü desteği hiç bir zaman benden esirgemeyen sevgili annem Seza ÖZER ve babam Hüseyin ÖZER'e .sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım ve tez çalışmalarım süresince gösterdiği anlayış ve verdiği destek için sevgili eşim Sıla ÖZER, kızlarım Ecrin ÖZER ve Ceylin Zehra ÖZER'e teşekkür ederim.

Ocak 2014

Hasan ÖZER
(Metalurji Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. KARBÜRLER VE BOR KARBÜR **3**
2.1 Karbürler ve Bor Karbür Yapıları 3
2.2 Bor Karbür 5
2.2.1 Bor karbürün yapısı 5
2.2.2 Bor karbürün fiziksel ve mekanik özellikleri 7
2.2.3 Bor karbürün kimyasal ve termodinamik özellikleri 8
3. BOR KARBÜR ÜRETİM YÖNTEMLERİ **11**
3.1 Karbotermik Yöntemle B_4C üretimi 12
3.2 Gaz Fazda B_4C Sentezleme Yöntemleri 15
3.3 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi İle B_4C Üretimi 16
3.3.1 Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi 16
3.3.1.1 SHS reaksiyonlarında sıcaklık değişimleri 18
3.3.1.2 SHS yöntemine etki eden parametreler 21
3.3.1.3 SHS yönteminde kullanılan ateşleyiciler 22
3.3.1.4 SHS yöntemi türleri 22
Alan aktifleştirilmiş SHS (FACS) 23
Mekanik aktifleştirilmiş SHS (MRS, MASHS) 23
3.3.1.5 SHS yöntemi ile üretilen ürünler ve kullanım alanları 23
3.3.1.6 SHS yönteminin avantajları 27
3.3.2 SHS yöntemi ile B_4C üretilmesi 27
3.4 Organik Karışımlardan Bor Karbür Üretim Yöntemleri 30
3.5 Bor Karbür Kullanım Alanları 33
4. TERMODİNAMİK İRDELEMELER **35**
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **39**
5.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler 40
5.2 SHS Deneylerinin Yapılışı 41
5.3 Çözümlendirme Deneyleri 42
5.4 Karakterizasyon Çalışmaları 42
6. DENEY SONUÇLARI **45**
6.1 Farklı Katalizör İlaveli SHS Deney Sonuçlarının İrdelenmesi 45
6.2 Çözümlendirme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi 47
6.3 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve MgO Katkı Oranları Değişiminin Etkileri 50
6.3.1 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katkı oranları değişiminin nihai ürünlere etkisi 51

6.3.2 Değişen oranlarda MgO katkısının nihai ürünlere etkisi 52
6.3.3 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve MgO katkı oranları değişimin yüzey alanına etkisi 54
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 57
KAYNAKLAR 61
EKLER 65
ÖZGEÇMİŞ 71

KISALTMALAR

BET	: Brunauer–Emmett–Teller
CS	**:** Combustion Synthesis
DBBT	**:** Ductile-to-Brittle Transition Temperature
EAF	**:** Electric Arc Furnace
FACS	**:** Field Activated SHS
HIP	: Hot-Izostatik Pressing
MRS	**:** Mechanically Induced Self-propagating Reactions
MASHS	**:** Mechanically Activated Self-propagating High-Temperature Synthesis
PVA	**:** Poly Vinyl Alcohol
PVBO	**:** Poly Vinyl Borate
SHS	**:** Self-Propagating High Temperature Synthesis
XRD	**:** X-Ray Diffraction

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı karbürlerin özellikleri. [16] 4
Çizelge 2.2 : B_4C'ün fiziksel ve mekanik özellikleri [16]. 8
Çizelge 2.3 : B_4C termodinamik özellikleri [16] 9
Çizelge 3.1 : SHS yönteminin 1967-1990 yılları arasında kronolojik gelişimi [29]. 17
Çizelge 3.2 : SHS yöntemi ile üretilen bazı bileşikler [34]. 25
Çizelge 3.3 : H.C. Starck firmasının piyasaya sürdüğü B_4C tozlarının kimyasal içerikleri [47]. 34
Çizelge 3.4 : H.C. Starck firmasının piyasaya sürdüğü B_4C tozlarının yüzey alanı ve tane boyut dağılımları [47]. 34
Çizelge 4.1 : B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol ve 45,76:47,93:6,31 Ağ. % oranlarındaki başlangıç karışımına ağırlıkça % 5 katalizör ilavesi ile yapılan SHS deneyleri için hesaplanan entalpi, spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri [48]..... 37
Çizelge 5.1 : Deneylerde kullanılan B_2O_3'ün içerdiği safsızlıklar 40
Çizelge 5.2 : Deneylerde kullanılan Mg tozunun elek analizi 40
Çizelge 6.1 : SHS reaksiyonlarında elde edilen ürün miktarları ve ürünlerin kimyasal analiz sonuçları 45
Çizelge 6.2 : Çözümlendirme ve süzme sonrası filtre keklerinde elde edilen B_4C tozları kimyasal analiz sonuçları 48
Çizelge 6.3 : Çözümlendirme sonrası elde edilen çözeltinin kimyasal analizi..... 50
Çizelge 6.4 : Çözümlendirme ve süzme sonrası filtre keklerinde elde edilen B_4C tozlarının yüzey alanı ölçüm sonuçları 50
Çizelge 6.5 : Değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katalizör katkılı SHS ürünleri ile liç kekleri ağırlıkları..... 52
Çizelge 6.6 : Değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katalizör katkılı SHS ürünleri liç keklerinin kimyasal analizleri ve çözeltiye geçen bor miktarları. (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol). 52
Çizelge 6.7 : Değişen oranlarda MgO katalizör katkılı SHS ürünleri ile liç kekleri ağırlıkları (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol)..... 54
Çizelge 6.8 : Değişen oranlarda MgO katalizör katkılı SHS ürünleri liç kekleri kimyasal analizleri ve çözeltiye geçen bor miktarları (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol)..... 54
Çizelge 6.9 : MgO ve $MgSO_47H_2O$ katkı oranları değişimininin SHS ürünleri filtre keklerinin yüzey alanı üzerinde etkisi. 55
Çizelge A.1 : SHS deneyleri girdiler listesi ve SHS ürün miktarı.....67
Çizelge A.2 : Çözümlendirme deneyleri girdiler listesi ve liç keki ağırlıkları.....68
Çizelge B.1 : SHS ürünleri bor ve magnezyum analizleri sonuçları.....69
Çizelge B.2 : Filtre kekleri kimyasal analiz ve yüzey alanı ölçümü sonuçları ile liç çözeltisine geçen bor miktarı.....70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : B-C ikili denge diyagramı [4]. 5
Şekil 2.2 : Rombohedral B_4C birim hücre yapısı [4]. 6
Şekil 2.3 : Bor/karbon oranının bor karbür sertliği üzerinde etkisi. 7
Şekil 3.1 : B_4C üretiminde kullanılan bazı reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri .. 12
Şekil 3.2 : B_4C üretiminde kullanılan elektrik ark fırınının şematik gösterimi [25]. 13
Şekil 3.3 : Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yönteminin (SHS) şematik gösterimi. 17
Şekil 3.4 : SHS reaksiyonunda faz dönüşümü içermeyen durumda, reaktanlar ve ürünler için entalpi-sıcaklık değişiminin şematik gösterimi [33,34]..... 19
Şekil 3.5 : SHS sisteminde yanma dalgasının yapısı: I- Başlangıç karışımı, II- Ön ısınma, III- Yanma bölgesi, IIIa- Yanma arkası bölge, IV- Faz ve yapı dönüşümleri, V- Ürünlerin soğuması, VI- Nihai SHS ürünleri [29]..... 21
Şekil 3.6 : Demiryolu raylarının termit kaynağı ile birleştirilmesi [33]. 26
Şekil 3.7 : SHS yöntemi ile üretilen tozlardan şekillendirilmiş bazı endüstriyel ürünler a) $MoSi_2$ yüksek sıcaklık ısıtma elemanları, b) Enfraruj kalkojen camlar, c) WC talaşlı imalat aparatları, d) Si_3N_4 rulman, e)TiC yüzükler. 26
Şekil 3.8 : B_2O_3 + Mg + C başlangıç toz karışımından SHS yöntemi ile B_4C üretiminin şematik gösterilmesi 29
Şekil 3.9 : Bor karbür kullanımına örnekler: a) Bor karbür kullanılarak parlatılmış camlar, b) Bor karbür kumlama nozülleri, tel çekme ve form kalıpları c)B_4C miğfer, d) B_4C saldırı helikopteri pilot kabin zırhı, e) nükleer reaktör kontrol çubukları 33
Şekil 4.1 : B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol oranlarındaki başlangıç karışımına katalizör ilavesi ile adyabatik sıcaklığın değişimi..... 36
Şekil 4.2 : MgO ilavesinin1:3:0,8 mol B_2O_3:Mg:C başlangıç karışımlı SHS reaksiyonunda oluşabilecek fazlara etkisi [48]. 37
Şekil 5.1 : SHS yöntemi ile B_4C üretiminde gerçekleştirilen deneysel çalışmaların akış diyagramı. 39
Şekil 5.2 : SHS deney setinin şematik görünümü 1. Güç kaynağı, 2. Elektrik kablosu, 3. Bakır reaksiyon potası, 4.Ağırlık, 5. Şarj karışımı, 6. W direnç teli, 7. Paslanmaz çelik kapak 41
Şekil 5.3 : Çözümlendirme deneyleri şematik gösterimi (1. Isıtma ve manyetik karıştırma sistemi, 2. Kontak termometre, 3. Cam beher, 4. Liç çözeltisi, 5. Manyetik balık) 42
Şekil 6.1 : B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol başlangıç karışımlı ve Ağ. %5 katalizör katkılı SHS ürünlerinin XRD paternleri. 46
Şekil 6.2 : B_2O_3:Mg:C = 1:2,5:0,8 mol başlangıç karışımlı ve Ağ. %5 katalizör katkılı SHS ürünlerinin XRD paternleri. 46
Şekil 6.3 : B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol ve %5 katalizör başlangıç karışımlı SHS ürünlerinin liç kekleri XRD-paternleri. 49

Şekil 6.4 : B_2O_3:Mg:C = 1:2,5:0,8 mol ve %5 katalizör başlangıç karışımlı SHS ürünlerinin XRD-paternleri. 49
Şekil 6.5 : Değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katalizör katkılı SHS ürünlerinin XRD-paternleri (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol). 51
Şekil 6.6 : Değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katalizör katkılı SHS ürünleri liç keklerinin XRD-paternleri (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol). 51
Şekil 6.7 : Değişen oranlarda MgO katalizör katkılı SHS ürünlerinin XRD paternleri (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol). 53
Şekil 6.8 : Değişen oranlarda MgO katalizör katkılı SHS ürünleri liç keklerinin XRD paternleri (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol). 53
Şekil 6.9 : MgO ve $MgSO_4 7H_2O$ katkı oranı değişiminin SHS ürünleri filtre keklerinin yüzey alanı üzerinde etkisinin grafiksel gösterimi. 55

KENDİLİĞİNDEN İLERLEYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZİ YÖNTEMİ İLE B_4C ÜRETİMİNDE KATALİZÖRLERİN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (Self-propagating high temperature synthesis: SHS) bir çok ileri teknoloji seramiğin üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntemde; metaloksit ve metalik tozlar istenen nihai ürünü verecek ve tepkimenin serbest enerjisi negatif olacak bileşimde ve stokiyometride karıştırılır. Tekime koruyucu gaz atmosferinde gerçekleştirilebildiği gibi açık atmosferde de gerçekleştirilebilmektedir. Sadece tepkimeyi başlatmak üzere bir varyak yardımı ile sisteme enerji verilmektedir. Reaksiyonun serbest enerji değişimi negatif olduğu için ısı veren tepkime esnasında yüksek miktarda enerji açığa çıkar ve bu durum tepkimenin sürekli devam ederek girenlerin tamamının ürüne dönüşmesini sağlar.

SHS yöntemiyle üretim genellikle iki aşamalıdır ve tepkime sonrası oluşan yan ürünler asit liçi ile çözeltiye alınarak istenen ürün saflaştırılmaktadır. Bu tez çalışmasında, önemli bir ileri teknoloji seramik malzeme olan bor karbürün (B_4C) SHS yöntemi ile üretilmesine çeşitli katalizör malzemelerin etkileri araştırılmıştır.

Deneylerde bor kaynağı olarak bor oksit (B_2O_3), redükleyici olarak magnezyum metali (Mg), karbon kaynağı olarak karbon karası ve katalizör olarak da potasyum klorat ($KClO_3$), potasyum hidrojen sülfat ($KHSO_4$), magnezyum sülfat hepta hidrat ($MgSO_47H_2O$), sodyum klorür (NaCl), magnezyum oksit (MgO) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) kullanılmıştır. Öncelikle, 1:3:0,8 ve 1:2,5:0,8 (mol:mol:mol) olmak üzere iki farklı B_2O_3:Mg:C başlangıç karışımına ağırlıkça % 5 oranında katalizör maddeler ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Deneyler silindirik bakır pota içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SHS ürünleri stokiyometrik oranın % 50 fazlası HCl ile çözümlendirme yapılarak MgO ve oluşan diğer oksitler çözeltiye alınmış ve B_4C elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen ara ve nihai ürünlerin karakterizasyonu için X-ışınları, yüzey alanı (BET), karbon ve oksijen analizi ile kimyasal analiz yöntemleri kullanılmıştır.

X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) ile SHS ürünlerinde ağırlıklı olarak MgO fazının bulunduğu ve indirgenemeyen B_2O_3'ün serbest yapıda veya MgO ile tepkimeye girerek magnezyum borat [$Mg_3B_2O_6$/$Mg_3(BO_3)_2$] yapısını oluşturduğu belirlenmiştir. Yine X-ışınları analizi ile filtre keklerinde bor karbürün yanında serbest karbonun varlığı da tespit edilmiş, karbon analizi ile bu serbest karbonun yaklaşık ağırlıkça % 25'e kadar çıkabildiği belirlenmiştir. Yapılan oksijen analizlerinde filtre keklerinde % 1 ile % 2 oranlarında oksijenin mevcut olduğu saptanmıştır.

Liç çözeltilerine yapılan kimyasal analizlerde yüksek oranda borun çözünerek yaklaşık % 20-25 oranında verim kaybına sebebiyet verdiği saptanmıştır. Bunun nedeni olarak B_2O_3'ün tamamen indirgenememesi ve $Mg_3(BO_3)_2$ yapısının oluşması gösterilebilir.

Yüzey alanı analizlerinde MgO, Na_2SO_4 ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katkılı SHS deneylerinde konvansiyonel yöntemle veya katalizör kullanılmadan yapılan SHS deneylerine oranla daha yüksek yüzey alanına sahip bor karbür tozları üretildiği belirlenmiştir.

Değişen oranlarda MgO ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katalizör katkısının etkisi ikinci grup deneylerde incelenmiştir. Özellikle %5 ve %7 MgO katkılı deneylerde filtre kekleri yüzey alanının yaklaşık 30 m^2/g civarında olduğu tespit edilmiştir.

THE INVESTIGATION OF EFFECTS OF CATALYSTS ON THE PRODUCTION OF B_4C VIA SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

SUMMARY

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is a relatively novel and simple method for producing certain advanced ceramic, composites and intermetallic materials. This process has received considerable attention as alternative to conventional furnace technology. The principle concept of this process is that, such as burning of coil or wood, when initiated, a highly exothermic reaction can become self-sustaining and will propagate through the reactant mixture in the form of combustion wave. For this happen, chemical reaction must have relatively high activation energy and must also generate sufficient amount of heat for the continuity of the combustion wave.

The SHS method has been used for synthesize advanced materials and inorganic compounds for more than a century. However, the systematic study of this method was discovered by Merzhanov and his associates in 1967 in former Russia. Actually more than 500 compounds such as borides, carbides, nitrides, aluminides silicides, hydrides, intermetallics, carbonitrides, cemented carbides, chalgogenides, binary compounds and composites have been synthesizing by this process. These materials can be applied in industry as resistive heating elements, powders for further processing, abrasives, cutting tools, polishing powders, shape memory alloys, steel processing additives, high temperature intermetallic compounds, electrodes for electrolysis of corrosive media, coatings for containment of liquid metals or corrosive media, thin film and coating and composite materials etc.

When compared to the processes for synthesis-advanced materials like conventional furnace process or reaction in shock and detonation waves etc., the SHS method has very important advantages. The products obtained with this method are more pure due to the generated high temperature, which can volatilize low boiling point impurities; the simplicity of the process avoid the need for expensive processing equipment and facilities; because the exothermic reaction time is very short, the operating and processing costs are low; formation of metastable phases are possible due to high thermal gradients and rapid cooling.

One of the methods to produce iron free boron carbide powders (B_4C) is the SHS process. This process comprises reaction of anhydrous boric acid powders (B_2O_3) with magnesium powders as reducing agent and carbon black powders as carburizer. Leaching the reaction products in an aqueous hydrochloric acid media follows process. In this study, effects of various additives as catalyst in the SHS stage on the production of B_4C were investigated. Definite proportions of catalysts, potassium chlorate ($KClO_3$), potassium hydrogen sulphate ($KHSO_4$), magnesium sulphate hepta hydrate ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), sodium chloride (NaCl), magnesium oxide (MgO) and

sodium sulfate (Na_2SO_4), were mixed with initial SHS charge mixtures containing B_2O_3, magnesium and carbon black powders. Two different molar ratios were used for initial SHS mixtures as 1 B_2O_3 - 3 Mg - 0.8 C and 1 B_2O_3 - 2.5 Mg - 0.8 C. After the SHS step, an acid leaching process was applied to the reaction products. Leach cakes were dried and characterized by using XRD (X-Ray Diffraction Spectroscopy), surface area measurement-BET and chemical analysis methods. The obtained results were compared with the literature.

Boron carbide (B_4C) is the fourth hardest material after diamond, boron carbo nitride (heterodiamond, BC_2N) and cubic boron nitride and it is even harder than diamond and cubic boron nitride above 1300^oC. Due to its excellent hardness, low density (2,52 g/cm^3), good chemical resistance and very good neutron absorption cross-section, B_4C is used in many areas such as high performance body tiles, abrasive tools, lightweight armor body, ceramic composites, control and shielding material in nuclear industry etc.

B_4C can be synthesized by several methods, such as direct reaction of carbon with boron, carbothermic reduction of boron oxide, reduction of BCl_3 by CH_4 with laser (1500^oC). B_4C nanoparticles can be produced by using BBr_3 and CCl_4 as the reactants and metallic Na as the coreductant and by a reaction of boron from thermal decomposition of MgB_2 with carbon nano tubes. Each process has some advantages and disadvantages. B_4C powders with high purity can be synthesized from elemental boron and carbon directly, but the high cost of these elements make this process unattractive. The main industrial method for the production of B_4C is the carbothermal reduction of boron oxide and/or boric acid in a batch electric arc or resistance furnace. However, the process requires high temperature, also the process is expensive and time consuming. Because the product is in coarse grained, it needs crushing and intensively milling to produce powder and then milled powder requires an acid leaching for purification. Laser process requires expensive equipment and the productivity is low. The row materials for sol-gel method are very expensive and the process is inconvenient.

Comparing with the other methods, production of B_4C powders by using SHS method provides an attractive low cost and simple alternative. Here we report our investigations about the effect of various ad dives as catalyst in SHS stage of magnesiothermic synthesis of B_4C.

In the SHS experiments, B_2O_3 (98.60% pure and particle size < 53 μm), Mg (99.7% pure and particle size < 150μm), carbon black powders (99.8% pure and surface area with 27 m^2/g) and technical powders of additive catalyst were used. B_2O_3 powder was obtained by the calcination of 99.5% boric acid (H_3BO_3 Eti Holding Inc.) in a Ni crucible at 1073 K for 2 hours followed by milling and sieving.

The initial mixtures were prepared from dried powders at molar ratios of B_2O_3:Mg:C as 1:3:0.8 and 1:2.5:0.8 and firstly 5% of additive catalyst. The powder mixtures (100 g) were charged into a spherical Cu crucible, which has 10 mm thickness, 38 mm inner diameter and 145 mm height, and compacted with vibration. W resistance wire was placed on the surface of mixture and then the reaction was realized by passing electricity through the resistance wire. The obtained SHS products were discharged and milled below 45 μm and then leached (25 g) with aqueous 150% of the stoichiometric HCl (353 K, 60 min, 400 rpm, 1/10 solid/liquid ratio). Leach cakes

were dried and characterized by using X-ray diffractometer (Rigaku miniflex powder XRD analyzer, Cu Kα X-ray tube (30 kV; 15 MA)). B and Mg contents of samples were measured by using atomic absorption spectrometer (Perkin Elmer Analyst 800) and C content was measured with ELTRA CS-800 and O content was measured with ELTRA ONH 2000. Particle size of products was measured by using BET absorption method (Quantachrome Nova 2200e).

Oxygen content was also analyzed in some leached products and was found as 1.41 and 2.59 wt.%. It was seen that small amount of magnesium borate structure was still present in the leached products. According the XRD and chemical analysis between 15 and 35 wt. % of free carbon was still present in the leached products too and the highest amount of B_4C in leach cakes was nearly 80 wt.%.

As it is shown in XRD pattern, $Mg_3(BO_3)_2$ (magnesium borate) occurred in SHS stage as a byproduct and it caused the lost of boron to the leach solution and decreased the yield of B_4C.

Specific surface area of the commercial B_4C was given as 4.92 m^2/g and the B_4C produced without additives via SHS as 15.56 m^2/g. According to result of our surface area measurement on leached SHS product we can say that with the addition of catalyst via SHS method, it is possible to produce B_4C powder with larger specific surface area than the commercial method and than SHS method without catalyst addition.

According to the XRD-pattern and chemical analysis results, there is an important amount of free carbon still exists in leached product. Further studies should be considered to obtain less or no free carbon in leached product with the less addition of carbon black powder to the initial SHS mixture.

1. GİRİŞ

Bor ve bor içerikli birçok ileri teknoloji malzeme üretiminin ana hammaddesi bor oksittir (B_2O_3) ve Türkiye 935.800.000 ton B_2O_3 rezervi ile toplam dünya rezervlerinin yaklaşık % 72,5'ine sahiptir. 2012 yılında Dünya bor talebinin % 46'sının Eti Maden, % 23'ünün RT Borax, % 31'inin de diğer üreticiler tarafından karşılandığı tahmin edilmektedir. 2012 yılında Eti Maden'in bor satışları miktar bazında 1.800.000 ton, değer bazında 822.000.000 USD olarak gerçekleşmiştir [1]. Ancak ülkemiz sahip olduğu bor rezervlerini kolemanit ($2CaO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}5H_2O$) ve üleksit ($NaCaB_5O_6(OH)_6{\cdot}5H_2O$) gibi konsantre bor ürünleri veya boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7{\cdot}5H_2O$), borik asit (H_3BO_3) veya B_2O_3 gibi rafine bor kimyasalları olarak piyasaya sürmekte, katma değeri çok daha yüksek olan nihai ürünlere dönüştürememektedir.

Kovalent bağlara sahip olan bor, karbon veya azot bileşikleri bilinen en sert yapay malzemelerdir. Elmas, BC_2N ve kübik bor nitrürden (c-BN) sonra literatürde bilinen en sert dördüncü malzeme bor karbürdür (B_4C) [2]. Bor karbür bu özelliğini yüksek sıcaklıklarda da muhafaza edebilmektedir ve 1300 ^oC sıcaklıkta elmas ve c-BN den daha serttir [3].

Bor karbür yapıları, içerisindeki B/C oranına göre çeşitlilik göstermektedir. %20 atomik C içeren B_4C stokiyometrisi, bor karbürün genel bileşik formülü olarak kabul edilmektedir ve en kararlı bor karbür yapısıdır. Yapılan araştırmalarda, bor karbür içerisindeki karbon atomları oranının % 8,8-20 arasında olduğu tespit edilmiştir [4].

Bor karbür, yüksek sertliğin yanında düşük yoğunluğa sahip, refrakter seramik grubuna giren ve ileri teknolojik uygulamalarda kullanılan bir malzemedir. Diğer önemli özelliklerinin arasında yüksek sıcaklıklarda yüksek elastik modül, kimyasallara karşı çok yüksek dayanıklılık ve yüksek nötron tutma kabiliyetine sahip olmak sıralanabilir. Bu ileri seviyedeki özellikleri ile bor karbür, endüstride refrakter kalıp malzemesi, bağlayıcı, aşıdırıcı, kumlama cihazlarında nozul ve savunma sanayiinde zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır. Nükleer reaktörlerde,

bünyesindeki bor elementinin yüksek nötron tutma kabiliyeti sayesinde reaktör kontrol çubuğu ve nötron absorblama plakaları olarak kullanılmaktadır [5].

Bor karbür endüstriyel olarak; bor oksit ve karbonun bor karbürün ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda elektrik ark veya direç fırınında karbotermik redüksiyonu ile üretilmektedir [6]. Bununla birlikte; bor karbür tozu üretmek için çeşitli yöntemler kullanılmakta ve yeni yöntemler sürekli araştırılmaktadır. Bu yöntemler arasında; bor ve karbon elementlerinin doğrudan reaksiyonu [7], BCl_3 gazının CH_4 tarafından 1500^oC civarında lazer ile redüksiyonu [8], BBr_3'ten CCL_4 ile yardımcı indirgeyici Na kullanılarak B_4C sentezlenmesi [9], sol gel yöntemi [10], SHS yöntemi ile magneziyotermik B_4C üretimi [11], borik asitin alüminatermik redüksiyonu [12], borik asit ve gliserin karışımından karbotermik redüksiyon ile bor karbür sentezlenmesi [13] ve bor oksit, çay şekeri ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ve sülfirik asit karışımından B_4C sentezlenmesi [14] örnek olarak gösterilebilmektedir.

Ülkemiz bor hammaddesi bakımından oldukça zengin olmasına rağmen üretim konsantre veya rafine bor oksit ürünleri olarak kalmış, katma değeri yüksek bor bileşiklerinin üretimine geçilememiştir. Bunun nedeni gelişmiş özelliklere sahip bor bileşiklerinin genellikle yüksek enerji tüketimi ve ileri teknoloji kullanılarak üretilebilmesidir. İleri teknoloji ve yüksek enerji tüketimine ihtiyaç duyulmaksızın bor karbür üretilmesi, B_2O_3 ün karbon varlığında kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi kullanılarak magneziyotermik indirgenmesi ile mümkündür [11]. Bu çalışmanın amacı katalizör görevi görebilecek katkı malzemeleri kullanılarak SHS yöntemi ile bor karbür (B_4C) üretiminde verimi artırmak ve katalizör malzemelerinin nihai ürünlere olan etkisini araştırmaktır.

2. KARBÜRLER VE BOR KARBÜR

2.1 Karbürler ve Bor Karbür Yapıları

Karbon (C), hidrojen helyum ve oksijenden sonra evrende en çok bulunanan dördüncü elementtir. Bilinen bütün yaşam formlarında bulunan ve insan vücunda oksijenden sonra ağırlıkça en fazla yer alan (Ağ.% 18,4) element olan karbon, doğada diğer elementler ile çok farklı özelliklere sahip bileşikler yapar (örn. CO_2, CH_4, CCl_4,). Ancak, karbür terimi kural olarak, karbonun sadece yaklaşık olarak kendine eşit veya daha düşük elektronegatifliğe sahip elementler ile yaptığı bileşiklere denir. Karbürler; ara yer, kovalent bağlı, geçiş ve tuz benzeri karbürler olmak üzere dört temel grupta tanımlanmıştır [15].

Karbür oluşumunda ve karbürlerin özelliklerinde etkili olan diğer faktörler, bir araya gelen elementlerin atomik çapı ile birbirleri arasında oluşturdukları bağın iyonik, kovalent veya metalik olmasıdır.

Ara yer karbürlerinde iki element arasındaki elektronegatiflik farkı büyüktür. Bununla birlikte, karbon atomunun çapı diğer atomun çapından birim hücre kafesi boşluklarında yuvalabilecek kadar küçüktür. Bağ kısmen kovalent ve iyonik, çoğunlukla metaliktir. Bu nedenle ara yer karbürleri metale benzer. Metal alaşımlarında olduğu gibi bileşimleri genellikle belirsizdir. Periyodik tablo A grubu elementlerinin (Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) oluşturduğu ara yer karbür grubunun karakteristik özellikleri aşağıdaki gibidir.

- Tamamı refrakter özellik gösterir
- Arayer yapısı metalik, kovalent ve iyonik bağ kombinasyonuna öncülük eder.
- Aslında stokiyometrik olmayan fazlar oluşturmaktadırlar.
- Seramik malzemelerin fiziksel özellikleri ile metallerin elektriksel özellikleri kombinasyonuna sahiptirler. Yüksek sertlik ve gerilme dayanımı ile yüksek ısıl ve elektrik iletkenliği gösterirler.
- Malzeme grupları arasında en yüksek ergime sıcaklığına sahiptirler.
- Isıl ve kimyasal kararlılıkları yüksektir.

Kovalent karbürlerde iki element arasındaki elektronegatiflik farkı azdır. Karbon atomunun çapı diğer atomdan çok az küçüktür. ve aralarında kovalent bağ vardır. Bu grupta sadece silisyum karbür (SiC) ve bor karbür (B_4C) refrakter özellik gösterir. Berilyum karbür (Be_2C) gibi diğerleri yüksek ergime sıcaklığına sahip olmalarına rağmen genellikle kimyasal kararlılıkları yoktur ve kısmi olarak kovalent bağa sahiptirler.

Geçiş karbürleri periyodik tablonun VII ve VIII grup elementlerinin yapmış olduğu karbürlerdir. Geçiş karbürlerinde karbürü oluşturan elementin atomik çapı kristal yapıda distorsiyon olmadan karbon atomuna ara boşluklarda yer veremeyecek kadar küçüktür. Karbon atomları karbon-karbon bağı ve zincirleri yapabilecek kadar birbirlerine yakındır. Genelde kimyasal olarak kararlı olmayan bu karbürlere mangan, demir, kobalt ve nikel karbürler örnek verilebilir. Bu gruptan sadece krom karbür (Cr_3C_2) refrakter özellik göstermektedir.

Tuz benzeri karbürler tuz özellikleri göstermektedir ve fiziksel özellikleri kendisini oluşturan elementlerden tamamen farklıdır. Genel olarak elektriksel yalıtkanlıkları iyidir, geçirgen ve renksiz kristal yapı oluştururlar. Suda çözündüğünde aluminyum karbür (Al_4C_3) metan; kalsiyum karbür (CaC_2) ise asetilen açığa çıkarır.

Bazı karbürlerin fiziksel, mekanik ve elektriksel direnç özellikleri Çizelge 2.1 de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Bazı karbürlerin özellikleri. [16]

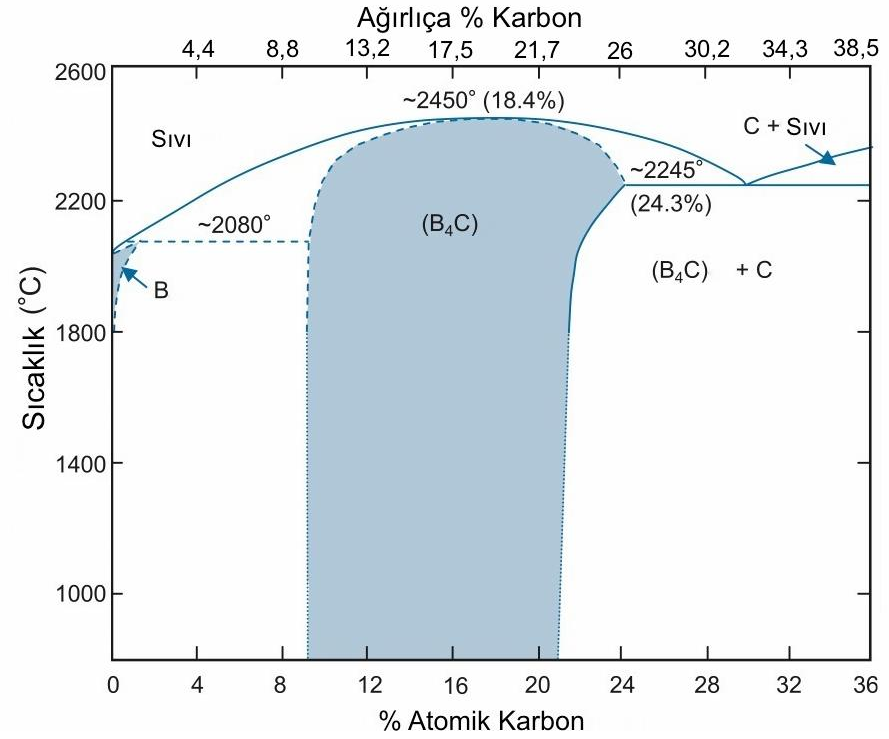
Karbür	Ergime Sıcaklığı (K)	Yoğunluk g/cm^3	El. Direnç (10^{-8} Ω.m)	Mikro Sertlik H_v		Young Modülü (GPa)
				(GPa)	(N)	
Al_4C_3	2500	2,99	-	16,0±19,0	-	-
B_4C	2723	2,52	1000	35,8±0,6 31,5±1,0	0,1 1,0	427
CaC_2	2570	2,20	6	-	-	-
Cr_3C_2	2073	6,68	75	10,6 - 20,6	-	370
HfC	4201	12,67	39	26±1,0	0,5	480±10
Mo_2C	2773	9,12	71	16,5±1,5	0,5	531
NbC	3770	7,82	36	21,7±1,3	0,5	421
α-SiC	3103	3,21	$4x10^5$	30,0	1	408
TaC	4273	14,50	22	17,0±1,0	0,5	550±11
TiC	3290	4,92	200	30,0		494±10
VC	2972	5,48	78	24,8±1,1	0,5	430
WC	3073	15,80	19,2	21,8	-	737±15
W_2C	3058	17,30	75,7	18,1-20,6	1	
ZrC	3805	6,56	76,5	20,5	0,5	495

2.2 Bor Karbür

Bor karbür; elmas, silisyum karbür ve alüminayı da içeren metalik olmayan sert malzemeler gurubunun önemli bir üyesidir. Önemli refrakter özelliklere sahip olan bor karbür ilk defa 1883 yılında Joly tarafından bulunmuş olmasına rağmen B_4C'nin kimyasal yapısı ancak 1934 yılında kesinlik kazanmıştır [17].

2.2.1 Bor karbürün yapısı

Bor karbür içerisinde karbon atomlarının miktarı % 8,8-20 arasında değişmektedir. Ticari bor karbür bileşiminin 4:1 bor:karbon stokiyometrisine tekabül eden B_4C yapısına yakın bir yapıda olması istenmektedir. Şekil 2.1'de en yaygın kabul edilen B-C denge diyagramı verilmiştir [4].

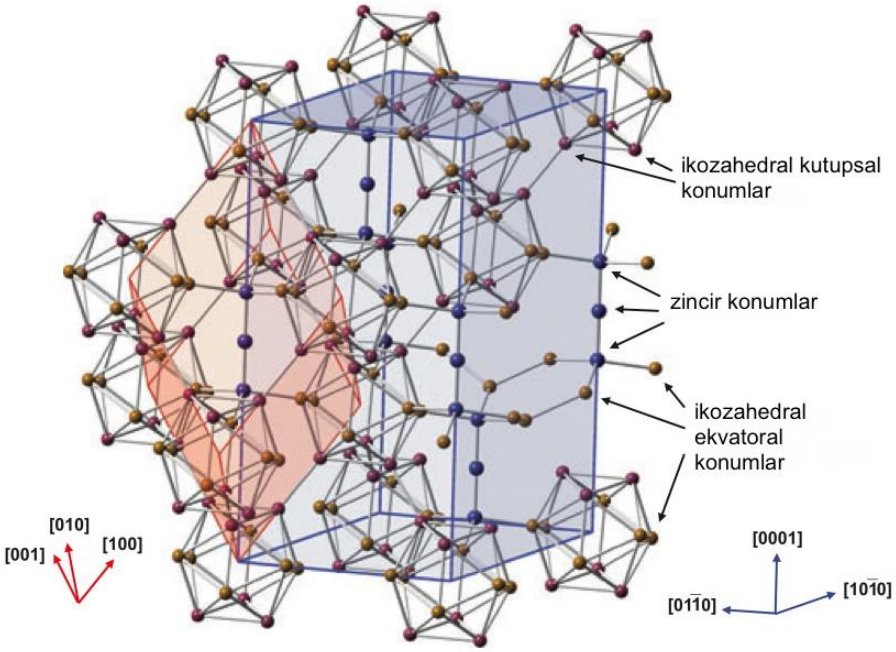


Şekil 2.1 : B-C ikili denge diyagramı [4].

Bor karbürün atomik ve kristal yapısı yoğun olarak çalışılan bir konudur ve bu konuda literatürde bir çok kaynak mevcuttur. Bor karbürün temel kristal yapısı trigonal simetrinin (R3m uzay grubu) rombohedral kafesleri düşeyinde yerleşen 12 atomlu ikozahedra ve ikozahedrayı (111) rombohedral ekseni boyunca bağlayan 3 atomlu doğrusal zincirler olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.2). Bor karbür yapısında

ikozahedra iki pentagonal piramidin birbirleri ile birleşmiş halidir ve bu yapıda polar ile ekvatoral olmak üzere iki farklı konum tanımlamak mümkündür. Polar konumlarda ikozaheraları birbirine bağlayan atomlar yer alır. Ekvatoral konumlar ise 3 atomlu zincir ile bağ oluşturur [4].

B_4C=$B_{12}C_3$ bileşiminde $B_{12}C_3$'e tekabül eden 15 atom içerir. Yapısı, ikozahedrada 12 atomun konumlandığı α bor yapısına benzer ancak B_4C, rombohedral hücrenin merkezinde üç boyutlu eksen boyunca aynı hizada yer alan ve kovalent bağlarla birbirine bağlanmış ilave 3 atom zinciri içermektedir [18].

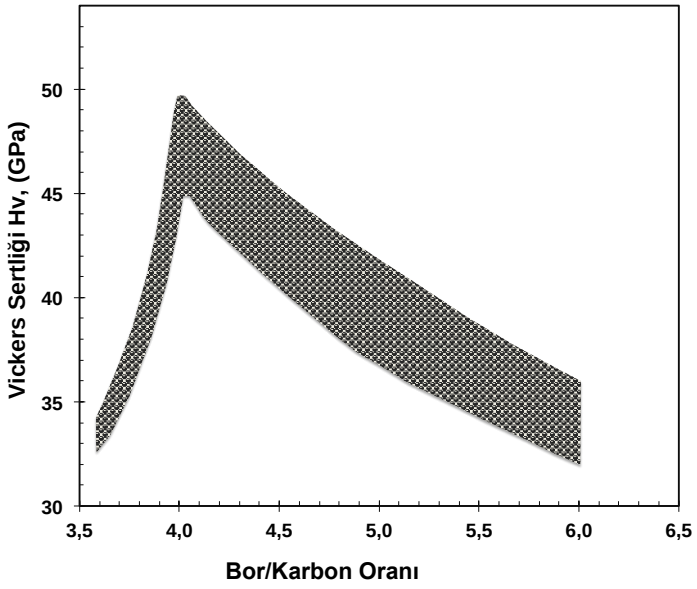


Şekil 2.2 : Rombohedral B_4C birim hücre yapısı [4].

$B_{12}C_3$ bileşimi yapısal olarak (B_{12}) ikozahedrası ve CCC zincirleri şeklinde ifade edilmektedir. Bor içeriği artıkça zincirin merkezindeki karbon atomunun yerini bor atomu alır ve yapısal olarak (B_{12})CBC şeklinde ifade edilen $B_{13}C_2$ ($B_{6,5}C$) bileşimi oluşur. Bor karbür yapılarında mümkün olabilen kombinasyonlar B_{12}-, $B_{11}C$, $B_{10}C_2$ ve B_9C_3 ikozaheraları ile CCC, CBC, CCB, CBB, BCB ve BBB zincirleri olarak tanımlanabilmektedir [4].

Bor karbür bileşiklerinde istenen özelliklerin elde edilebilmesi için B/C oranının kontrol altında tutulması gerekmektedir. B_4C nin en önemli özelliklerinden biri olan sertlik B/C oranına göre değişiklik göstermektedir. Şekil 2.3 te görüldüğü gibi B/C oranının 4 olduğu durumda sertlik en yüksek değerine sahiptir ve bor içeriği veya karbon içeriği arttıkça bor karbürün sertliği düşmektedir. Ancak elektromotor

kuvvetin önemli olduğu uygulamalarda zengin bor içerikli bor karbür yapıları tercih edilmektedir [19].



Şekil 2.3 : Bor/karbon oranının bor karbür sertliği üzerinde etkisi.

Bor karbürde sertliği olumsuz yönde etkileyen bir diğer etken de safsızlıklardır. Abramshe, yaptığı çalışmalarda hammadde bileşiminde 100 ppm ve üzerinde bulunan safsızlıkların B_4C yapısına ve özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Hammadde karışımında bulunan ve istenmeyen elementlerden silisyum, sodium, mangan ve kalsiyum B_4C kristal yapısını bozarak daha zayıf hale gelmesine neden olmuş, diğer safsızlıklarında sertlik ve krılma tokluğunu olumsuz yönde etkilediği anlaşılmıştır. Safsızlıklar tane büyümesi esnasında kristal yapıya katılarak kristal yapının genişlemesine neden olmuş ve istenilen yoğunluğa sahip zırh malzemesi üretiminin geçekleşmesine engel olmuştur [20].

2.2.2 Bor karbürün fiziksel ve mekanik özellikleri

Elmas ve kübik bor nitrürden sonra bilinen en sert üçüncü malzeme olmasının yanında üstün aşınma direncine de sahip olan bor karbür, üstün mukavemet özellikleri de gösterir. Kristal yapısındaki atomların kuvvetli kovalent bağlarla birbirine bağlı olması yüksek mukavemetin bir göstergesidir. B_4C stokiyometrisinin 2,52 g/cm^3 yoğunluğa sahip olması mukavemet/yoğunluk oranı dikkate alındığında önemini daha da artırmaktadır. Çizelge 2.2'de B_4C'ün bazı fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 : B_4C'ün fiziksel ve mekanik özellikleri [16].

Mol Ağırlığı (g/mol)		55,25
Ergime Sıcaklığı (^oC)		~2450
Teorik Yoğunluğu (g/cm^3)		2,52
Renk		Siyah
Kristal Yapısı		Rombohedral
Latis Parametreleri	a (nm)	0,561
	b (nm)	-
	c (nm)	1,212
Elektriksel Direnç (ρ x 10^8 Ω·m)		~1000
Isıl Genleşme Katsayısı (10^{-6}/K)	298 – 773 K	4,78
	773 – 1273 K	5,54
	1273 – 1773 K	6,02
	1773 – 2273 K	6,53
Isıl İletkenlik Katsayısı (W/m·K	298 – 773 K	28,0
	773 – 1273 K	16,0
Micko Sertlik, Hv (GPa)	0,1 N	35,8±0,6
	1,0 N	31,5±1,0
Young Modulü, E (GPa)		427
Poisson Oranı, ν		0,17 – 0,21
Eğme Mukavemeti, $\sigma_{eğme}$ (MPa)		340
Basma Mukavemeti, σ_{basma} (MPa)		1660
Çekme Mukavemeti, $\sigma_{çekme}$ (MPa)		73
Kırılma Tokluğu, K_{Ic} (MPa·m$^{1/2}$)		2,9 – 3,7

Bor karbürün yoğunluğu yapısındaki karbon miktarına bağlı olarak değişmektedir. En yüksek sertlik değeri olan B_4C stokiyometrisinde yoğunluk 2,52 g/cm^3 tür. Bor karbürün karbon içeriğine göre yoğunluğun değişimi Formül (2.1)' de verilmiştir.

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

2.2.3 Bor karbürün kimyasal ve termodinamik özellikleri

En kararlı bileşiklerden biri olan bor karbür, asit ve bazlarda kolaylıkla çözünmez. Sadece hidroflorik asit – sülfürik asit ($HF - H_2SO_4$) veya hidroflorik asit- nitrik asit ($HF - HNO_3$) karışımında uzun sürede yavaşça çözülür [21].

Ergimiş alkaliler bor karbürü çözerek borat oluştururlar. Bor karbür yüksek sıcaklıklarda bir çok metal oksit ile reaksiyona girer ve metal borür ile karbon monoksit açığa çıkarmaktadır. Bor karbür metalik sodyuma karşı 500^{o}C sıcaklıkta oldukça dirençlidir, ancak hidrojen tarafından 1200^{o}C sıcaklıkta yavaşça

aşındırılmaktadır. Bu sıcaklıklarda kükürt, fosfor ve azottan etkilenmez. Bor karbür, 1800 ^{o}C üzerinde azot ile tepkimeye girerek bor nitrür oluşturmaktadır [21].

B_4C yaklaşık 600^{o}C ve üzerinde klor ile, 800^{o}C üzerinde ise brom ile kolaylıkla tepkimeye girer. Bu tepkimeler bor halojenür üretmek için kullanılmaktadır. Bor karbür, herhangi bir bozulma olmaksızın karbon monoksit (CO) atmosferinde ergitilebilmektedir, ancak karbon dioksit (CO_2) ile 600 - 750^{o}C arasında tepkimeye girerek B_2O_3 ve CO oluşturmaktadır [21]. Bor karbürün hava ortamında oksitlenmesi 500^{o}C ta başlamakta ve 800-1000^{o}C sıcaklıklarda oldukça şiddetlenmektedir. Bununla birlikte oksidasyon hasarı büyük ölçüde parçanın yüzey alanına bağlıdır ve bor karbür tozları parça bor karbürlerden daha kolay oksitlenmektedir. [21]. Toz bor karbürlerde oksitlenme sıcaklığın yanında büyük ölçüde yüzey alanı ile ilişkilidir ve tane boyutu küçüldükçe oksidasyonun hızı ve şiddeti artmaktadır [22].

B_4C'nin termodinamik özellikleri ise Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : B_4C termodinamik özellikleri [16]

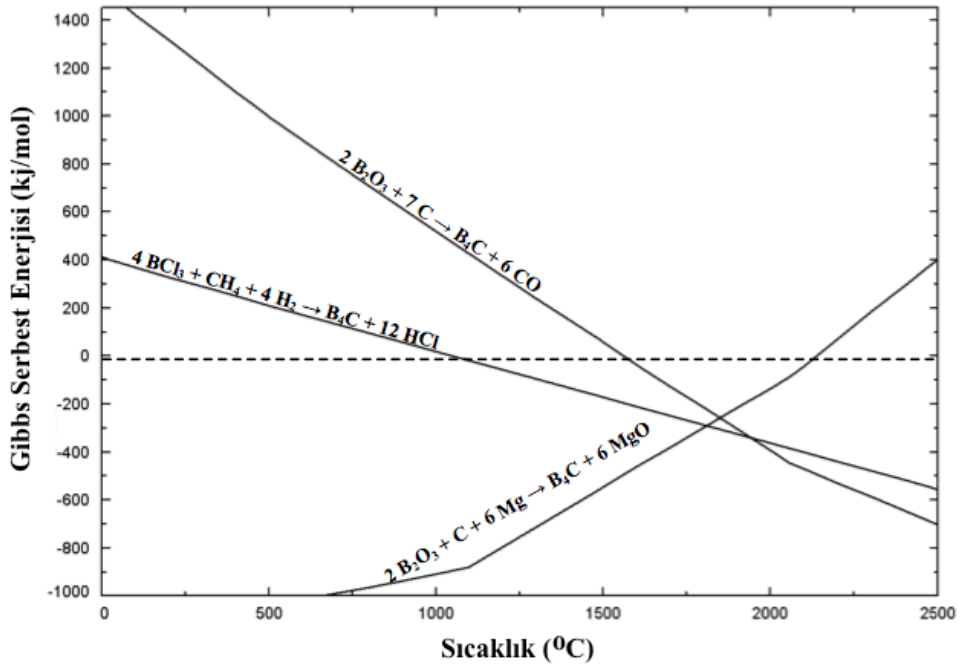
<table>
<tr><td colspan="2">ΔH^{o}_{298} (kJ/mol)</td><td colspan="2">-62,7</td></tr>
<tr><td colspan="2">ΔG^{o}_{298} (kJ/mol)</td><td colspan="2">-62,1</td></tr>
<tr><td colspan="2">S^{o}_{298} (kJ/mol)</td><td colspan="2">27,1</td></tr>
<tr><td colspan="2">ΔH^{o}_{298} (kJ/mol)</td><td colspan="2">104,6</td></tr>
<tr><td rowspan="8">Cp</td><td rowspan="4">298-2743 K</td><td>A</td><td>96,554</td></tr>
<tr><td>B</td><td>21,924</td></tr>
<tr><td>C</td><td>-44,978</td></tr>
<tr><td>D</td><td>0</td></tr>
<tr><td rowspan="4">2743-3500 K</td><td>A</td><td>135,98</td></tr>
<tr><td>B</td><td>0</td></tr>
<tr><td>C</td><td>0</td></tr>
<tr><td>D</td><td>0</td></tr>
<tr><td colspan="4">$Cp = A + B\cdot10^{-3}\cdot T + C\cdot10^{-5}\cdot T^{-2} + D\cdot10^{-6}\cdot T^{2}$ (J/mol·K) (Sabit sıcaklıktaki ısı kapasitesi)</td></tr>
</table>

3. BOR KARBÜR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

B_4C üretimi için literatürde verilmiş bir çok yöntem bulunmaktadır. Yüksek safiyette B_4C tozları, B ve C elementlerinin doğrudan reaksiyonu ile üretilebilmektedir. Ancak bu elementlerin yüksek maliyeti nedeniyle yöntem ekonomik olarak cazip değildir [7]. Bor karbür üretimi endüstriyel olarak, B_2O_3'ün yüksek sıcaklıklarda elektrik ark veya direnç fırınında karbotermik redüksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Karbotermik yöntemde hammadde olarak H_3BO_3 veya $Na_2B_4O_7$ de kullanılabilmektedir [6]. Ancak, bu yöntemler yüksek sıcaklıklara çıkılmasını gerektirir, proses maliyetlidir ve uzun sürelere ihtiyaç vardır. BCl_3 gazının CH_4 tarafından 1500 ^oC civarında lazer ile redüksiyonu [8] ile BBr_3'ten CCL_4 ile yardımcı indirgeyici Na kullanılarak B_4C sentezlenmesi [9] bor halojenürlerden B_4C üretilmesi için kullanılan yöntemler arasında gösterilebilmektedir. Bu yöntemlerde ise oldukça maliyetli ekipmanlara ihtiyaç vardır ve prosesler zehirli gazları içerdiği için tehlikelidir. Son yıllarda borik asit veya bor oksitin polimer veya gliserin gibi organik malzemeler ile karıştırıldıktan sonra polimer pirolizi ve sonrasında 1250-1500^oC sıcaklarda gerçekleştirilen karbotermik redüksiyon ile B_4C üretimine yönelik başarılı sonuçlar literatürde bulunmaktadır [12-14]. Bunların dışında bor oksit tozlarının karbon varlığında magnezyum metali ile SHS yöntemine göre indirgenmesi maliyeti yüksek prosesleri, pahalı ekipmanları ve yüksek enerji gerektirmeyen oldukça basit bir B_4C üretim yöntemi olarak dikkat çekmektedir. SHS reaksiyonu elde edilen ürün B_4C'nin yanında yüksek miktarda MgO içermektedir ve HCl yada H_2SO_4 asit liçi ile B_4C saflaştırılmaktadır [11].

Şekil. 3.1'de B_4C üretiminde kullanılan bazı temel reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri verilmiştir. Karbotermik yöntemle B_4C üretimi reaksiyonunda Gibbs serbest enerjisi 1561^oC tan daha yüksek sıcaklıklarda negatif değerdedir. Bu nedenle, endüstriyel uygulamalarda bu sıcaklık değerinin üzerinde çalışılmaktadır. Ayrıca Karbotermik yöntemle B_4C üretiminde reaksiyonun devam edebilmesi için; reaksiyon için gerekli en düşük sıcaklık değerinin, reaksiyon entalpi değişimini

sağlayacak ısının ve reaksiyon ile oluşan CO miktarının sürekli kontrol edilmesi gerekmektedir [23].



Şekil 3.1 : B_4C üretiminde kullanılan bazı reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri

Karbon varlığında magnezyotermik yöntemle B_4C üretimi reaksiyonunda ise Gibbs serbest enerji değişimi düşük sıcaklıklarda negatif değerdedir. Bu durum bize kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yöntemi kullanılarak B_4C üretebilmenin mümkün olduğunu göstermektedir.

3.1 Karbotermik Yöntemle B_4C üretimi

Karbotermik indirgeme, özellikle silisyum karbür (SiC) ve bor karbür (B_4C) gibi oksit olmayan seramik tozlarının endüstriyel olarak üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, ayrıca birçok borür ve nitrür seramik tozlarının üretiminde de kullanılmaktadır. Karbürler, karbon ve metal oksit arasında gerçekleşen reaksiyona göre üretilirler. Borürlerin sentezi için metal oksit ve karbonun yanında bor kaynağı olarak elementel bor, bor oksit veya B_4C kullanılır. Nitrürlerin üretiminde ise metal oksit ve karbon ile birlikte azot gazı kullanılmaktadır. Bütün karbotermik redüksiyon reaksiyonları çok fazla enerji gerektiren endotermik oluşumlar olmakla beraber, reaksiyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklıklara çıkılmasını gerektirir ve reaksiyon sırasında yüksek miktarda CO gazı açığa çıkar [25].

B_4C, sıvı bor oksitin 3.1'de verilen reaksiyona göre karbotermik indirgenmesi ile üretilmektedir. Bu reaksiyonun standart serbest enerjisi 1561^oC'ın üzerindeki sıcaklıklarda negatiftir ve reaksiyonun ilerleyebilmesi için daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Bu sıcaklıklarda CO gazı açığa çıkar ve reaksiyon oluşan CO'in B_4C üretimine etki etmeyeceği sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

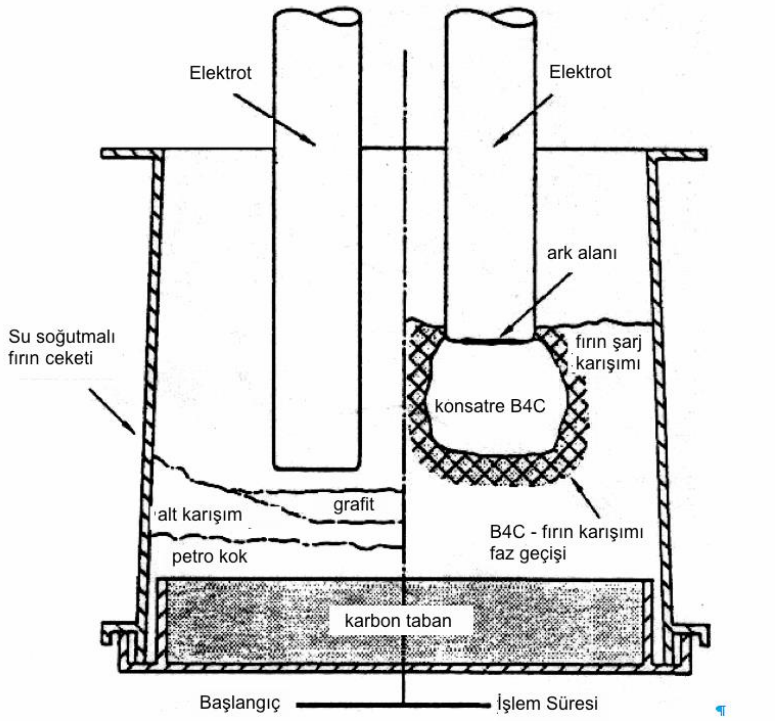
$$2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO \quad \textbf{(3.1)}$$

Reaksiyon karışımının ısıtılması esnasında B_2O_3 327^oC'de yumuşamaya başlar ve yaklaşık 452^oC'de ergir. Redükleyici koşullarda 1227^oC civarında uçucu bor suboksit, $B_2O_2(g)$, oluşur ve 1860^oC'de buharlaşır. Uçucu $B_2O_2(g)$ gaz-katı reaksiyonuna girerek bor karbür oluşumuna katkı sağlamaktadır (3.2) (3.3).

$$C\,(k) + B_2O_3\,(s) \rightarrow B_2O_2\,(g) + CO\,(g) \quad \textbf{(3.2)}$$

$$5C\,(k) + 2B_2O_2\,(g) \rightarrow B_4C + 4CO\,(g) \quad \textbf{(3.3)}$$

Endüstriyel yöntemle B_4C üretimi bor oksit ve karbon karışımından oluşan başlangıç malzemelerinin elektrik ark veya direnç fırınında B_4C ergime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda karbotermik redüksiyonuyla gerçekleştirilmektedir. Şematik olarak Şekil 3.2'de gösterilen elektrik ark fırınında B_4C üretimi yönteminde B_2O_3 ve C'den



Şekil 3.2 : B_4C üretiminde kullanılan elektrik ark fırınının şematik gösterimi [25].

oluşan toz karışımı fırına şarj edilir ve ısıtılır. Elektrik arkı, B_2O_3'ün erimesi ve karbon ile reaksiyona girerek B_4C oluşumunun sağlanması için gerekli enerjiyi verir. Reaksiyon B_4C ergime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda (~2763^oC) gerçekleştirilmektedir. Bu üretim yöntemi teoride basit olarak gözükse de, yüksek miktarlarda oluşan CO gazı uygulamayı zahmetli bir hale getirmektedir. Bu üretim yönteminde teorik olarak 14 kWh/kg harcanması gereken enerji 20-26 kWh/kg'a kadar artabilmektedir. Buna rağmen ark fırınında B_4C üretimi Acheson prosesine göre 2 kat daha verimlidir [25].

B_4C üretimi üzeri açık elektrik ark fırınlarında gerçekleştirilmektedir. Enerji verimliliği için 3 elektrotlu, 3 faz enerji düzeni tercih edilmektedir ancak tek fazlı sistemlerde başarı ile uygulanmaktadır. B_4C üretiminde kullanılan ve 1,8 m çapında bir ark fırını 2000 kWh gücündedir ve 0,30-0,35 m çapındaki grafit elektrotlar birbirlerine 0,30-0,35 m aralıklarla yerleştirilir.

Hammadde karışımı sonuç ürünün % 78,3 B içermesi hesabına göre hazırlanır ve % 62,4 B_2O_3 ve % 37,6 grafit parçalarından oluşmaktadır. Hammadde karışımının içerisindeki toplam bor, karbon ve serbest bor oksit miktarının bilinmesi gerekmektedir. Bir karıştırıcıda hammaddeler kerosen ilavesi ile karıştırılır ve fırına şarj edilir. Sonra elektrotlara güç verilerek şarj yüzeyi ile temas edene kadar sevileri alçaltılır. Reaksiyonların oluşması ile sarj seviyesi fırın içerisinde azalmaya başlar. Her 10 dakikada 50-60 kg hammadde karışımı fırına ilave şarj edilir. Bir fırının yaklaşık çalışma süresi 18-20 saattir. Fırının çalışma süresi tamamlandığında elektrotlar yüzeyden yukarıya kaldırılır ve fırın duvarlarındaki su soğutma sisteminde yardımıyla ürün soğutulur.

Fırın soğuduktan sonra vinç ile fırın dış duvarları kaldırılır ve blok halinde elde edilen ürün kırma ve öğütme bölümüne alınır. Fırına yapılan yaklaşık 7000 kg şarj karşılığı elektrotlar altında 2300 kg reaksiyona girmemiş ürünün çevrelediği 900 kg katı B_4C elde edilmekte, 500 kg ürün de toz tutuculardа toplanmaktadır. Ürün kırılarak renk, yoğunluk ve standart numune dokusu gibi fiziksel özelliklerine göre ayrılır. Ayrım sonrası oluşturulan kaba taneli yığınlar kimyasal analizine göre teknik, endüstriyel ve yüksek saflık derecelerine göre sınıflandırılır. Sınıflandırılan kırılmış ürünler öğütüldükten sonra içerisindeki demir ve bor oksitleri gidererek yüksek kalitede ürün elde etmek için sülfürik asit banyosunda yıkanır [25].

3.2 Gaz Fazda B_4C Sentezleme Yöntemleri

Gaz fazda sentezleme yöntemleri ince taneli tozların üretilmesi ve ince film oluşturmak için geliştirilmişlerdir. Bu yöntemlerde, normalde katı ve sıvı faz sentezleme yöntemlerinin gerektirdiği karmaşık önlemlere gerek kalmadan yüksek verimde yüksek safiyette ürünler üretilebilmektedir. Termal aerosol, lazer veya plazma tipi reaktörler kullanılarak gerçekleşen toz üretimi reaksiyonları çok hızlıdır ve saniyeler içerisinde tamamlanmaktadır [26].

Termal aerosol yöntemi ile B_4C üretiminde 45 μm altı tane boyutuna sahip B_2O_3 ve C toz karışımı kullanılmaktadır. Bu toz karışımı Ar atmosferinde sıcaklığı 1800-2300^oC olan 0,14 m iç çap ile 1,68 m uzunluğa sahip grafit akış reaktörü içine üst kısmından beslenir. Toz karışımı reaktörün içine girer girmez bor oksitin kaynama noktası üzerinde olan 1860^oC'a ısıtılır. 1460^oC üzerindeki sıcaklıklarda ve karbon varlığında sıvı B_2O_3 gaz B_2O_2'ye indirgenir ve karbon ile gaz-katı reaksiyonu gerçekleşerek B_4C oluşur (3.2, 3.3). Bu yöntemde hızlı gerçekleşen reaksiyonlar sonrası homojen yapıda, 12-32 m^2/g yüzey alanına sahip B_4C ürün elde edilmektedir. Reaksiyon sıcaklığının artırılması, yüksek sıcaklıklarda artan kristal büyümesi ve aglemerasyon nedeni ile daha düşük yüzey alanına sahip ürünler elde edilmesine sebep olmaktadır [27].

Sıcak duvar termal prosesleri kullanarak gaz fazda toz sentezleme yöntemlerinin bir çok dezavantajları vardır. Bu tür proseslerde reasiyona giren gazlar sıklıkla parçacıkların aglomerasyonuna, reaktör yüzeyinde toz birikimine veya reaktör yüzeyinden empüritelerin ürünlere karışabileceği reaktör koşullarında ısıtılmak zorundadır. Bu etkiler, konveksiyon veya radyasyonla ilişkili göreceli olarak reaktörde yavaş ısınmaya sebebiyet verir.

Lazer ve plazma proses yöntemleri, bor halojenürlerin hidrokarbon ve hidrojen gazı ile reaksiyona girerek bor karbür oluşumu esasına dayanmaktadır. Bu yöntemlerde, çalışma koşullarında bor klorür gazının metan ve hidrojen gazları ile reaksiyona girmesinde kabul edilebilir bir enerji olması nedeniyle CO_2 lazer kulanılmaktadır. Yüksek safiyete sahip gazlar alümina tüplerden geçerek ısıya dayanıklı cam reaktör içerisine gelmektedir ve CO_2 laser ile 400^oC'ye ısıtılarak reaksiyona girmektedir (3.4). Reaksiyon sonrası oluşan ürünler vakum pompası ile çekilerek filtrelerden geçirilmektedir ve B_4C ile HCl ayrımı gerçekleştirilmektedir. İşlem sonrası oluşan

ürünler 3,9-4,2 arası değişen B/C oranına, metal başına 10 ppm safsızlığa, 100-1300 A^o arası tane boyutuna ve 50 m^2/g yüzey alanına sahiptir [8].

$$4BCl_3 + CH_4 + 4H_2 \rightarrow B_4C + 12HCl \quad (\mathbf{3.4})$$

3.3 Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi İle B_4C Üretimi

3.3.1 Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi

Günümüzde enerji tasarrufu her alanda olduğu gibi endüstride de büyük öneme sahiptir ve enerji tasarruflu olan teknolojilerin geliştirilmesi gittikçe daha önemli hale gelmektedir. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) işlem başladıktan sonra ilave enerji gerektirmeyen, gelişmiş seramikler, kompozitler ve metallerarası bileşikler gibi ileri teknoloji malzemeleri üretiminde kullanılan özgün ve basit bir yöntemdir. Bu yöntem, geleneksel fırın teknolojilerine alternatif olarak önemli ölçüde dikkat çekmektedir. [28].

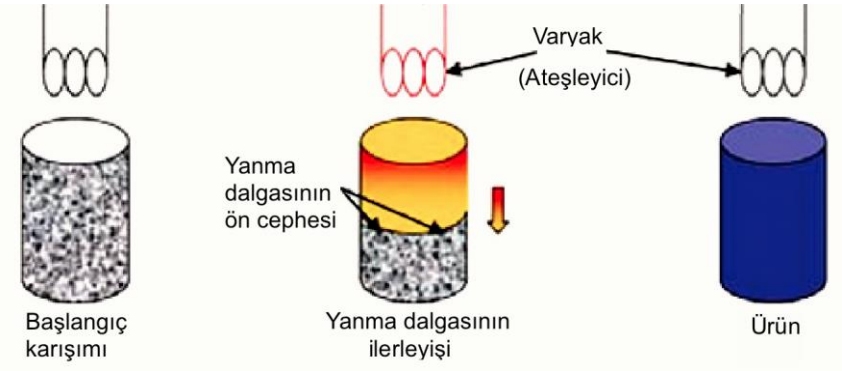
İlk olarak 1967 yılında eski Sovyetler Birliği laboratuvarlarında Merzhanov ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen SHS yöntemi sonraları dünya genelinde birçok üniversite ve araştırma merkezlerinde yeni bir yöntem olarak kabul görmüş ve geliştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. SHS yönteminin keşfi ve geliştirilmesi coğrafi ve tarihsel açıdan 3 aşamada tanımlanmaktadır. İlk aşama Chernegolovka Kimyasal Fizik Enstitüsünde bilimsel buluşun yapıldığı çalışmalardır (1967). İkinci aşamada eski Sovyetler Birliğinin farklı bölge ve şehirlerinde SHS yöntemine ilgi gösterilerek çalışmalar yapılmıştır (1972) . Üçüncü aşamada ise SHS yöntemi uluslararası boyut kazanmıştır (1980). Günümüzde 600'ün üzerinde bileşik SHS yöntemi ile sentezlenebilmektedir. SHS yönteminin 1967-1990 yılları arasında tarihsel gelişimi Çizelge 3.1'de yer almaktadır. Çizelgeden de görüldüğü gibi SHS yöntemi yıllar itibarı ile geliştikçe yeni ürünlerin üretilmesine olanak vermiş ve daha fazla karmaşık hale gelmiştir [29].

Yanma sentezi (CS) yöntemlerinden biri olan SHS yönteminde hammaddeler istenen nihai ürünü verecek ve tepkimenin Gibbs serbest enerjisi negatif olacak bileşimde karıştırılır. Sadece tepkimeyi başlatmak üzere bir varyak yardımı ile sisteme enerji verilir ve aşırı ekzotermik reaksiyon başlatılır. Reaksiyon bir dalga şeklinde karışım üzerinde kendiliğinden ilerler. Yüksek miktarda açığa çıkan enerji, tepkimenin bir

Çizelge 3.1 : SHS yönteminin 1967-1990 yılları arasında kronolojik gelişimi [29].

Yıl	SHS Başlangıç Karışımları	Elde Edilen Ürünler
1967	Metal ve metal dışı toz karışımları → Element-azot sistmeleri →	borürler, silisitler, karbürler nitrürler
1972	Metal -metal karışımları → Sıvı organik monomerler →	metaller arası bileşikler polimerler
1975	Metal-hidrojen sistemleri →	Hidrürler
1976	Çoklu bileşen sistemleri →	Önceden belirlenmiş bileşimde malzemeler
1977	Metallerin toz karışımları ve S, Se, P →	kalkojenitler, fosfitler
1979	Oksit karışımları →	komplex oksitler
1980	Aluminyum indirgeme sistemleri (SHS)	refrakter bileşikler + aluminyum oksit
1981	Magnesium indirgeme sistemleri (SHS)	refrakter bileşikler + magnezyum oksit
1983	Metal-azit sistemleri	Nitrürler
1988	Metalperoksit /-oksit – oksijen karışımları	kompleks oksitler
1990	Organik bileşik karışımları	organik bileşikler

dalga şeklinde devam ederek girenlerin tamamının ürüne dönüşmesini sağlar. Şekil 3.3'te yanma dalgasının ürünleri arkada bırakarak hammadde karışımı içerinde ilerleyişi şematik olarak gösterilmiştir. SHS yöntemiyle üretim genellikle iki aşamalıdır ve tepkime sonrası oluşan yan ürünler asit ile çözeltiye alınarak istenen ürün saflaştırılmaktadır [28].



Şekil 3.3 : Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yönteminin (SHS) şematik gösterimi.

SHS reaksiyonlarında yanma dalgasında sıcaklık 1500-4000^{o}C aralığına kadar çıkabilir. Tepkimenin veya yanma dalgasının doğrusal ilerleme hızı 0,5-15 cm/s

arasındadır. Tepkime bölgesinin kalınlığı 0,001-0,5 cm ve yanma dalgasında reaktanların ısınma sıcaklığı 10^3-10^6 derece/s aralıklarında değişmektedir. Reaksiyonun başlaması için gerekli tahrik enerjisi 42-420 J/cm^{2}s ve tahrik süresi 0,05-5 s'dir [30].

SHS reaksiyonun gerçekleşebilmesi için, aşırı ekzotermik olması gereken reaksiyonun aktivasyon enerjisi de kısmen yüksek olmalıdır. SHS yönteminde en sık kullanılan hammaddeler ince taneli toz karışımları ile toz-gaz sistemleridir. Kullanılan diğer hammaddeler ise çeşitli toz karışımları, ince filmler, sıvılar ve gazlardır. SHS reaksiyonu açık atmosferde gerçekleştirilebildiği gibi vakum, koruyucu gaz veya reaktif gaz atmosferi altında gerçekleştirilmektedir [31].

SHS yönteminde reaksiyon esnasında yüksek enerji açığa çıkarabilecek metal-metal, metal-metal dışı ve metal dışı-metal dışı kombinasyonlarının her hangi birinden oluşan başlangıç karışımları kullanılır. Bu yöntemle karbür, borür, nitrür, silisit ve oksitli refrakter bileşikler; metal hidrürler; sülfit, selenit, tellürit gibi bileşikler; aluminit, nikelit, germanit gibi intermetalik malzemeler, süperiletken malzemeler; korozyon ve aşınma direnci gösteren kaplamalar; katalistler ve şekil hafızalı malzemeler üretilebilmektedir [32].

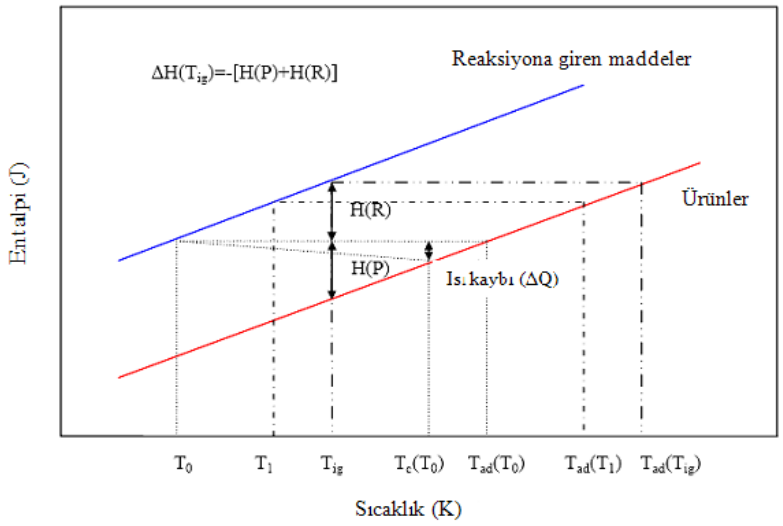
3.3.1.1 SHS reaksiyonlarında sıcaklık değişimleri

SHS reaksiyonu ile bağlantılı yanma sıcaklığı reaktanlar ve ürünler arasındaki entalpi değişimi ile ilişkilendirilmektedir. SHS yöntemi esnasında yönteme ve elde edilen nihai ürüne etki eden dört önemli sıcaklık noktası tanımlanmaktadır [32, 33, 34]:

1- Başlangıç Sıcaklığı (T_o) : Tutuşma başlamadan önce, SHS reaksiyonuna giren bütün reaktanların ortalama sıcaklığıdır.
2- Tutuşma Sıcaklığı (T_{ig}) : Dışarıdan her hangi bir ısı desteği olmadan SHS reaksiyonunun dinamik olarak başladığı sıcaklıktır. Katı-katı, katı-gaz, katı-sıvı veya gaz katı reaksiyon türleri gibi, reaksiyonun kinetik karakteristik özelliklerine bağlıdır.
3- Adyabatik sıcaklık (T_{ad}) : Adyabatik koşullar altında reaksiyon esnasında çıkılabilen en yüksek sıcaklık değeridir. Bu değer başlangıç sıcaklığı ve reaksiyonun termodinamik özellikleri ile ilişkilidir.

4- Gerçek yanma sıcaklığı (T_c) : Adyabatik olmayan koşullarda çıkılabilen en yüksek sıcaklık değeridir. Reaksiyonun ilerleme cephesindeki (reaksiyon dalgası önü) ısı kayıpları ile ilişkili olduğu için kinetik olarak kontrol edilebilmektedir.

T_o, T_{ig} ve T_c sıcaklıkları SHS reaksiyonu esnasında doğrudan ölçülebilmektedir. Adyabatik sıcaklık ise başlangıç sıcaklığının bilindiği durumlarda termodinamik olarak hesaplanabilmektedir. Proses süresince reaktanların ve ürünlerin entalpi ve sıcaklıkları arasındaki ilişki Şekil 3.4 te verilmiştir.



Şekil 3.4 : SHS reaksiyonunda faz dönüşümü içermeyen durumda, reaktanlar ve ürünler için entalpi-sıcaklık değişiminin şematik gösterimi [33,34]

Adyabatik koşullarda gerçekleştirilen, belirli bir To başlangıç sıcaklığına sahip, ham toz başlangıç karışımının ekzotermik SHS reaksiyonu düşünüldüğünde, reaktanların T_o'dan T_{ig} tutuşma sıcaklığına ısıtılmaları gerekmektedir. Bunun için gereki olan ısı *H(R)* Eşitlik 3.5'de verildiği gibi hesaplanabilmektedir:

$$H(R) = \int_{T_0}^{T_{ig}} \sum n_i C_p(R_i) dT + \sum_{T_0 - T_{ig}} n_i L(R_i)\,, \qquad \textbf{(3.5)}$$

Eşitlikte $C_p(R_i)$ ısı kapasitesi, $L(R_i)$ reaktanlarda katı-sıvı gibi faz dönüşümleri olduğu durumda faz dönüşümü için gereken gizli ısıdır. T_{ig} sıcaklığından T_{ad} sıcaklığına çıkmak için ürünlerin ihtiyacı olan ısı miktarı ise 3.6 numaralı eşitlik ile ifade edilmektedir [32, 33, 34]:

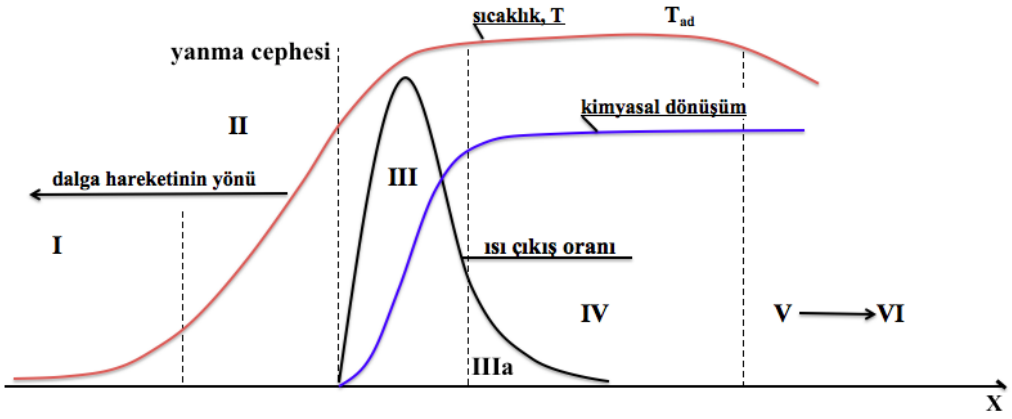
$$H(P) = \int_{T_{ig}}^{T_{ad}(T_0)} \sum n_j C_p(P_j) dT + \sum_{T_{ig} - T_{ad}(T_0)} n_j L(P_j)\,, \qquad \textbf{(3.6)}$$

Burada *Cp(Pj)* ürünlerin ısı kapasitesi, *L(Pj)* ise ürünlerin gizli ısısıdır. Tutuşma sıcaklığında SHS reaksiyonunun başlamasından itibaren, belirtilen şartlar altında reaksiyonun ısısı $\Delta H(T_{ig})$ sembolüyle gösterilmektedir. Enerji kaynağından belirli bir uzaklıkta, reaksiyona giren karışımda kararlı yanma durumuna ulaşılır. Reaksiyonun ısısı [$\Delta H(Tig)$], yalnızca reaksiyon karışımındaki komşu tabakaların sıcaklığını T_o sıcaklığından T_{ig} sıcaklığına arttırmak için kullanılır. Reaksiyona girmeyen bölge üzerinde ısı kaynağının etkisi söz konusu değildir. Bu nedenle, bu noktada, reaksiyon ısısı ve reaksiyona girenler ile ürünlerin entalpisi arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilmektedir [32,33,34]:

$$\Delta H(Tig) = H(P) + H(R)\,. \qquad \textbf{(3.7)}$$

T_0 sıcaklığından Tig sıcaklığına doğru olan artış H(R) sıfıra doğru yaklaşırken düşmektedir. Bütün $\Delta H(Tig)$ değerleri Şekil 3.4'te görüldüğü gibi adyabatik koşulların bir sonucu olarak ürünler tarafından kullanılabilmektedir. Bu koşulların altında, reaksiyon eş zamanlı yanma modelinde tutuşturulur. Şekil 3.4'ten de görüldüğü gibi yanma sentezi reaksiyonu ile teorik olarak, ön ısıtmadaki artışla adyabatik sıcaklığı da arttırmak mümkün olabilmektedir. Bu durum, kendiliğinden ilerleyen reaksiyonun başarılması için adyabatik sıcaklığın gerekli şartı sağlaması gerektiğini deneysel olarak kanıtlamaktadır. Genellikle, reaksiyon adyabatik olmayan koşullar altında gerçekleşmektedir. Bu nedenle reaksiyon esnasında üretilen ısı yalnızca reaksiyona girmeyen bölgeye (T_{ig} sıcaklığı altında olan) doğru dağılmakta aynı zamanda ısı kaybı olarak çevreye yayılmaktadır [33].

SHS reaksiyonunda oluşan en yüksek yanma sıcaklığı ile yanma dalgasının ilerleme hızı ve kararlılığı sistemin termokimyasal özelliklerine ve ısı üretimi ile reaksiyon kaynaklı ısı kayıplarına bağlıdır. Ekzotermik SHS reaksiyonunda ısı üretiminde meydana gelen azalma ve/veya ısı kayıplarının artması kararsızlıklara sebebiyet verebilmekte; hatta yanma dalgasının ilerleyebilmesi için gerekli olan ısının tamamen kaybolmasına ve reaksiyonun durmasına neden olabilmektedir. SHS reaksiyonunda adyabatik sıcaklık, yanma dalgasının reaktanlar üzerinde ilerleyişi ve bu esnada ısı değişimleri Şekil 3.5' de şematik olarak gösterilmiştir [29].



Şekil 3.5 : SHS sisteminde yanma dalgasının yapısı: I- Başlangıç karışımı, II- Ön ısınma, III- Yanma bölgesi, IIIa- Yanma arkası bölge, IV- Faz ve yapı dönüşümleri, V- Ürünlerin soğuması, VI- Nihai SHS ürünleri [29].

3.3.1.2 SHS yöntemine etki eden parametreler

SHS yönteminde şarj karışımındaki tozların tane boyutu, reaktanların stokiyometrik oranları, karışımın yoğunluğu, gaz basıncı, pelet boyutu ve ateşleme yöntemi reaksiyona etki eden çok önemli parametrelerdir [28].

Başlangıç karışımında yer alan tozların tane boyutu reaksiyonun tamamlanmasını, reaksiyonun geçici düzenini, yanma bölgesinin sıcaklık profilini ve yanma dalgasının hızını doğrudan etkiler. Küçük taneli tozların genellikle reaksiyon sıcaklığını ve hızını artırdığı söylenebilir. Ayrıca başlangıç toz karışımı tane boyutu ürünün tane boyutunu etkilemektedir [28].

Ham tozların sıkıştırılabilirliği SHS reaksiyonlarında önemli bir rol oynamaktadır. Tozların sıkıştırılabilirliği doğrudan sertlik ve mukavemet gibi mekanik özelliklerine bağlıdır. Eğer tozlar çok sert malzeme değilse sıkıştırılabilirlikleri yüksektir. Genel olarak büyük tane boyutuna sahip tozlar daha kolay sıkıştırılabilir. Küçük tane boyutuna sahip tozların sıkıştırılabilmesi ise daha zordur. Tane boyut dağılımının geniş olması bütün sıkıştırma basınçlarında yoğunluğu artırmaktadır. Başlangıç tozları yoğunluğu reaksiyonun başlaması ve ilerlemesi için, parçacıkların birbirleri ile iyi temas yüzeyi sağlayacak ve bu temas yüzeyinin artan ısıl iletkenlik ile reaksiyon bölgesinden aşırı ısı kaybına izin vermeyecek şekilde dengeli olmasını sağlamalıdır.

Reaktanların stokiyometrik oranlarındaki sapma reaksiyonun adyabatik sıcaklığını düşürmektedir. Eğer adyabatik sıcaklığın düşmesi SHS reaksiyonunun şiddetini

azaltıyor ise seyreltici görevi görebilecek katkı maddeleri veya ilgili SHS reaksiyonu ürünleri başlagıç karışımına seyreltici olarak ilave edilebilmektedir. Örneğin SHS yöntemi ile TiC üretiminde, TiC tozları başlangıç karışımına ilave edilerek reaksiyonun adyabatik sıcaklığı düşürülmektedir.

Gaz-katı SHS reaksiyonları nitrür, hidrür veya oksit üretmek için gazlar ile yapılır ve N_2, H_2, O_2 gaz basınçları önemlidir. Ancak gazın reaksiyona katılmadığı durularda da gaz basıncı önemli bir rol oynamaktadır. Ar gazı gibi koruyucu gaz atmoferleri altında yapılan SHS deneylerinde Ar basıncı değiştirilmesi reaksiyona doğrudan etki edebilmektedir. Örneğin ZnO/W sentezinde Ar basıncı 2,5 MPa üzerine çıktığında reaksiyon sıcaklığı düşmektedir. Daha fazla basınç artışlarında yanma dalgası kendiliğinden ilerleyemez [28].

Özet olarak, SHS yöntemi ile üretilen ürünlerin bileşimi ve yapısına gazsız veya gaz-katı reaksiyonlarında etki eden faktörler aşağıdaki gibidir:

1- Reaktanların tane boyut dağılımı, parçacık yapısı ve saflığı
2- Reaktan karışımının başlangıç yoğunluğu
3- Reaksiyon sisteminin başlangıç sıcaklığı ve basıncı
4- Başlangıç karışımın ürünler ile veya katkı maddeleri ile seyreltilmişliği
5- Reaktör konfigürasyonları

3.3.1.3 SHS yönteminde kullanılan ateşleyiciler

SHS yönteminde ateşleyici olarak bir çok değişik teknik reaksiyonu başlatmak için kullanılmaktadır. Genellikle elektrik verilmesiyle reaksiyonu başlatabilmek için gerekli sıcaklığa ulaşabilen W tel tozların içerisine batırılarak kullanılmaktadır. Eğer gerekli ise çeşitli bileşiklerden oluşan tozlar başlangıç karışımına ilave edilmektedir. Laser veya mikro dalga da SHS reaksiyonunu başlatmak için kullanılmaktadır. Laser kullanılarak çok yüksek ısı akış yoğunluğunu sağlamak mümkündür. Ayrıca SHS reaksiyonunun sürekliliğini sağlamak için başlangıç karışımını ısıtarak reaksiyon gerçekleştirilebilmektedir [28].

3.3.1.4 SHS yöntemi türleri

SHS literatüründen anlaşıldığı üzere bu yöntem sadece yüksek seviyede ekzotermik reaksiyolar için çok elverişlidir. Eğer reaksiyon yeterince ekzotermik değil ise yanma cephesi yayılmaz. Bu durum birçok tek faz, kompozit seramik ve metaller arası

malzemelerin üretiminde ortaya çıkmaktadır. Ancak bazı durumlarda bu tür malzemeler teknolojik açıdan çok önemli hal alabilmektedir. İlave olarak, SHS reaksiyonları kinetik önemli etkenlerle sınırlanmaktadır. Buna reaksiyon derecesi ve reaksiyon cephesinde ısı transferi dahil edilmektedir. SHS reaksiyonlarında termodinamik ve kinetik sınırlamaları ortadan kaldırmak için çalışmalar yapılmış ve bir çok SHS yöntemi geliştirilmiştir. Bunlar alan aktifleştirilmiş SHS (Field activated SHS : FACS) ve mekanik aktifleştirilmiş SHS (Mechanically induced self-propagating reactions : MRS ve mechanically activated self propagating high-temperature synthesis : MASHS) yöntemleridir [28].

Alan aktifleştirilmiş SHS (FACS)

FACS yönteminde termodinamik ve kinetik sınırlamalar ortadan kaldırılmaktadır. Bu yöntemde başlangıç karışımı elektrik akımı uygulanan grafit plakalar arasına yerleştirilmektedir ve elektrik alanının etkisi ile normalde gerçekleşemeyecek olan bir SHS reaksiyonu tamamlanabilmektedir. Elektrik alan, reaksiyonun başlamasını tetiklememektedir, ancak reaksiyon dalgasının ilerlemesine yüksek oranda katkı sağlamaktadır. Elektrik alan reaksiyon üzerinde ısınma, kütle transferi veya tozların sıkışmasında plazma etkisi gibi karmaşık bir etki yaratmaktadır.

Mekanik aktifleştirilmiş SHS (MRS, MASHS)

Başlangıç toz karışımının aktivitesini artırmak için bir başka yol bilyeli değirmen (mekanik aktifleştirme) ve SHS reaksiyonudur. Mekanik teşvik edilmiş kendiliğinden ilerleyen reaksiyon (MRS) ve mekanik aktifleştirilmiş kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (MASHS) olarak sınıflandırılmıştır.

MRS yönteminde SHS reaksiyonu bilyeli değirmenin içerisinde, öğütme esnasında ve iyi tanımlanmış kritik bir seviyeye ulaştığında gerçekleşir.

MASHS yönteminde ise yüksek enerjili bilyeli değirmende kısa süreli bir öğütme işlemi sonrasıda ikinci adım olarak SHS reaksiyonu gerçekleştirilir [28].

3.3.1.5 SHS yöntemi ile üretilen ürünler ve kullanım alanları

SHS yönteminde reaktan olarak yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girebilen elementler, bileşikler ve bunların karışımları kullanılmaktadır. Ayrıca, reaksiyona girmeyen katkı maddeleride seyreltici veya katalizör olarak kullanılmaktadır. B, H_2, Al, C, N_2, O_2, Mg, Ti, Nb, Mo, Si, Ni, Fe, B_2O_3, TiO_2, Cr_2O_3, MoC_3, Fe_2O_3 ve Ni

çoğunlukla kullanılan SHS reaktanları arasında yer almaktadır. SHS reaksiyonlarının ekzotermik olması gerekmektedir ve bununla birlikte prosesin ekonomik açıdan uygulanabilir olması en önemli noktalarından biridir.

SHS yönteminde türlerine göre reaksiyon örnekleri aşağıda verilmiştir [35].

1. Elementel sentez:

$Ti + C \rightarrow TiC$

$Ni + Al \rightarrow NiAl$

$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$

$Zr + H_2 \rightarrow ZrH_2$

2. Redoks reaksiyonları:

$B_2O_3 + 3Mg + N_2 \rightarrow 2BN + 3MgO$

$B_2O_3 + TiO_2 + 5\ Mg \rightarrow TiB_2 + 3MgO$

$MoO_3 + B_2O_3 + 4\ Al \rightarrow MoB_2 + 2Al_2O_3$

$3TiO_2 + C + 4\ Al \rightarrow TiC + 2Al_2O_3$

$2TiCl_4 + 8Na + N_2 \rightarrow 2TiN + 8NaCl$

3. Kompleks oksitler ile metal oksit sentezi:

$3Cu + 2BaO_2 + 0{,}5Y_2O_3 + 0{,}5(1{,}5\text{-}x)\ O_2 \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7}\text{-}x$

$Nb + Li_2O_2 + 0{,}5Ni_2O_5 \rightarrow 2LiNbO_3$

$8Fe + SrO + 2Fe_2O_3 + 6O_2 \rightarrow SrFe_{12}O_{19}$

4. Bileşiklerin sentezi:

$PbO + WO_3 \rightarrow PbWO_4$

5. Elementler ile bileşiklerin yer değiştirme reaksiyonları:

$2TiH_2 + N_2 \rightarrow 2TiN + 2\ H_2$

$4Al + NaN_3 + NH_4Cl \rightarrow 4AlN + NaCl + 2H_2$

6. Termal bozunma:

$2BH_3N_2H_4 \rightarrow 2BN + N_2 + 7H_2$

Günümüzde 600'ün üzerinde bileşik SHS yöntemi ile üretilmektedir. Bunların bazıları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : SHS yöntemi ile üretilen bazı bileşikler [34].

Borürler	CrB, HfB_2, NbB, NbB_2, TaB_2, TiB, TiB_2, LaB_2, MoB, MoB_2, M_OB_4, Mo_2B, WB, W_2B_5, WB_2, ZrB_2, VB, V_3B_2, VB_2
Karbürler	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr3C2, B4C, WC, TaC, Ta_2C, VC, Al_4C, Mo_2C
Nitrürler	Mg_3N_2, BN, AlN, SiN, Si_3N_4, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, Ta_2N, TaN
Aluminyum bileşikleri	NiAl, CoAl, $NbAl_3$
Silisitler	TiS_3, Ti_5Si_3, ZrSi, Zr_5Si_3, $MoSi_2$, $TaSi_2$, Nb_5Si_3, $NbSi_2$, WSi_2, V_5Si_3
Hidrürler	TiH_2, ZrH_2, NbH_2, CsH_2, PrH_2, IH_2
İntermetalik bileşikler	NiAl, FeAl, NbGe, $NbGe_2$, TiNi, CoTi, CuAl
Karbo-nitrürler	TiC–TiN, NbC–NbN, TaC–TaN, ZrC–ZrN
Semente karbürler	TiC–Ni, TiC–(Ni, Mo), WC–Co, Cr_3C–(Ni, Mo)
Kalkojenitler	MgS, $NbSe_2$, $TaSe_2$, MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, WSe_2
İkili bileşikler	TiB_2–MoB_2, TiB_2–CrB_2, ZrB_2–CrB_2, TiC–WC, TiN–ZrN, MoS_2–NbS_2, WS_2–NbS_2
Kompositler	TiB_2–Al_2O_3, TiC–Al_2O_3, B_4C–Al_2O_3, TiN–Al_2O_3, TiC–TiB_2, $MoSi_2$–Al_2O_3, MoB–Al_2O_3, Cr_2C_3–Al_2O_3, ZrO_2–Al_2O_3–2Nb

SHS yöntemi ile yukarıda verilen tablodaki bileşiklere ilave olarak organik bileşikler ve polimerlerde üretilebilmektedir. SHS yöntemi ile üretilen malzemelerin kullanım alanları ise aşağıdaki sınıflandırılabilir:

- ✓ Aşındırıcılar, kesici takımlar ve parlatıcı tozlar (TiC, semente karbürler).
- ✓ Dirençli ısı elemanları ($MoSi_2$).
- ✓ Şekil hafızalı alaşımlar (TiNi).
- ✓ Yüksek sıcaklık intermetalik bileşikler (Nikel aluminit).
- ✓ Çelik proses katkıları (Nitrürlü ferroalaşımlar).
- ✓ Korozif ortamda elektroliz için kullanılan elektrotlar (TiN, TiB_2).
- ✓ Sıvı metallerin ve korozif malzemelerin muhafaza edildiği yerlerdeki kaplamalar (Alüminyum ve demir oksit termit reaksiyon ürünleri).
- ✓ İleri seramik uygulamalarında kullanılan tozlar (Si_3N_4).
- ✓ İnce film ve kaplamalar ($MoSi_2$, TiB_2).
- ✓ İşlevselliğe göre nitelendirilmiş malzemeler (TiC + Ni).
- ✓ Kompozit malzemeler (TiC + Al_2O_3, TiC + Al_2O_3 + Al).
- ✓ Spesifik manyetik, elektrik veya fiziksel özelliklere sahip malzemeler (BaTiO3, $YBa_2Cu_3O_7$) [34].

Endüstride SHS ürünleri makine sanayiinde, elektrik ve elektronik sanayii ve mühendislik uygulamalarında, metalurji, kimya sanayii, uzay, yapı ve tıp alanlarında

(implant veya cerrahi müdehale malzemeleri olarak) kullanılmaktadır. Şekil 3.6'da bir SHS yöntemi olan termit kaynağı tekniği ile tren yolu raylarının birbirleri ile birleştirilmesi gösterilmektedir. Çeşitli alanlarda kullanılan ve SHS yöntemi ile elde edilen ürünlerden şekillendirilen bazı malzemeler Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.6 : Demiryolu raylarının termit kaynağı ile birleştirilmesi [33].



Şekil 3.7 : SHS yöntemi ile üretilen tozlardan şekillendirilmiş bazı endüstriyel ürünler a) $MoSi_2$ yüksek sıcaklık ısıtma elemanları, b) Enfraruj kalkojen camlar, c) WC talaşlı imalat aparatları, d) Si_3N_4 rulman, e)TiC yüzükler.

3.3.1.6 SHS yönteminin avantajları

Bir reaksiyonun ürünü olarak malzeme teşekkülünü sağlayan sayısız proses mevcuttur. Bunlara örnek olarak sabit veya artan sıcaklıkta çalışan reaktan sistemli genel fırın prosesleri, plazma kimyasal sentezi, şok veya patlatma dalgası yöntemi gösterilebilir. Diğer seramik malzeme üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında SHS yönteminin birçok avantajı vardır. SHS yönteminin en önemli avantajları :

- ✓ SHS yöntemiyle üretilen ürünler, çıkılan yüksek sıcaklıklar kaynama noktası düşük olan safsızlıkları buharlaştırdığı için daha saftır.
- ✓ Basit ekzotermik reaksiyon sayesinde pahalı proses yatırım ve ekipmalarına ihtiyaç kalmamaktadır.
- ✓ Ekzotermik reaksiyonun kısa sürede tamamlanması işçilik ve proses maliyetlerinin azalmasını sağlamaktadır.
- ✓ Yüksek ısı çıkışları ve hızlı soğuma oranları konvansiyonel yöntemlerle elde edilemeyen; yarı kararlı veya dengede yeni fazlara yol açabilmektedir.
- ✓ İnorganik malzemeler nihai ürüne reaktanların kimyasal enerjilerinden faydalanılarak bir adımda sentezlenebilmekte ve birleştirilebilmektedir.
- ✓ Nihai ürünlerin yüksek porozitesi bazı ürünlerde istenebilmektedir [33,34].

SHS ürünleri genellikle toz veya süngerimsi yapıdadır ve kullanım alanına göre çeşitli fabrikasyon işlemleri geliştirilmiştir. SHS yöntemi sıcak presleme, ekstrüzyon, sıcak izostatik presleme (HIP), şok dalgasıyla sıkıştırma yöntemleri gibi teknikler ile parça ürünler haline getirilebilmektedir. Bu ilave teknikler istenen kesif ürünü elde edebilmek için, seramik veya metal bileşikler söz konusu olduğu durumlarda, malzemelerin sünek-kırılgan geçiş sıcaklığı üzerinde (DBBT) veya ergime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda uygulanmalıdır. Sadece bu şartlar altında SHS ürünleri plastik davranış göstermektedir ve şekil verme aşaması başarı ile uygulanabilmektedir [33].

3.3.2 SHS yöntemi ile B_4C üretilmesi

SHS yöntemi ile B_4C üretilmesinde kullanılan yöntemlerden biri B_2O_3 tozlarının karbon varlığında magnezyum metali ile redüklenmesi esasına dayanmaktadır. 3.6 numaralı eşitlikte ilgili magneziyotermik reaksiyon verilmiştir.

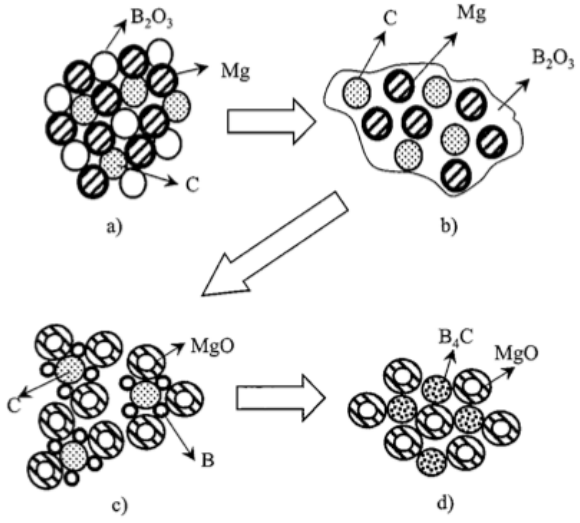
$$2B_2O_3 + 6Mg + C \rightarrow B_4C + 6MgO \quad (\mathbf{3.6})$$

Bu yöntem ile B_4C üretimi hakkında yapılan ilk çalışmalar ve alınan patentler 1950'li yıllara aittir. Gray, bor içeren bileşik (B_2O_3, $Na_2B_2O_7$, metalik tetra borat), C ve metalik Mg karışımının 930–2000°C arasında inert gaz altında çalışan tüp fırında reaksiyonunu gerçekleştirmiş ve devamında sıcak HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 asitleri ile çözümlendirme işlemi uygulayarak B_4C elde etmiştir. Yapılan çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığının arttırılmasının oluşan B_4C tane boyutunu arttırdığı görülmüştür. Ayrıca redükleyici olarak kullanılan magnezyumun tane boyutunun azalmasının reaksiyon sıcaklığının artmasına neden olduğu bulunmuştur. Mg tane boyutunda meydana gelen azalma aynı zamanda daha hızlı bir reaksiyon sağlamaktadır. Reaksiyonun hızı ve oranı arttığı için, ısı kayıplarının etkisi azalmış, reaksiyon daha adyabatik hale gelmiş ve yanma sıcaklığının artmasını sağlamıştır. [37, 38].

Bir Japon şirketi olan Kabushiki Kaisha Hitachi Seisakusho'da yapılan çalışmalarda B_4C veriminin arttırılması için reaksiyona girmeyen katı seyreltici oksit katalizörler (magnezyum oksit, kalsiyum oksit, alümina, silisyum dioksit) başlangıç karışımına ilave edilerek etkileri incelenmiştir. 1200–2400°C arasında argon atmosferi altında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan ürünler % 50 H_2SO_4 asit içeren çözeltide 100°C'de 4–7 saat arası çözümlendirmeye tabi tutulmuştur. Katalizör maddelerin, reaksiyon şiddetini azaltarak daha güvenli hale gelmesini sağladığı ve yanma sıcaklığı ile reaksiyon hızını düşürdüğü anlaşılmıştır. Sonuç ürünlere bakıldığında verimin % 22 civarında arttığı görülmüştür [39].

Muta ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, çeşitli sülfat katalizörler kullanarak B_4C üretiminin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini amaçlamışlardır. Çalışmalarda; B_2O_3, C ve Mg içeren karışıma ağırlıkça % 0,1–50 arasında değişen katalizör (potasyum sülfat, sodyum sülfat, alüminyum sülfat, magnezyum sülfat, bakır sülfat, nikel sülfat veya kalsiyum sülfat) ilave etmişler ve 650–830°C arasındaki sıcaklıklarda bor karbür üretimi gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak verimde kayıp yaşanmadan potasyum sülfat, sodyum sülfat, nikel sülfat, ve bakır sülfat ilavesi ile 700^{o}C sıcaklıkta; magnezyum sülfat ve kalsiyum sülfat ilavesi ile de 830^{o}C sıcaklıkta bor karbür elde etmişlerdir [40].

Lee ve arkadaşları, SHS yöntemi ile yüksek safiyette B_2O_3, C ve Mg tozları kullanarak bor karbür üretiminde başlangıç karışımının farklı basınçlar uygulanarak sıkıştırılmasının etkilerini belilemek için çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında, başlangıç toz karışımı 3, 9 ve 20 MPa basınç uygulanarak sıkıştırıldıktan sonra kimyasal fırın içerisinde ve yüksek basınçlı fırında Ar gazı atmosferinde (1020 atm) bir dizi SHS deneyleri yapmışlar ve parametre değişikliklerinin nihai ürüne olan etkileri incelenmişlerdir. Başlangıç tozlarına uygulanan sıkıştırma basıncı arttıkça elde edilen B_4C tozları tane boyut dağılımının küçüldüğü tespit etmişlerdir. SHS yöntemi ile bor karbür üretiminin reaksiyon esnasında tozların sıcaklığının artması esasına göre üç kademede gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir. Lee ve arkadaşlarına göre: ilk aşama B_2O_3 ile Mg tozları arasındaki katı-katı reaksiyonudur; ikinci aşama B_2O_3 ile Mg arasındaki sıvı-sıvı veya sıvı-gaz reaksiyonudur ve bu reaksiyon toplam reaksiyon hızını kontrol eden mekanizmadır; üçüncü aşama B ve C arasındaki bir çok yanma reaksiyonunda görülenden farklı olmak üzere katı-katı reaksiyonudur. Ayrıca, reaksiyon esnasında oluşan MgO'nun bir seyreltici rolü üstlenerek reaksiyon sıcaklığını düşürdüğünü, böylece kristal büyüme hızının azalarak daha ince taneli B_4C ürünlerinin elde edilmesini sağladığını ifade etmişlerdir. Bor karbür üretimini Şekil 3.8'te verilen şemaya göre açıklamışlardır [41].



Şekil 3.8 : B_2O_3 + Mg + C başlangıç toz karışımından SHS yöntemi ile B_4C üretiminin şematik gösterilmesi

Mohanty ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, B_2O_3:Mg:C stokiyometrisinin, koruyucu gaz basıncının ve tozların sıkıştırılması için uygulanan yükün bor karbür

üzerine etkisini incelemişlerdir. 2:7,8:1,22 mol oranında, 620 MPa yük altında 10,2 MPa argon basıncı altında yapılan SHS çalışması ve devamındaki çözümlendirme işlemi ile % 99,7 safiyete sahip bor karbür üretmişlerdir. Üretilen sonuç üründe B/C oranı 5,04 olarak bulunmuş ve bor içeriği zengin karışık bor karbür ($B_{13}C_2$, $B_{41.11}C_{4.45}$, B_8C, $B_{50}C_2$) yapılarının oluşturduğu ürünler elde etmişlerdir [5].

Alkan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, SHS yöntemini kullanarak B_2O_3 tozlarını C varlığında toz magzeyum metali ile Ar gazı atmosferinde redükleyerek akabinde sulu hidroklorik asit (HCl) liçi ile Fe içermeyen B_4C tozları üretmişlerdir. SHS deneylerinde, bor karbür ve magnezyum borat oluşumlarının başlangıç SHS karışımlarındaki B_2O_3 ve karbon içerikleriyle doğrudan ilişkisi olduğunu bulmuşlardır. SHS ürünlerine uygulanan sulu HCl liçi işlemi ile SHS reaksiyonu sonucu oluşan MgO, $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ gibi ürünler çözeltiye alınarak B_4C tozları elde etmişlerdir. Başlangıç toz karışımlarında mol oranları değişiminin incelendiği deneylerde en yüksek B_4C verimi B_2O_3:Mg:C'un başlangıç molar oranlarının sırasıyla 1,0:3,0:0,8 olduğu deneylerde elde etmişlerdir. Elde edilen B_4C tozları yüzey alanının (15,56 m^2/g) ticari olandan (4,92 m^2/g) daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir. SEM analizi, 15,56 m^2/g spesifik yüzey alanı ile aglomera olmuş poroz taneleri içeren B_4C tozlarını göstermiştir [11].

SHS yöntemi ile B_4C üretiminde en önemli zorluklardan biri yöntemin doğasından kaynaklanan çok yüksek sıcaklıklara çıkılması ve bu nedenle reaksiyon sırasında açığa çıkan gazlardır. Bu gazların ana kaynağını hidroskopik bir malzeme olan B_2O_3 oluşturmaktadır. B_2O_3 hava ile temas ettiğinde kolaylıkla H_3BO_3 dönüşmektedir. Reaksiyon esnasında ısınma ile kimyasal bağlı su 300^oC'tan itibaren büyük bir hacim oluşturarak açığa çıkmaktadır. SHS reaksiyonu esnasında açığa çıkan gazlar saçılmalara ve B_4C veriminin düşmesine sebep olmaktadır. Bu sorunlar MgO (CaO, Al_2O_3 vb.) gibi seyreltici katalizör maddelerin ilavesi ile nispeten giderilebilmektedir.

3.4 Organik Karışımlardan Bor Karbür Üretim Yöntemleri

B_4C'nin en yaygın ve endüstriyel üretim yöntemi borik asit veya bor oksitin grafit veya petrokok kullanılarak karbotermal redüksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Karbotermik yöntem, ucuz ve tehlikesiz başlangıç malzemeleri kullanıldığı için

kitlesel üretime uygundur. Diğer yandan, aşırı endotermik olan reaksiyonun gerçeklemesi için 2000^{o}C üzerinde sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda B_2O_3'ün buharlaşması ve kaba taneli ürünlerin elde edilmesi konvansiyonel karbotermik yöntemin önemli dezavantajlarıdır [42].

Karbotermik redüksiyon ile B_4C üretimini düşük sıcaklıklarda gerçekleştirebilmek için H_3BO_3 bazı organik polyoller (selüloz ($C_6H_{10}O_5$), glikoz ($C_6H_{12}O_6$), sitrik asit ($C_6H_8O_7$), gliserin ($C_3H_8O_3$), fenolik reçine veya poli vinil alkol (PVA) ($C_2H_4O)_x$) ile ile karıştırılarak düşük sıcaklık ve açık atmosferde polimer pirolizi sonrasında borat ester (B-O-C) bağlarının oluşturulması son yıllarda araştırılmaktadır. Oluşturulan borat ester bağları ile bağlanmış olan ara ürün 1250-1500^{o}C sıcaklıklarda argon gazı atmosferinde ısıl işleme tabi tutularak B_4C tozları üretilmektedir. [42,43].

Kakiage ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda H_3BO_3 ile mannitol ($C_6H_{14}O_6$) karışımından buharlaştırma ve susuzlaştırma ile H_3BO_3/mannitol = 2/1; 3,43/1 ve 4/1 molar oranlarında ara ürün elde etmişlerdir. Öncelikle H_3BO_3'ü saf suda 80^{o}C sıcaklıkta çözeltiye aldıktan sonra üzerine yine saf suda çözeltiye alınan mannitol kontrollü ilave etmişlerdir. Harmanlanan çözelti su buharlaşana kadar ısıtılmış ve 100^{o}C ta vakum altında kurutulularak beyaz katı ürün elde edilmiştir. Yoğunlaştırılmış ürün, öğütültükten sonra alumina pota içerisine konularak 300-500^{o}C sıcaklıklarda, açık atmosferde 1-4 saat sürelerde ısıl bozulmaya tabi tutulmuş ve C/B_2O_3 oranı 6,0; 3,5 ve 3,0'a tekabül eden ara ürünler elde edilmiştir. Yoğunlaştırılmış ara ürünler ve ısıl buzulmaya uğratılan ürünler öğütüldükten sonra grafit kayıkçık içerisinde Ar akışı altında (200 ml/dak) 1100-1300^{o}C sıcaklıklarda ve 0,5-20 saat sürelerde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Çalışmaları sonrasında H_3BO_3/mannitol = 2/1 molar oranında olan ara ürünü 400^{o}C ta 3 saat ısıl bozulmaya uğratıldıktan sonra 1250^{o}C ta 5 saat Ar gazı atmosferinde ısıl işleme tabi tutarak serbest karbon içeriği en düşük olan B_4C sentezlemişlerdir [42].

Kakiage ve arkadaşları yaptıkları bir diğer çalışmada borik asit ve gliserin ($C_3H_8O_3$) karışımını piroliz işlemi tabi tutmuşlar ve elde ettikleri üründen karbotermik yöntemle B_4C elde etmişlerdir. H_3BO_3 ile $C_3H_8O_3$ karıştırdıktan sonra 150^{o}C'ta susuzlaştırma işlemine tabi tutarak saydam, camsı bir katı elde etmişlerdir. Bu ara ürün daha sonra 450-650^{o}C sıcaklık aralığında açık atmosferde 2 saat polimer pitolizine tabi tutulmuştur. Çalışmalarda karbotermik yöntemle B_4C elde edebilmek için gerekli C/B_2O_3 = 3,5 molar oranın 500^{o}C sıcaklıkta yapılan piroliz işlemiyle

sağlandığı tespit edilmiştir. 550^{o}C 2 saat pirolize edilen ürünler 1100-1300^{o}C sıcaklık aralığında 5 saat argon atmosferi altında bekletilmiştir. Nihai ürünlere yaptıkları XRD analizlerinde; 1250^{o}C'ta 5 saat yapılan işlemde B_4C'nin tek faz olarak oluştuğunu tespit etmişlerdir [44].

Tahara ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda yoğunlaştırılmış borik asit-gliserin ürünlerine tartarik asit ($C_4H_6O_6$) ilave ederek başlangıç malzemesindeki değişikliklerin elde edilen B_4C mikroyapı ve formasyonuna olan etkilerini araştırmışlardır. Tartarik asit ilavesinin artırılması yoğunlaştırılmış ürünün açık atmosferde ısıl bozunma işlemi ile B_2O_3 ve C bileşenlerinden oluşan, daha homojen ve daha ince üç boyutlu ve çift sürekli bir yapıda bileşik elde etmişlerdir. % 25 mol tartarik asit ilave edilmiş olan ürün, en homojen ve en ince başlangıç malzemesi elde edilmesini sağlamıştır. Bu yapının tartarik asit içerisinde yer alan karboksil ve hidroksil grupların bir etkisi sonucu oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Sonuç olarak daha ince B_4C tozlarını 1250^{o}C'ta daha kısa sürede elde etmişlerdir [42].

Yanase ve arkadaşları poli vinil alkol (PVA) ve borik asit karışımının yoğunlaştırılmasıyla elde ettikleri polivinil boratı (PVBO), bor kabür elde etmek için başlangıç mazlemesi olarak kullanmışlardır. Borik asit ve PVA ayrı ayrı saf suda çözüldükten sonra karıştırılmış ve PVA:H_3BO_3 molar oranı 4,2:1 olarak hazırlanan karışım 80^{o}C'ta buharlaştırılarak 120^{o}C sıcaklıktaki fırında kurulutulduktan sonra PVBO haline getirilmiştir. Elde edilen PVBO ara ürün öğütüldükten sonra alumina pota içerisinde açık atmosferde 400-700^{o}C sıcaklıklarda 2 saat piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen ürün öğütüldükten sonra nihai olarak argon gazı atmosferinde 1100-1300^{o}C arası sıcaklıklarda 5 saat ısıl işleme tabi tutularak karbotermik tepkimenin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Çalışmalarında, optimum C/B_2O_3 oranının (3,5) 600^{o}C'ta 2 saat süre ile yapılan piroliz işlemi ile sağlandığını tespit etmişlerdir. Ar gazı atmosferinde 1300^{o}C'ta 5 saat süre ile yaptıkları ısıl işlem sonrası çok düşük serbest karbon içeriğine sahip mikron tane boyutunda B_4C tozları sentezlemişlerdir [45].

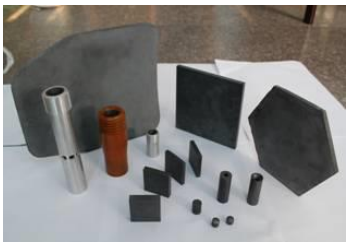
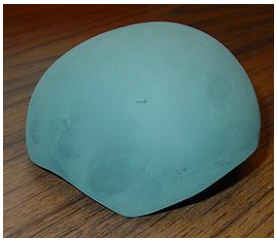
Ergün ve Şafak yaptıkları çalışmada beyaz granül veya toz haldeki sakoroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ile borik asiti su içerisinde istenen oralarda karıştırdıktan sonra sülfürik asit kullanarak 3.7 numaralı reaksiyonuna göre dehidratasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Dehidratasyon işlemi sonucunda B_4C yapısını verecek şekilde B/C

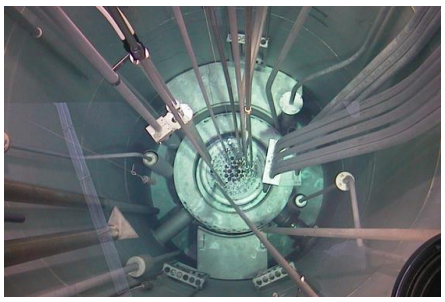
oranında karışım elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu karışımı 1400–1600^{o}C ta inert gaz atmosferinde ısıl işleme tabi tutarak B_4C yapısını elde etmişlerdir. [46]

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2SO_4 + 48H_3BO_3 \text{ ---> } (12C + 48B) + 84H_2O + SO_2 + 73/2O_2 \quad \textbf{(3.7)}$$

3.5 Bor Karbür Kullanım Alanları

Bor karbür yüksek sertliği sayesinde sert materyallerin, safir, cam ve seramiklerin parlatılmasında, aşındırılmasında ve delinmesinde; su jetli kesicilerde olduğu gibi kesme uygulamalarında serbest aşındırıcı ve nozül olarak yaygın kullanımı vardır. Güçlendirilmiş metal ve seramik şekillendirme kalıpları, tel çekme kalıpları kumlama nozulleri gibi yüksek aşınma dayanımı gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Şekil 3.9'da bor karbür kullanımı ile ilgili örnekler verilmiştir.

a)  b)  c) 

d)  e 

Şekil 3.9 : Bor karbür kullanımına örnekler: a) Bor karbür kullanılarak parlatılmış camlar, b) Bor karbür kumlama nozülleri, tel çekme ve form kalıpları c)B_4C miğfer, d) B_4C saldırı helikopteri pilot kabin zırhı, e) nükleer reaktör kontrol çubukları

Yüksek sertliği, yüksek elastik modülü ve düşük yoğunluğu bor karbüre yüksek hızlı mermilere karşı son derece yüksek özel bir dayanıklılık gücü verir ve bu özellikleri sayesinde bor karbür plakalar insan ve araçlarda balistik zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bor karbür tozları diğer metaller ile metal borür üretilmesinde önemli bir hammaddedir ve bu metal borürler yüzey kaplama malzemesi olarak mekanik parçaların aşınma dayanımını artırmak için kullanılmaktadır. B_4C nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu, karbon bazlı refrakter karışımlarda anti oksidan, ve

sahip olduğu yüksek ısı kapasitesi sayesinde katı roket yakıtı olarak ta kullanılmaktadır.

Başlıca bor karbür üreticileri arasında H.C. Starck GmbH (Almanya), ESK Advanced Technical Ceramics (Almanya), Washington Mills (Kuzey Amerika), Mudanjiang Jingangzuan Boron Carbide Co.,Ltd (Çin) yer almaktadır. H.C. Starck firmasının piyasaya sürdüğü bor karbür tozlarının karakteristik özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. HT teknik kalite, HD endüstriyel kalite, HP ve HS ince taneli yüksek kalite ürünü ifade etmektedir [47].

Çizelge 3.3 : H.C. Starck firmasının piyasaya sürdüğü B_4C tozlarının kimyasal içerikleri [47].

Ürün Derecesi	B:C Oranı	C (%) en az	N (%) en çok	O (%) en çok	Fe (%) en çok	Si (%) en çok	Al (%) en çok	Diğer (%) en çok
Grade HT 03	3,8-4,2	20,0	0,70	1,80	0,2	0,15	0,05	0,2
Grade HP	3,8–3,9	21,8	0,70	1,0	0,05	0,15	0,05	0,5
Grade HS	3,7–3,8	21,8	0,70	1,7	0,05	0,15	0,05	0,5
Grade HD 07	3,8–4,0	21,8	0,70	1,2	0,1	0,15	0,05	0,1
Grade HD 15	3,6–3,9	21,8	0,70	1,8	0,1	0,15	0,05	0,1
Grade HD 20	3,7–3,9	21,8	0,70	2,6	0,1	0,15	0,05	0,1

Çizelge 3.4 : H.C. Starck firmasının piyasaya sürdüğü B_4C tozlarının yüzey alanı ve tane boyut dağılımları [47].

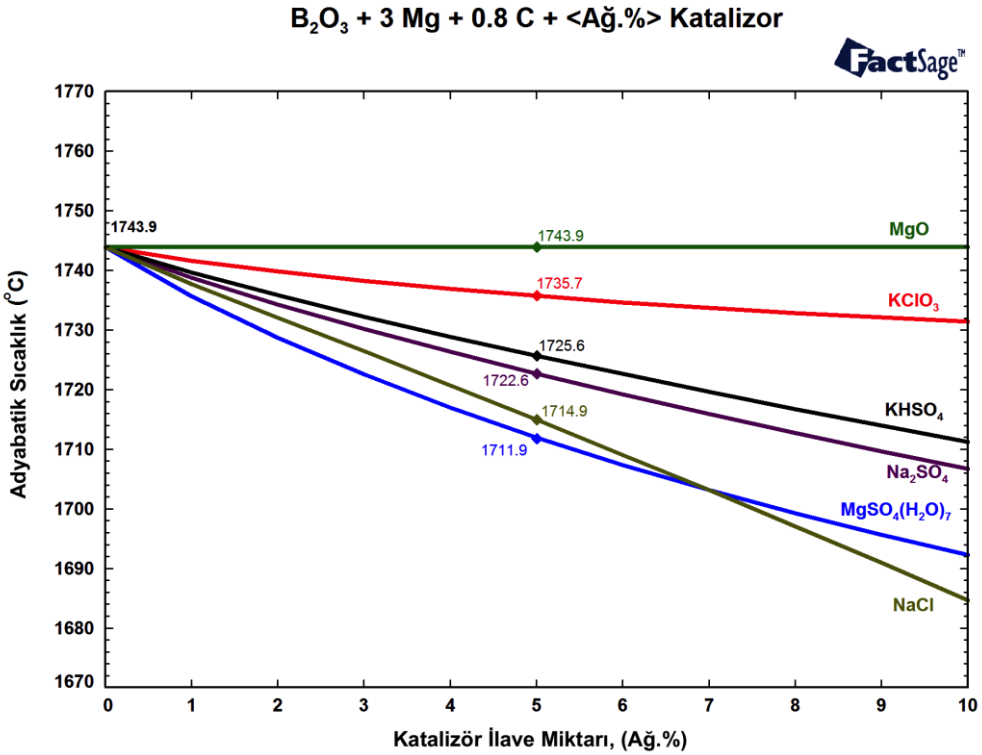
Ürün Derecesi	B:C Oranı	Yüzey Alanı (m^2/g)	Tozların Yoğunluğu g/cm^3	Tane Boyut Dağılımı (µ)		
				D %90	D %50	D %10
Grade HT 03	3,8-4,2	2,5 - 4	1,4 – 1,6	6,0 – 12,0	3,0 – 6,0	0,4 – 1,0
Grade HP	3,8–3,9	6 - 9	1,5 – 1,7	4,5 – 7,5	1,5 – 3,5	0,3 – 0,6
Grade HS	3,7–3,8	15 - 20	1,6 – 1,8	2,0 – 4,0	0,6 – 1,2	0,1 – 0,3
Grade HD 07	3,8–4,0	6 - 9	1,3 – 1,5	3,0 – 5,0	1,0 – 2,0	0,2 – 0,4
Grade HD 15	3,6–3,9	15 - 21	1,3 – 1,5	1,2 – 2,5	0,6 – 0,9	0,1 – 0,5
Grade HD 20	3,7–3,9	22 - 27	1,3 – 1,5	0,9 – 1,5	0,3 – 0,6	0,1 – 0,3

4. TERMODİNAMİK İRDELEMELER

Deneysel çalışmalar öncesinde katalizör madde ilavesinin reaksiyon adyabatik sıcaklığına ve spesifik ısı değerine etkisinin belirlenmesi için FactSage 6.3 bilgisayar programı ile termokimyasal simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Windows™ tabanlı olan FactSage karmaşık proses simülasyonları yapabilen termokimyasal bilgisayar yazılımdır. Factsage programının veritabanlarında (Fact, FS, SGTE vb.) çok yüksek sayılarda bileşiğin, alaşımın ergimiş sistemlerin ve sulu çözeltilerin termodinamik verisi mevcuttur. Factsage sahip olduğu modüller sayesinde kimyasal reaksiyon, basınç-sıcaklık, Eh-Ph denge diyagramları yanı sıra oksitlerin ve alaşımların faz diyagram hesaplamalarını yapabilmekte ve sonuçları tablo veya grafiğe aktarabilmektedir. Factsage, metalurji ve malzeme mühendisliği, kimya mühendisliği, inorganik kimya, çevre ve jeoloji mühendisliği gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Adyabatik sıcaklık ve spesifik ısı değeri SHS prosesinin gerçekleşmesini ve karakteristiğini belirleyen en önemli kontrol parametreleridir. Adyabatik sıcaklık, ısı kayıplarının ihmal edildiği reaksiyon ürünlerinin sıcaklığı ile başlangıç reaksiyon karışımı sıcaklığı arasındaki fark ile tanımlanmaktadır. Spesifik ısı reaksiyon boyunca açığa çıkan ısı değeridir. Bir SHS reaksiyonun

Başlangıç karışımı B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol oranları alınan ve katalizör malzeme ilave edilmeyen SHS reaksiyonunun adyabatik sıcaklık değeri 1746,87 ^oC olarak hesaplanmıştır ve adyabatik sıcaklığın kullanılan katalizör malzeme ile ağırlıkça % 10 katkı oranına kadar değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Katalizör olarak ilave edilen MgO'in adyabatik sıcaklık üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı ve reaksiyon adyabatik sıcaklığına en az etkiyi $KClO_3$ ilavesinin yaptığı anlaşılmaktadır. $KHSO_4$ ve Na_2SO_4 ilave oranının adyabatik sıcaklığı benzer şekilde etkilemektedir. Adyabatik sıcaklığı en çok NaCl ile $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ilavesinin düşürdüğü göze çarpmaktadır.



Şekil 4.1 : B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol oranlarındaki başlangıç karışımına katalizör ilavesi ile adyabatik sıcaklığın değişimi.

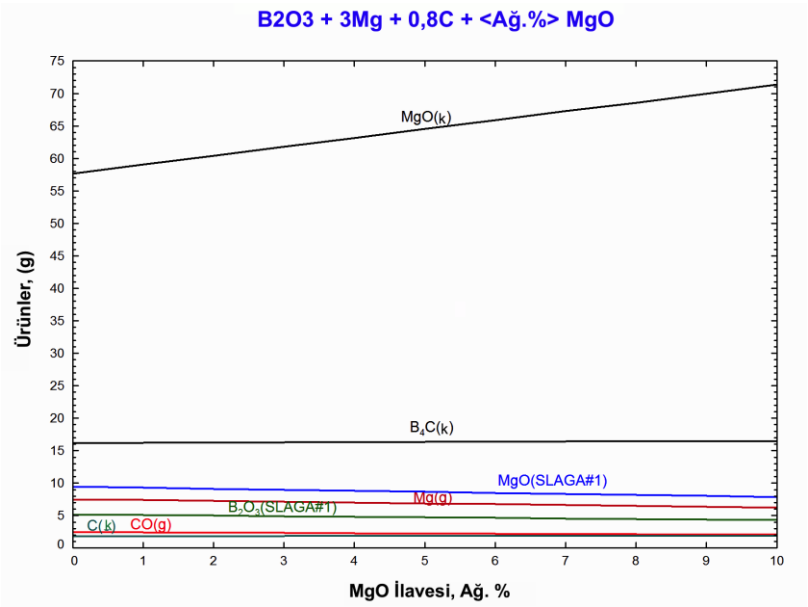
Reaksiyon entalpisi, bir metalotermik reaksiyonda açığa çıkan ısının belirlenerek yanma dalgasının ilerleyebilmesi için gerekli olan sıcaklığın oluşup oluşmadığının belirlenmesinde kullanılan önemli bir parametredir. Şarj veya ürünün gramı başına üretilecek ısı, reaksiyon entalpisinin reaksiyon ürünlerinin moleküler ağırlıklarının toplamına bölünerek hesaplanabilmektedir. Eğer bu değer 2250 J/g değerinden daha düşük değerlerde ise SHS reaksiyonunun kendiliğinden ilerlemesi sağlanamamakta; 4500 J/g değerinden daha büyükse reaksiyon kontrolü sağlanamamakta, reaksiyon patlayıcılardaki kadar şiddetli gerçekleşmektedir. Kontrollü ve kendiliğinden devam eden bir seyir gösteren üretken bir SHS reaksiyonu için spesifik ısı değerinin 2250 ile 4500 J/g arasında olması gerekmektedir [35,47]. FactSage 6.3 programının Equilibrium modulü ile hesaplanan 1:3:0,8 B_2O_3:Mg:C mol oranlarındaki başlangıç karışımına %5 oranında katalizörlerin ilavesi ile reaksiyonun oluşum entalpisi, spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan MgO'in adyabatik sıcaklığa herhangi bir etki göstermemekle birlikte spesifik ısı değerine en yüksek etkiyi yaparak 3615,2 J/g'a düşürdüğü anlaşılmaktadır. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ başlangıç karışımına % 5 oranında ilave edildiğinde adyabatik sıcaklığı en fazla azaltan katalizör olmasına rağmen spesifik ısı değerini yükseltmektedir. Spesifik ısı değerini en çok yükselten katalizör $KClO_3$'tür.

Burada, $KClO_3$ ile birlikte ilave edilen Mg'un (3,14 g) da spesifik ısı değerinin artmasında etkili olabileceği dikkate alınmalıdır. Sonuç olarak katalizör ilave edilen SHS deneylerinin spesifik ısı değerleri ,SHS reaksiyonun kontrollü ilerleyebilmesi için kabul edilen spesifik ısı değerleri sınırları içerisinde kalmaktadır.

Çizelge 4.1 : B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol ve 45,76:47,93:6,31 Ağ. % oranlarındaki başlangıç karışımına ağırlıkça % 5 katalizör ilavesi ile yapılan SHS deneyleri için hesaplanan entalpi, spesifik ısı ve adyabatik sıcaklık değerleri [48].

İlave Edilen Katalizör Madde (Ağ. % 5)	Oluşum Entalpisi, (ΔH^{O}_{298}) kJ	Spesifik Isı, J/g	Adyabatik Sıcaklık, °C
-	-1127,9	3796,3	1746,87
$KClO_3$ +(Mg)	-1326.5	4252,1	1738,64
$KHSO_4$	-1214.6	3893,4	1723,66
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	-1263.0	4048,6	1715,13
NaCl	-1127.8	3615,2	1719,73
MgO	-1127.8	3615,2	1746,87
Na_2SO_4	-1214.9	3894,4	1724,99

1:3:0,8 mol B_2O_3:Mg:C başlangıç karışımı oranlarına MgO ilavesi ile elde edilebilecek fazlara etkisi Şekil 4.2'de verilmiştir.

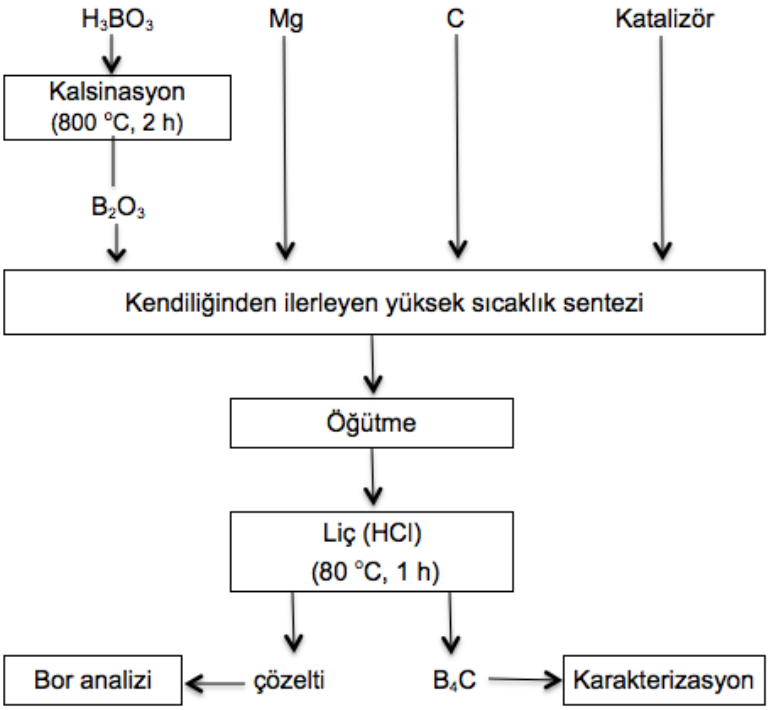


Şekil 4.2 : MgO ilavesinin1:3:0,8 mol B_2O_3:Mg:C başlangıç karışımlı SHS reaksiyonunda oluşabilecek fazlara etkisi [48].

Şekilde 4.2'de katalizör olarak ilave edilecek MgO miktarının artması ile ürünlere geçen MgO miktarının arttığı görülmektedir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

SHS yöntemiyle bor karbür üretiminin deneysel çalışmaları 4 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşama SHS öncesi hammaddelerin ve başlangıç karışımının hazırlanmasıdır. Belirlenen stokiyometrik oranda hazırlanan B_2O_3, karbon karası ve magnezyum tozu karışımına ağırlıkça % 5 oranında katalizör maddeleri ilave edilerek karıştırılmıştır. SHS başlangıç karışımı B_2O_3:Mg:C mol oranları 1:3:0,8 ve 1:2,5:0,8 (mol:mol:mol) olmak üzere iki farklı molar oranı kullanılmıştır [11]. İkinci aşamada hazırlanan başlangıç karışımı bakır metalotermi potasına yerleştirilerek titreşim ile sıkıştırıldıktan sonra SHS reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin içerisinden B_4C'nin ayrılması için HCl asit ile liç işlemi uygulanarak MgO ve diğer yan ürünler ($Mg_3B_2O_6$) çözeltiye alınmıştır. Son aşamada liç keklerine ve liç çözeltisine karakterizasyon çalışmaları yapılarak oluşan bor karbürün nitelikleri ve deney sonuçları belirlenmiştir.



Şekil 5.1 : SHS yöntemi ile B_4C üretiminde gerçekleştirilen deneysel çalışmaların akış diyagramı.

5.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Deneylerde B_2O_3, karbon karası, toz magnezyum metali ile katalizör maddeleri olarak potasyum klorat ($KClO_3$), potasyum hidrojen sülfat ($KHSO_4$), magnezyum sülfat hepta hidrat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), sodyum klorür (NaCl), magnezyum oksit (MgO) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) kullanılmıştır.

Bor kaynağı olarak kullanılan B_2O_3, Etibank A.Ş.'den alınan %99,5 safiyetteki borik asitin (H_3BO_3) nikel pota içerisinde 800^oC'de 2 saat süre ile dehidratasyonu yapılarak üretilmiştir. Üretilen camsı yapıdaki B_2O_3 soğumasının hemen ardından kırılarak halkalı değirmende öğütüldükten sonra 53 μm'lik elek ile elenmiştir. B_2O_3, hidroskobik bir malzeme olduğu için silika jel içeren desikatörde muhafaza edilmiştir. Deneylerde kullanılan B_2O_3'ün içerdiği safsızlıklar Çizelge 5.1'de yer almaktadır.

Çizelge 5.1 : Deneylerde kullanılan B_2O_3'ün içerdiği safsızlıklar

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

Elflex 125 kalite olan karbon karası (C-Black) en az %98 C içermekte olup ağırlık kaybı %1 den azdır. Magnezyum metali tozu %99,7 safiyette olup empürite olarak %0,3 Fe_3O_4 içermektedir. Yaklaşık %99,7 si 150 μm nin altında olan magnezyum tozunun elek analizi Çizelge 5.2 de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Deneylerde kullanılan Mg tozunun elek analizi

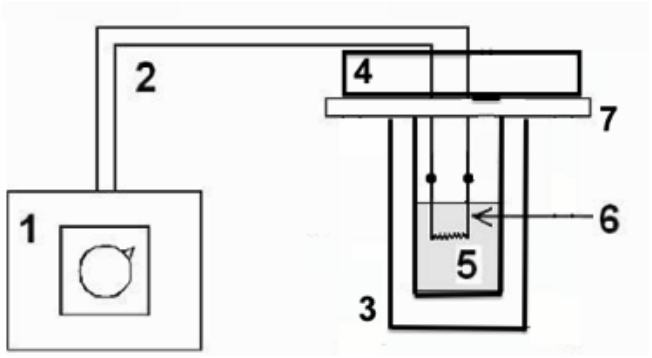
Boyut Aralığı μm	Ağırlık Yüzdesi (%)
+ 150	2,52
150 – 125	4,92
125 – 106	13,28
106 – 75	30,02
75 – 53	29,43
– 53	19,83
Toplam	**100**

Katalizör olarak kullanılan ($KClO_3$), ($KHSO_4$), ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), (NaCl), ve (Na_2SO_4) yüksek safiyette ve Merck kalitedir. Ticari kalite ve yüksek safiyette olan MgO yurt içinden temin edilmiştir.

SHS reaksiyonu öncesinde magnezyum ve karbon karası tozları 105^oC'de 1 saat kurutulmuştur. B_2O_3, C, Mg ve katalizör toz karışımları Sartorius marka 0.001g hassasiyetteki terazi ile tartılarak hazırlanmıştır. Tartılan tozlar plastik bir kap içerisine konularak WAB marka turbula mikserde 1 saat karıştırılmıştır. Toplamda yaklaşık olarak 105,3 g hazırlanan hammadde karışımı 10 mm çeper kalınlığında ve 38 mm iç çap ile 145 mm iç yüksekliğe sahip silindirik bakır metalotermi potası içersine yerleştirilerek titreşim ile sıkıştırılmıştır.

5.2 SHS Deneylerinin Yapılışı

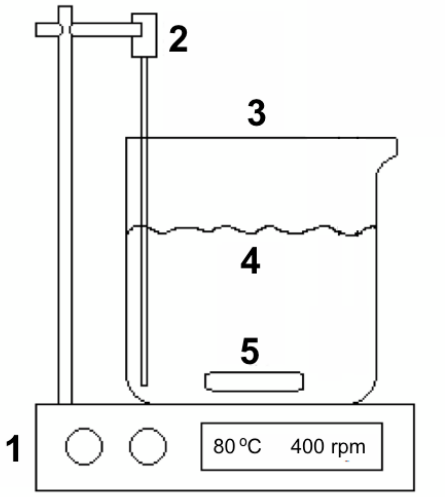
Güç kaynağı kablosuna bağlanan W direnç teli, pota içerisindeki harmanın üzerinde açılan bir oyuğa yerleştirilerek gömülmüştür. Deney esnasında saçılmaların azaltılması için bakır potanın üzeri kapak ile kapatılarak kapağın üzerine ağırlık yerleştirilmiştir. Güç kaynağından direnç teline elektrik verilerek açığa çıkan enerjinin SHS reaksiyonunu başlatması sağlanmıştır. SHS dneylerinin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 5.2'de yer almaktadır. Reaksiyon başladıktan sonra güç kaynağı kapatılarak reaksiyonun kısa sürede tamamlanması beklenmiş ve tamamlandığında derhal bakır pota metal maşa ile alınarak belirli seviyeye kadar su dolu kaba daldırılmış ve reaksiyon ürünlerinin çok kısa sürede soğuması sağlanarak oluşan bor karbürün geri oksitlenmesi önlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.2 : SHS deney setinin şematik görünümü 1. Güç kaynağı, 2. Elektrik kablosu, 3. Bakır reaksiyon potası, 4.Ağırlık, 5. Şarj karışımı, 6. W direnç teli, 7. Paslanmaz çelik kapak

5.3 Çözümlendirme Deneyleri

SHS deneyi sonrası siyah renkli ve süngerimsi yapıda ürün elde edilmiştir. Bu nedenle elde edilen ürün, liç işleminde kolaylıkla çözünebilmesini sağlamak ve homojen numune alabilmek için öncelikle halkalı değirmende öğütülmüştür. Çözümlendirme Merck kalite % 37 lik HCl ile 1/10 katı/sıvı oranında, 80^{o}C ta 1 saat ve stokiyometrik olarak gerekenden % 50 fazla asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune miktarı 25 gr olarak sabit tutulmuştur. Çözümlendirme aşamasında behere konan çözelti manyetik karıştırıcı ile 400 devir/dakika hızda karıştırılmıştır. Çözümlendirme sıcaklığı 400^{o}C'lik kontak termometre ile kontrol altına alınmıştır. Çözümlendirme sonrasında katı sıvı ayrımı mavi bant filtre kağıdı ile, nuçe erlen ve vakum pompası kullanılarak yapılmıştır. Filtre kekleri etüvde 105^{o}C sıcaklıkta en az 12 saat (gece boyunca) kurutulmuştur. Liç çözeltisi ise 1 litreye tamamlanarak içerisinden analiz için numune alınmıştır. Çözümlendirme deney düzeneği Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3 : Çözümlendirme deneyleri şematik gösterimi (1. Isıtma ve manyetik karıştırma sistemi, 2. Kontak termometre, 3. Cam beher, 4. Liç çözeltisi, 5. Manyetik balık)

5.4 Karakterizasyon Çalışmaları

SHS deneylerinde elde edilen ve toz haline getirilen ürünler ile kurutulan liç keklerine Rigaku Miniflex Powder XRD Analyzer [Cu Kα X-ray tube (30 kV; 15 MA] marka cihazı ile X-ışınları analizi yapılarak oluşan fazlar belirlenmiştir. Ürünlerin B ve Mg içerikleri kimyasal analiz yöntemleri ve Perkin Elmer Analyst

800 marka atomik absorbsiyon spektrometre cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Liç çözeltisine geçen bor ve demir miktarının da tespit edilmesi için aynı yöntem kullanılmıştır. Ürünlerdeki karbon miktarının belirlenmesi için ELTRA CS-800 karbon ölçüm cihazı, oksijen miktarının belirlenmesi için de ELTRA ONH 2000 oksijen ölçüm cihazı kullanılmıştır. Elde edilen B_4C tozlarının yüzey alanı ölçümleri Quantachrome Nova 2200e marka cihaz kullanılarak BET absorbsiyon yöntemine göre tespit edilmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI

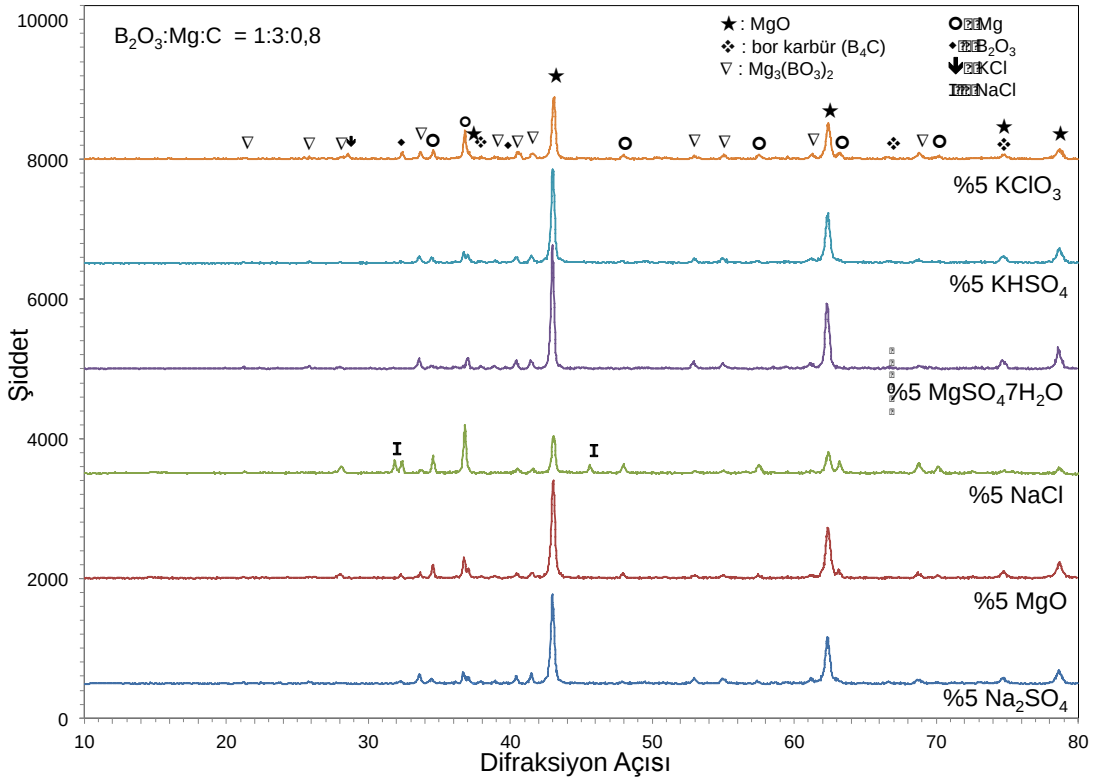
6.1 Farklı Katalizör İlaveli SHS Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

Katalizör olarak ağırlıkça %5 oranda $KClO_3$, $KHSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, NaCl, MgO ve Na_2SO_4 kullanılan SHS deneylerinde başlangıç karışımı 1:3:0,8 ve 1:2,5:0,8 mol oranları olmak üzere iki farklı B_2O_3:Mg:C karışımı kullanılmıştır. $KClO_3$ katkısı ile yapılan deneylerde $KClO_3$ içerisinde oksijeni bağlamak için gerekli miktarda toz magnezyum (3,14 gram) şarj karışımına ilave edilmiştir. Çizelge 6.1'de SHS reaksiyonları sonrası elde edilen ürün miktarları ve ürünlere yapılan kimyasal analiz sonuçları verilmiştir.

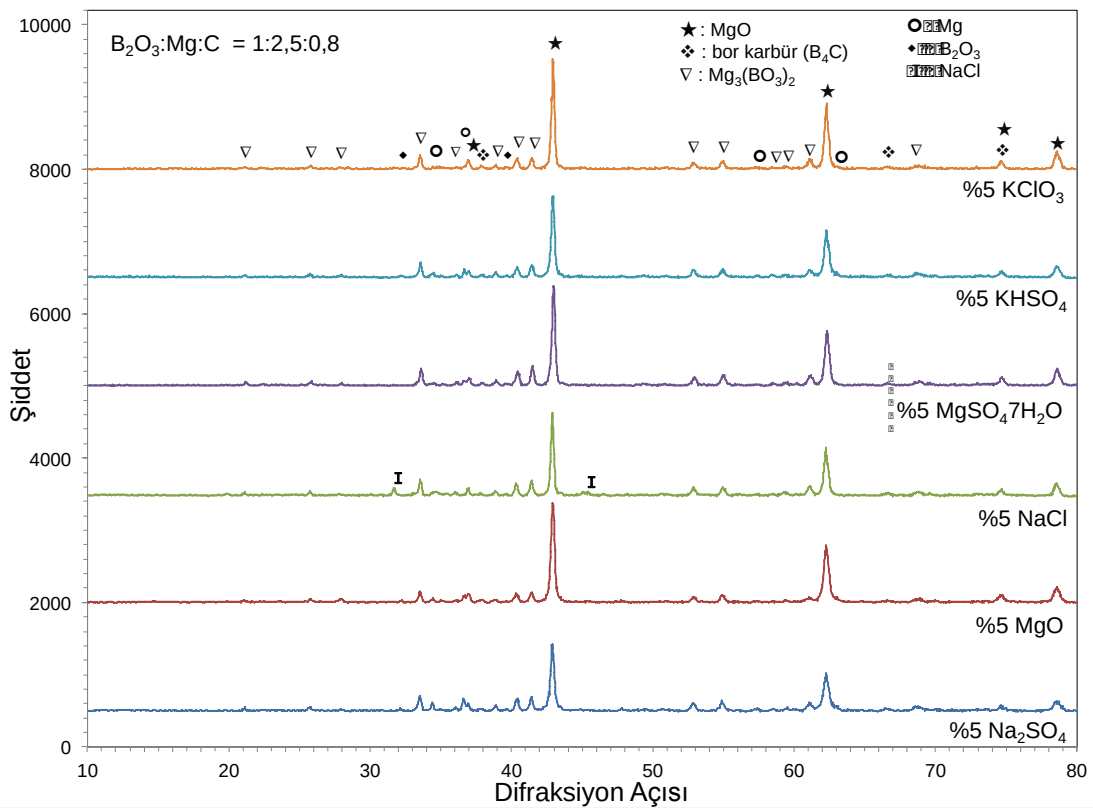
Çizelge 6.1 : SHS reaksiyonlarında elde edilen ürün miktarları ve ürünlerin kimyasal analiz sonuçları

B_2O_3:Mg:C	Katalizör (%5 Ağ.)	Şarj(g)	Ürün (g)	B (%Ağ.)	Mg (%Ağ.)
1:3:0,8	$KClO_3$	107,91	88,6	13,65	45,51
	$KHSO_4$	105,27	98,6	12,98	47,45
	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	105,27	100,2	14,65	47,32
	NaCl	105,27	72,8	16,52	44,51
	MgO	105,27	101,3	13,66	50,90
	Na_2SO_4	105,27	60,8	14,69	47,73
1:2,5:0,8	$KClO_3$	108,41	92,9	18,23	44,77
	$KHSO_4$	105,27	100,5	13,96	46,29
	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	105,27	102,3	14,57	45,65
	NaCl	105,27	34,9	16,28	41,86
	MgO	105,27	102	15,34	52,18
	Na_2SO_4	105,27	94,3	15,25	42,95

SHS deneyleri sonrası elde edilen ürünlerin XRD paternleri şarjdaki B_2O_3:Mg:C mol oranlarına göre her bir katalizör katkısı için Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.1 : B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol başlangıç karışımlı ve Ağ. %5 katalizör katkılı SHS ürünlerinin XRD paternleri.



Şekil 6.2 : B_2O_3:Mg:C = 1:2,5:0,8 mol başlangıç karışımlı ve Ağ. %5 katalizör katkılı SHS ürünlerinin XRD paternleri.

Katalizör ilavesi olarak %5 oranında $KClO_3$, $KHSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve MgO kullanılan SHS deneylerinde başlangıç karışımın tamamı ürüne dönüşmüştür. MgO ilaveli deneylerin gerçekleşme süresi daha uzun sürmüştür. Bu durum literatürde yer alan MgO katkısının kontrollü SHS tepkimesini sağladığı bilgisini doğrulamaktadır. % 5 oranında NaCl katalizör ilavesi yapılan deneylerde ise süreklilik sağlanmamıştır ve bu SHS deneylerinde girenlerin tamamı ürüne dönüşemeden SHS yanma dalgası sönmüştür. Benzer şekilde, Na_2SO_4 katalizör ilavesi yapılan B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 başlangıç mol oranlarındaki deney kısmi gerçekleşmiştir.

SHS deneyleri sonrası elde edilen ürünlerin XRD paternlerinde görüldüğü gibi MgO tepkime sonrası oluşan en önemli fazdır. Yine X-ışınları analizinde B_2O_3 ile $Mg_3B_2O_6$ / $Mg_3(BO_3)_2$ yapıları görülmektedir. B_2O_3'ün tamamının tepkimeye girmeyerek MgO ile birleşmesi ve $Mg_3B_2O_6$ yapısını oluşturması bor karbür eldesinde verimi önemli ölçüde düşürmektedir. Bununla birlikte az miktarda B_2O_3'ün tepkimeye girmeyerek ürünlere geçtiği görülmektedir.

6.2 Çözümlendirme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

Başlangıç toz karışımına katalizör ilave edilerek gerçekleştirilen SHS deneyleri ürünlerinden B_4C eldesi için Merck kalite % 37 HCl kullanılarak çözümlendirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. MgO'in HCl içerisinde çözünmesi (6.1) eşitliğine göre gerçekleşmektedir.

$$MgO_{(k)} + 2HCl_{(ç)} = Mg^{+2}_{(ç)} + 2Cl^{-}_{(ç)} + H_2O_{(ç)} \qquad \textbf{(6.1)}$$

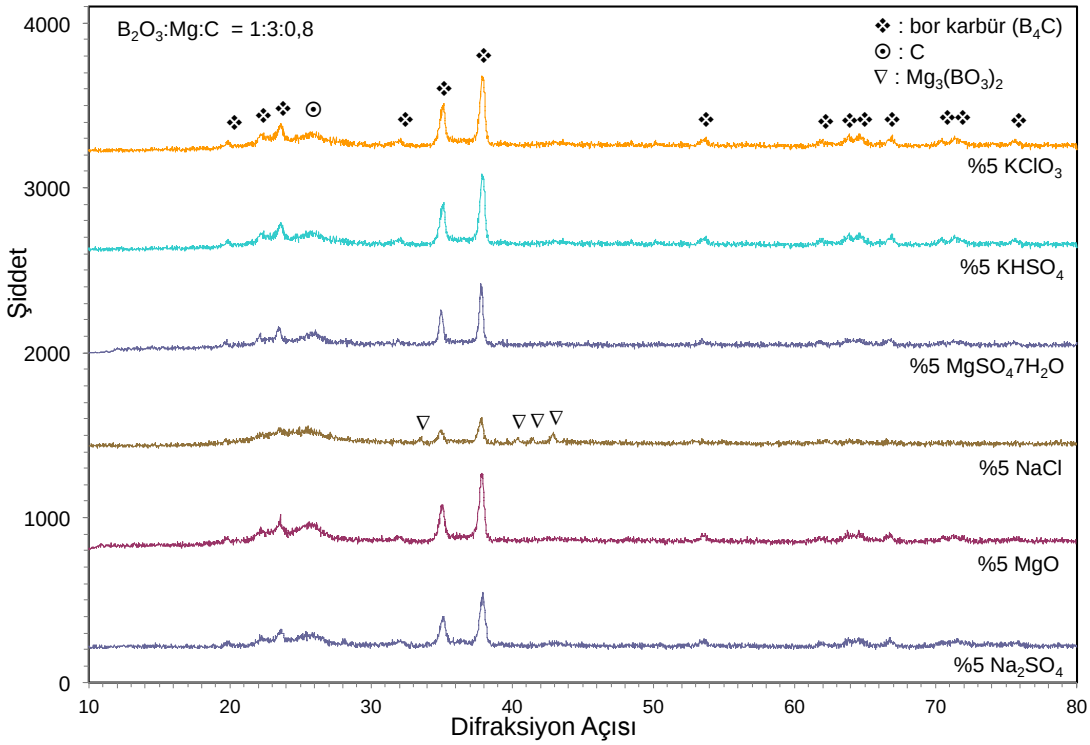
Çözümlendirme işlemi sonrasında mavi bant filtre kağıdı kullanılarak katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Kurutulan liç kekleri tartıldıktan sonra kimyasal analiz yöntemi ile B, C, M, O miktarları tespit edilmiş, X-ışınları analizi ile oluşan fazlar belirlenmiş ve BET analizi ile toz ürünlerin yüzey alanı tespit edilmiştir. Liç keklerine yapılan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.2'de, yine liç keklerinin XRD paternleri Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te verilmiştir. Kimyasal analiz ile liç keklerinde tespit edilen C miktarı olması gerekenden oldukça yüksektir. B_4C yapısında bulunabilecek bağlı C miktarının en fazla ağırlıkça % 21,73 olduğu dikkate alındığında liç keklerinde yer alan C miktarının olması gerekenden çok fazla olduğu anlaşılmaktadır. X-ışınları analizleri bu durumu doğrulamaktadır ve XRD paternlerinde liç keklerinde serbest karbonun

varlığı tespit edilmiştir. Liç keklerinin XRD paternlerinde sadece NaCl katalizör katkılı deneylerin filtre keklerinde çözümlendirilememiş fazların varlığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak NaCl katkılı deneylerde B_2O_3'ün büyük bir bölümünün tepkimeye girmeyerek ürünlere geçmesi ve bir kısmınında MgO ile birleşerek $Mg_3(BO_3)_2$ yapısını oluşturmuş olması söylenebilir.

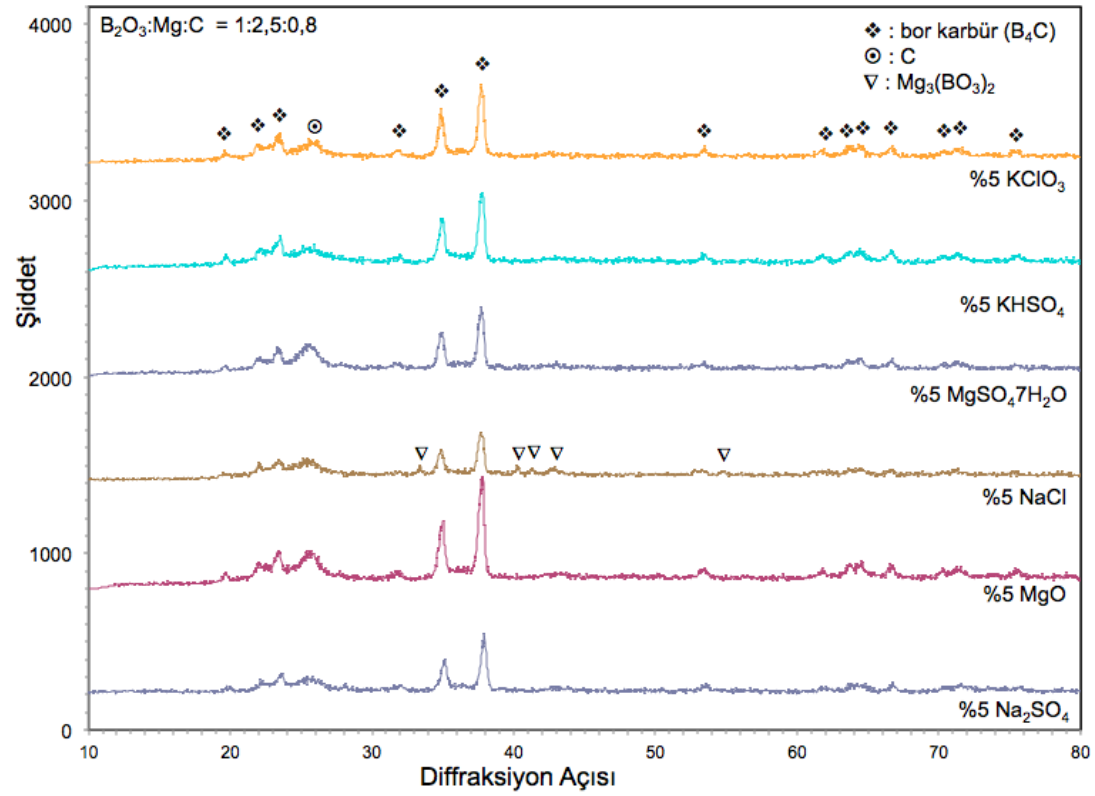
Çizelge 6.2 : Çözümlendirme ve süzme sonrası filtre keklerinde elde edilen B_4C tozları kimyasal analiz sonuçları

B_2O_3:Mg:C	Katalizör (%5 Ağ.)	Numune (g)	Filtre Keki (g)	B (%Ağ.)	C (%Ağ.)	Mg (%Ağ.)	O (%Ağ.)
1:3:0,8	$KClO_3$	25	3,58	56,90	37,97	1,64	2,41
	$KHSO_4$	25	3,84	59,62	36,61	0,86	2,31
	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	25	3,50	65,54	32,53	0,45	1,42
	NaCl	25	2,81	34,70	45,12	3,22	4,50
	MgO	25	3,95	64,12	33,26	1,23	1,31
	Na_2SO_4	25	3.86	56,60	39,71	0,93	2,05
1:2,5:0,8	$KClO_3$	25	3,90	64,34	32,27	0,55	2,06
	$KHSO_4$	25	3,91	56,80	38,90	0,59	2,81
	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	25	3,64	65,15	31,03	0,96	1,86
	NaCl	25	2,90	51,65	40,01	3,40	2,76
	MgO	25	3,08	58,74	38,04	0,7	2,11
	Na_2SO_4	25	3,72	51,24	43,59	0,91	2,91

SHS yöntemiyle B_4C üretiminde verimi etkileyen önemli bir etken çözeltiye geçen bor miktarıdır. SHS tepkimesinde redüklenmeden kalan B_2O_3 ile oluşan magneyum hidro borat yapılar çözümlendirme işleminde çözünmekte ve borun çözeltiye geçmesine neden olmaktadır. Standardı sağlamak için her çözümlendirme sonrası elde edilen çözeltinin tamamı saf su ile 1 litreye tamamlanarak kimyasal analizi yapılmıştır. Çizelge 6.3'te liç çözeltilerine yapılan kimyasal analiz sonuçları yer almaktadır. Liç çözeltilerinde tespit edilen demir hammadde olarak kullanılan magnezyumdan gelmektedir. Çözeltiye geçen bor, oluşan $Mg_3B_2O_6$ veya reaksiyona girmemiş olan B_2O_3 ün liç işleminde çözülmesinden kaynaklanmaktadır. Bu değerin yüksek olması bor karbür üretim verimin düşük olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 6.3 : B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol ve %5 katalizör başlangıç karışımlı SHS ürünlerinin liç kekleri XRD-paternleri.



Şekil 6.4 : B_2O_3:Mg:C = 1:2,5:0,8 mol ve %5 katalizör başlangıç karışımlı SHS ürünlerinin XRD-paternleri.

Çizelge 6.3 : Çözümlendirme sonrası elde edilen çözeltinin kimyasal analizi

Katalizör (%5 Ağ.)	B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 (mol)		B_2O_3:Mg:C = 1:2,5:0,8 (mol)	
	B (ppm/l)	Fe (ppm/l)	B (ppm/l)	Fe (ppm/l)
$KClO_3$	1061,5	5,85	1094,0	7,69
$KHSO_4$	821,4	3,63	1095	6,46
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	877,5	2,62	1080,5	3,8
NaCl	1778,5	2,36	942,5	1,47
MgO	540	1,63	902,2	3,65
Na_2SO_4	867,3	2,17	1229	1,64

Kurutulan liç keklerine yapılan yüzey alanı ölçümleri sonuçları Çizelge 6.4'te verilmiştir. Ticari kalite bor karbür tozları yüzey alanına göre sınıflandırılarak piyasaya sürülmektedir. 22 -27 m^2/g yüzey alanına sahip bor karbür tozları yüksek kalite olarak satılmaktadır. Katalizör ilavesi ile yapılan SHS deneyleri sonrası yüksek endüstriyel kalite ticari bor karbür tozları yüzey alanından (6-9 m^2/g) ve ince taneli yüksek kalite olarak satılan (22-27 m^2/g) B_4C tozlarından daha yüksek yüzey alanına sahip B_4C tozları elde edilmiştir. SHS yöntemi ile katalizör kullanılmadan üretilen B_4C tozların yüzey alanı 15,56 m^2/g bulunmuştur [11]. Bu verilere göre kullanılan katkı maddelerinin elde edilen B_4C tane boyutunu düşürdüğü söylenebilir.

Çizelge 6.4 : Çözümlendirme ve süzme sonrası filtre keklerinde elde edilen B_4C tozlarının yüzey alanı ölçüm sonuçları

Katalizör (%5 Ağ.)	B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 (mol)	B_2O_3:Mg:C = 1:2,5:0,8 (mol)
	Yüzey Alanı (m^2/g)	Yüzey Alanı (m^2/g)
$KClO_3$	24,74	19,76
$KHSO_4$	25,34	26,54
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	22,66	20,64
NaCl	12,69	14,45
MgO	30,29	25,20
Na_2SO_4	25,08	35,25

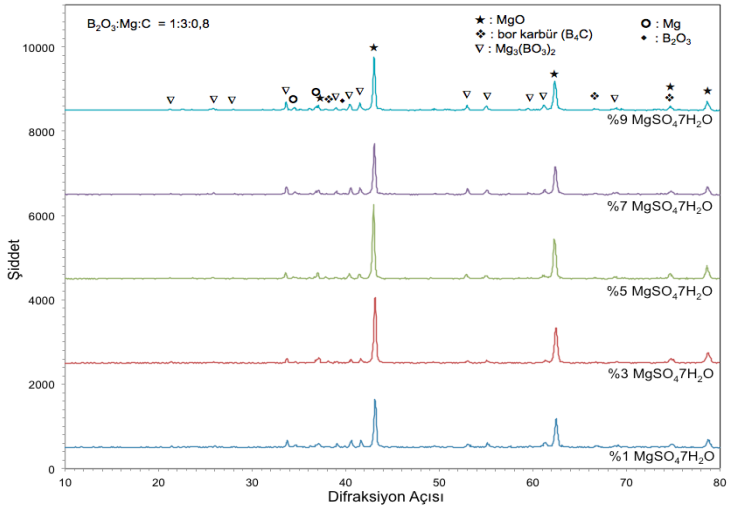
6.3 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve MgO Katkı Oranları Değişiminin Etkileri

Katalizör olarak kullanılan $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve MgO katkı oranları değitirilerek deneyler yapılmış ve katalizör oranının değiştirilmesinin reaksiyon şartlarına ve nihai ürüne etkileri incelenmiştir. Bu deneylerde B_2O_3:Mg:C başlangıç mol oranı 1:3:0,8

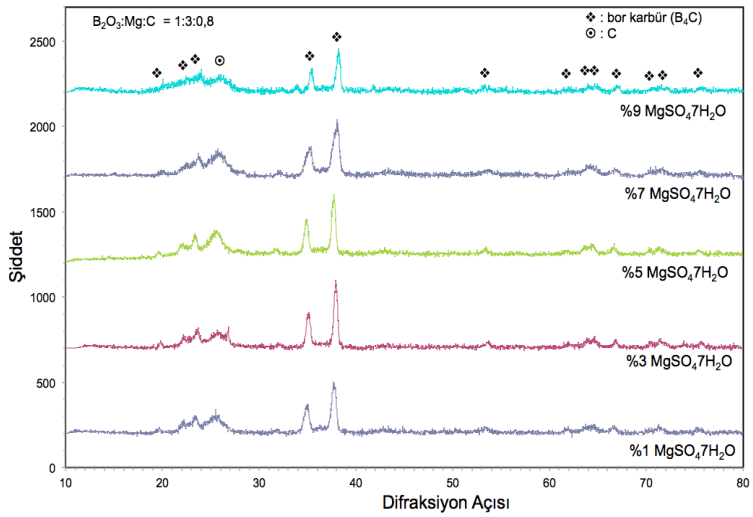
alınmıştır. SHS sonrası çözümledirme şartları %5 oranında farklı katalizörler kullanılarak yapılan deneyler ile aynıdır. SHS ürünlerine X-ışınları analizi, filtre keklerine X-ışınları, yüzey alanı ve kimyasal analiz yapılmış ve çözeltiye geçen bor miktarları yine kimyasal analiz ile tespit edilmiştir.

6.3.1 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katkı oranları değişiminin nihai ürünlere etkisi

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katalizör malzeme katkısı ağırlıkça %1, 3, 5, 7, ve 9 oranlarında değiştirilerek yapılan SHS deneyleri sonrası elde edilen ürünlerin X ışınları analizi Şekil 6.5'te; çözümlendirme sonrası elde edilen filtre keklerinin X ışınları analizleri ise Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.5 : Değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katalizör katkılı SHS ürünlerinin XRD-paternleri (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol).



Şekil 6.6 : Değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katalizör katkılı SHS ürünleri liç keklerinin XRD-paternleri (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol).

5 derece/dakika ile gerçekleştirilen X-ışınları difraktometrelerinde %3 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katkılı SHS ürünü liç keklerinin B_4C piklerinin diğer $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katkı oranlarına göre daha yüksek şiddette olduğu görülmektedir.

Değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katalizör katkılı SHS deneyleri sonrası elde edilen ürünler ile bu ürünlere yapılan liç işlemi sonrası elde edilen liç kekleri ağırlıkları Çizelge 6.5'te, liç keklerinin kimyasal analizleri ile çözeltiye geçen bor miktarı Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.5 : Değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katalizör katkılı SHS ürünleri ile liç kekleri ağırlıkları.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Katkı Oranı	SHS Deneyleri		Çözümlendirme Deneyleri	
	Şarj (g)	Ürün (g)	Şarj (g)	Liç Keki (g)
%1	101,02	97,4	25	4,15
%3	103,10	96,8	25	4,20
%5	105,27	100,2	25	3,49
%7	107,53	105,1	25	4,52
%9	109,90	101,6	25	3,76

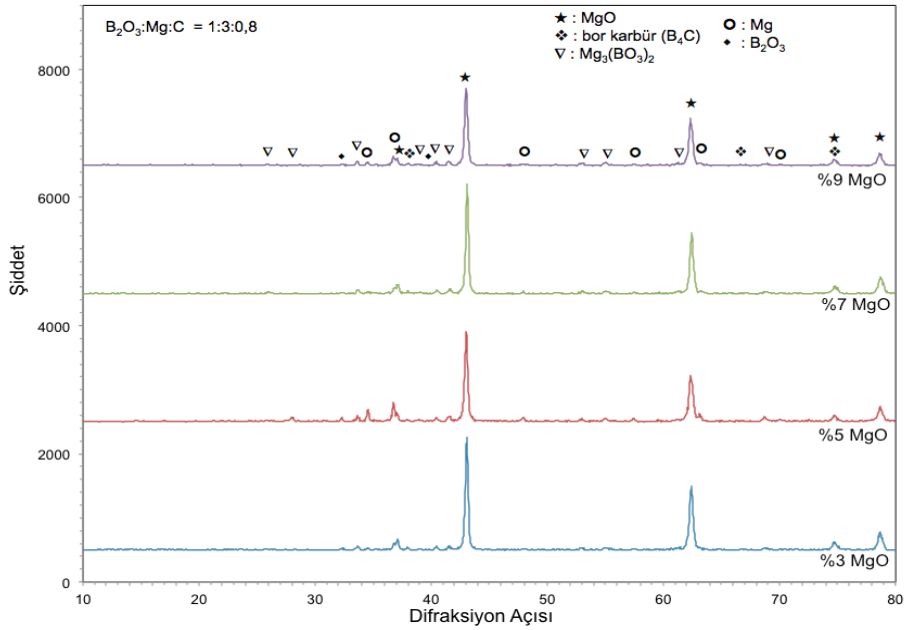
Çizelge 6.6 : Değişen oranlarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katalizör katkılı SHS ürünleri liç keklerinin kimyasal analizleri ve çözeltiye geçen bor miktarları. (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol).

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Katkı Oranı	Liç Kekleri Kimyasal Analizi			Liç Çözeltisi
	B (Ağ %)	C (Ağ %)	Mg (Ağ %)	B (ppm/l)
%1	59,87	38,10	1,30	756
%3	63,88	34,02	1,13	626,5
%5	65,54	32,53	0,45	877,5
%7	56,38	41,92	1,31	938
%9	57,10	40,17	2,04	987

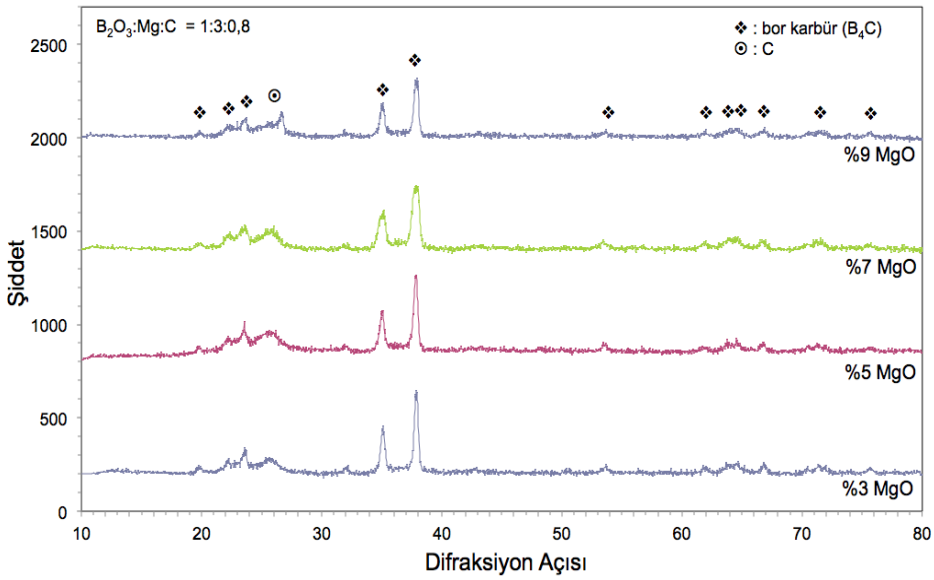
6.3.2 Değişen oranlarda MgO katkısının nihai ürünlere etkisi

MgO katalizör katkı oranının değişiminin SHS reaksiyonuna ve ürünlere olan etkisinin incelenmesi için MgO oranı ağırlıkça % 1, 3, 5, 7, ve 9 oranlarında değiştirilerek SHS deneyleri gerçekleştirilmiştir. % 1 MgO katkılı SHS deneyinde yanma dalgasının sürekliliği sağlanamamış ve reaktanların tamamı ürüne dönüşemeden yanma sona ermiştir. Deney tekrarlanmasına rağmen başarılı sonuç elde edilememiştir. Deneylerde MgO katkı oranı artırıldığında SHS reaksiyon

şiddetinin azalarak reaksiyonun yavaşça ve daha uzun sürede tamamlandığı gözlemlenmiştir. Reaksiyonlar sonrası elde edilen SHS ürünlerin XRD-paternleri Şekil 6.7'de, SHS ürünlerinin çözümlendirilmesi işlemi ile elde edilen liç keklerinin XRD paternleri Şekil 6.8'de verilmiştir. SHS deney ürünleri ve liç keklerinin ağırlıkları Çizelge 6.7'de, liç keklerinin ve liç çözeltisinin kimyasal analizleri ise Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.7 : Değişen oranlarda MgO katalizör katkılı SHS ürünlerinin XRD paternleri (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol).



Şekil 6.8 : Değişen oranlarda MgO katalizör katkılı SHS ürünleri liç keklerinin XRD paternleri (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol).

Katalizör olarak MgO ilavesinin kontrollü bir reaksiyon sağladığı ve saçılma oranı azalttığı literatürde belirtilmektedir. SHS deneylerinde MgO ilavesi ile saçılmaların minimuma indiği, diğerlerine göre daha yavaş ilerleyen SHS reaksiyonları olduğu gözlemlenmiştir ve elde edilen ürün miktarları bu durumu doğrulamaktadır. % 3 MgO katkılı SHS deneyinde saçılma oranı en fazladır ve bu deneyde 103 gram başlangıç karışımından 92,2 g ürün elde edilmiştir. % 9 MgO ilavesi ile yapılan SHS deneyinin yavaşça ileleyebildiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.7 : Değişen oranlarda MgO katalizör katkılı SHS ürünleri ile liç kekleri ağırlıkları (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol).

MgO Katkı Oranı	SHS Deneyleri		Çözümlendirme Deneyleri	
	Şarj (g)	Ürün (g)	Şarj (g)	Filre Keki (g)
%3	103,10	92,2	25	4,30
%5	105,27	101,3	25	3,95
%7	107,53	104,6	25	3,94
%9	109,90	101,5	25	3,79

Çizelge 6.8 : Değişen oranlarda MgO katalizör katkılı SHS ürünleri liç kekleri kimyasal analizleri ve çözeltiye geçen bor miktarları (B_2O_3:Mg:C = 1:3:0,8 mol).

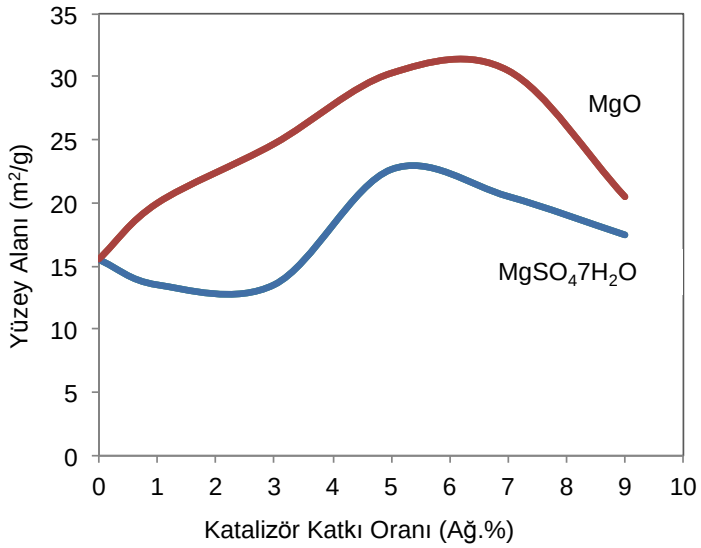
MgO Katkı Oranı	Filtre Kekleri Kimyasal Analizi			Çözelti
	B (Ağ %)	C (Ağ %)	Mg (Ağ %)	B (ppm/l)
%3	64,73	33,27	1,19	520
%5	64,12	33,26	1,23	540
%7	62,17	35,80	1,50	662
%9	60,70	37,97	1,25	798

6.3.3 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve MgO katkı oranları değişimin yüzey alanına etkisi

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve MgO katkı oranları değişimi sonrası nihai ürünlerin yüzey alanları Çizelge 6.9'da verilmiştir. Aynı sonuçlar Şekil 6.9'da grafisel olarak gösterilmiştir. Her iki katalizör malzeme ilavesi ile ürünlerin yüzey alanı % 5 ve %7 katkı oranlarına kadar artış göstermektedir. % 7'den daha fazla $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve MgO ilave edilmesi nihai ürünlerin yüzey alanında düşüşe sebebiyet vermektedir. %7 MgO ilavesi ile 30,50 m^2/g yüzey alanına sahip oldukça ince taneli B_4C tozları elde edilmiştir.

Çizelge 6.9 : MgO ve $MgSO_4 7H_2O$ katkı oranları değişimininin SHS ürünleri filtre keklerinin yüzey alanı üzerinde etkisi.

Katalizör Katkı Oranı	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Katkılı	MgO Katkılı
	Filtre Kekleri Yüzey Alanı (m^2/g)	Filtre Kekleri Yüzey Alanı (m^2/g)
%1	13,53	-
%3	13,54	24,70
%5	22,66	30,29
%7	20,53	30,50
%9	17,48	20,50



Şekil 6.9 : MgO ve $MgSO_4 7H_2O$ katkı oranı değişiminin SHS ürünleri filtre keklerinin yüzey alanı üzerinde etkisinin grafiksel gösterimi.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Bu tez çalışmasında ileri teknoloji refrakter seramiklerinden olan B_4C tozunun magneziyotermik reaksiyon ile ve kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi kullanılarak üretimine çeşitli katalizör maddelerin katkıları araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar hammaddelerin hazırlanması, SHS reaksiyonu, asitte çözümlendirme ve karakterizasyon çalışmaları olmak üzere 4 aşamada gerçekleştirilmiştir.

2. Deneyler B_2O_3, magnezyum tozu ile karbon varlığında ve $KClO_3$, $KHSO_4$, $MgSO_4{\cdot}7H_2O$, NaCl, MgO ve Na_2SO_4 katalizör malzemeleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk deneylerde B_2O_3:Mg:C oranları 1:3:0,8 ve 1:2,5:0,8 mol olmak üzere iki farklı başlangıç karışımına %5 oranında katalizör görevi görebilecek katkı maddeleri ilave edilerek SHS tepkimesi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşama deneylerde ise B_2O_3:Mg:C oranı 1:3:0,8 mol olarak alınmış ve değişen oranlarda MgO ile $MgSO_47H_2O$ katalizör maddelerin nihai ürünlere etkisi araştırılmıştır.

3. SHS tepkimelerinde bakır metalotermi potası kullanılmıştır. Deneyler sonrası elde edilen SHS ürünü siyah renkli ve süngerimsi yapıdadır. SHS ürünleri liç işlemi ve X-ışınları analizi öncesi halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir.

4. %5 oranında NaCl ve Na_2SO_4 katkılı SHS deneylerinde tepkimenin başlamasına rağmen sürekliliğin sağlanamadığı ve kısa bir süre sonra sona erdiği, tepkime dalgasının girenlerin tamamının ürüne dönüşmesini sağlayabilecek kadar devam etmediği tespit edilmiştir.

5. SHS ürünlerine yapılan X-ışınları analizlerinde oluşan ürünün MgO, $Mg_3B_2O_6$ ve B_4C ağırlıklı toz karışımı olduğu belirlenmiştir. MgO ve $Mg_3B_2O_6$'nın karışımdan uzaklaştırılması için stokiyometrik olarak gerekenden %50 fazla HCl kullanılarak 80^oC'ta 1 saat çözümlendirme işlemi yapılmıştır.

6. Çözümlendirme aşamasında mavi bant filtre kağıdı kullanılarak katı sıvı ayrımı yapılmış ve elde edilen toz B_4C kurutulduktan sonra X-ışınları, kimyasal analiz ve karbon analizi ile karakterize edilmiştir. Yüzey alanı ölçülerek tane boyutu hakkında bilgi edinilmiştir. Çözeltiye geçen bor miktarı kimyasal analiz yöntemi ile tespit edilmiştir.

7. Kimyasal analiz ve oksijen analizleri sonuçlarına göre uygulanan çözümlendirme şartlarında yaklaşık %1,5 Mg ve %1,5 O'in liç keklerinde kaldığı ve çözeltiye alınamadığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak B_2O_3'ün reaksiyona girmeyerek sistemde kalması ve sıcaklığın etkisi ile nispeten zor çözünen $Mg_3B_2O_6$ bileşiğini oluşturması gösterilebilir. Liç çözeltisinde tespit edilen bor bu durumun bir göstergesidir. Şarjdaki borun %20'sine yakınının liç çözeltisine geçmiş olduğu tespit edilmiştir.

8. SHS ürünleri liç keklerine yapılan yüzey alanı ölçümleri sonuçlarına göre katalizör ilavesinin oluşan B_4C yüzey alanını artırdığı tespit edilmiştir. Katkı maddeleri ilave edilmeden aynı yöntemle üretilen B_4C tozlarının yüzey alanı 15,4 m^2/g iken katkı maddeleri ilave edilerek gerçekleşitirilen SHS deneyleri sonrası elde edilen B_4C tozlarının yüzey alanı bu değerin üzerindedir. Özellikle MgO ve Na_2SO_4 katkı maddeleri ilavesi ile 30 m^2/g üzerinde yüzey alanına sahip B_4C tozları elde edilmiştir.

9. Ticari B_4C tozları yüzey alanına göre de sınıflandırılmaktadır. Yüzey alanı 6 – 9 m^2/g arasında olan B_4C tozlar yaygın olarak piyasaya sürülmektedir. 20-27 m^2/g yüzey alanına sahip B_4C tozları yüksek kalite ticari ürün olarak piyasaya sürülmektedir. Gerçekleştirmiş olduğumuz deneysel çalışmalar sonrasında yüksek kalite ticari B_4C tozlarından daha yüksek yüzey alanına sahip B_4C tozları elde edilmiştir.

10. Literatürde SHS başlangıç karışımına MgO ilave edilmesinin daha kontrollü bir SHS reaksiyonu sağladığı ve üretilen tozların yüzey alanını artırdığı; tane boyutunu küçülttüğü belirtilmektedir ancak katalizör ilavesi ile elde edilen bor karbür tozların yüzey alanı hakkında bilgiye rastlanmamıştır. Bu çalışmada literatürde benzer çalışmaları doğrular niteliktedir ve SHS başlangıç karışımına yapılan % 5 MgO ilavesi ile 30,29 m^2/g ve % 7 MgO ilavesi ile 30,50 m^2/g yüzey alanına sahip B_4C tozları elde edilmiştir.

11. Şarj karışımındaki stokiyometrik oranın üzerinde karbon fazlası nihai üründe serbest karbon olarak yer almaktadır. Karbon, B_4C oluşumu harici herhangi bir tepkimeye girmediği için liç ürünlerindeki serbest karbon miktarı %25 seviyelerine çıkabilmektedir. Nihai ürünlerde serbest karbon miktarının daha az olması için stokiyometrik orana yakın karbon içeren başlangıç karışımları ile çalışılması önerilmektedir. Bununla birlikte nihai ürünler hidrojen gazı atmosferinde 500-700^oC sıcaklıklarda bekletilerek veya çeşitli liç işlemleri uygulanarak serbest karbon B_4C'den ayrılması önerilmektedir.
12. Koruyucu gaz atmosferi kullanılmadan yapılan bu çalışmada liç çözeltisine geçen bor miktarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir ve şarjdaki borun % 20'ye yakını liç çözeltisine geçmektedir. Bu durum B_4C verimini oldukça düşürmektedir. B_4C veriminin artırılması için çalışmaların koruyucu gaz atmosferi altında yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü,** (Mayıs 2013). Bor Sektör Raporu 2012,

[2] **Zhao, J., Zhuang, C. ve Jiang, X**., (2010). Structure and mechanical properties of cubic BC_2N crystals within a random solid solution model, *Diamond & Related Materials, **19**,* 1419-1422.

[3] **Chen, S., Wang, D. Z., Huang, J. Y. ve Ren, Z. F.,** (2004), Synthesis and characterization of boron carbide nanoparticles, *Appl. Phys. A 79*, 1757-1759.

[4] **Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R.A., ve Chhowalla M.,** (2011), Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress, *J. Am. Ceram. Soc*. 94, 3605-3628.

[5] **Mohanty, R. M., Balasubramanian, K. ve Seshadri, S. K.,** (2007), Multiphase formation of boron carbide in B2O3-Mg-C based miropyretic process, *Journal of Alloys and Compounds*, **441**, 85-93.

[6] **Göller, G., Toy, C., Tekin, A. ve Gupta, C.K.,** (1996), The production of boron carbide by carbothermic reduction, *High Temp. Mater. Process,* **15,** 117-122.

[7] **Chang, B., Gersten, B.L., Szewczyk, S.T. ve Adams, J.W.,** 2007. Characterization of boron carbide nanoparticles prepared by a solid state thermal reaction, *Applied Physics A – Materials Science & Processing,* **86**, 83-87.

[8] **Knudsen, A.K. and Langhoof, C.A.,** 1986. Process for the preparation of submicron-sized boron carbide powders, *World Intellectual Property Organization,* No: 86/04524 dated 14.08.1986.

[9] **Alp, E., Karaçay, E. ve Cabbar, H. C.,** (2013) Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der*., **28**, 293-302.

[10] **Hadian, A. M., ve Bigdeloo, J. A.,** (2008) The Effect of Time, Tempenrature and Composition on Boron Carbide Synthesis by Sol-gel Method, *ASM International,* **17**, 44-49.

[11] **Alkan, M., Sönmez, M.S., Derin, B. ve Yücel. O**, (2012), Effect of initial composition on boron carbide production by SHS process followed by acid leaching, *Solid State Sciences, **14**, Issues 11–12, 1688-1691.*

[12] **Atasoy, A.**, The aluminathermic reduction of boric acid (2010), *Int. Joural of Refractery Meals and Hard Materials*, **28**, 616-622

[13] **Kakiage, M., Thara, N., Yanese, I. ve Kobayashi, H.**, (2011), Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric

acid–glycerin product, *Materials Letters,* **65**, 1839-1841.

[14] **Ergun, C., ve Yılmaz, Ş.,** (2009), World Intellectual Property Organization, WO 2009/070131 A2 International Publication Date 04.06.2009.

[15] **Pierson, H. O.,** (1996), Handbook of Refraktery Carbides and Nitrides.

[16] **Weimer, A.W.,** 1997. Selected property data, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing,* 637-665, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6

[17] **Thevenot, F.,** (1991), A Rewiev on Boron Carbide, *Key Engineering Materials Vols.* **56-57**, 59-88.

[18] **Widom, M., ve Huhn, W. P.,** (2012), Prediction of oriantational phase transformation in boron carbide, *Solid State Sciences*,**14**, 1648-1652.

[19] **Niihara, K., Nakahira, A. ve Hirai, T., (**1984). The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide, *Journal of American Ceramic Society,* **67**, C13-C14.

[20] **Abramshe, R.,** (2006), Improving ceramic armor performance with better materials, *Ceramic Industry,* **156**, 14-18.

[21] **J. Greim, K.A. Schwetz,.** (2006), Boron Carbide, Boron Nitride and Metal Borides, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: *Wiley InterScience,* 3510 – 3522.

[22] **Li, Y.Q. ve Qiu, T.,** (2007), Oxidation behaviour of boron carbide powder. *Materials Science and Engineering* **A 444**, 184–191.

[23] **Weimer, A.W.,** (1997). Thermochemistry and kinetics, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing,* 79-114, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6.

[24] **Puszynski, J.A.,** (1997). Thermochemistry and kinetics, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing,* 183-228, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6.

[25] **Wilson, W.S. ve Guichelaar, P.J.,** (1997). Electric arc furnace process, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing,* 131-136, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6.

[26] **Weimer, A.W.,** (1997). Gas phase synthesis process, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing,* 273-274, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6

[27] **Akhtar, M. K. ve Pratsinis S. E,** (1997). Thermal Aerosol Processes, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing,* 307-342, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6

[28] **Mossino, P.,** (2004). Some Aspects in Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Ceramics International, Turin, Italy.

[29] **Merzhanov, A. G.,** (2012). 40 Years of SHS: Alucky Star of A Scientific Discovery, Bentham Science Publishers.

[30] **Tavadze, G. F., Steinberg, A. S.,** (2013). Synthesis of Elemental Boron and Its Refractery Compounds by Self-Propagating High-Temperature

Synthesis with Metalothermic Reduction in *Production of Advanced Materials by Methods of* Self-*Propagating High-Temperature Synthesis*

[31] **Levashov, E.A., Rogachev, A.S., Yukhvid, V.I. and Borovinskaya, I.P.,** 1999. *Physico-Chemical and Technological Foundations of Self-Propagation High-Temperature Synthesis*, Binom, Moscow, Russia.

[32] **Munir, Z. A. and Tamburini, U. A.,** (1989). Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, *Materials Science Reports*, 277–358

[33**] Pacheco, M. M., (**2007). Self-sustained High-temperature Reactions: Initiation, propagation and synthesis'', Ph.D. Thesis, Delft Technical University, Netherlands. ISBN 978-90-77172-27-8

[34] **Moore, J. J. and Feng H. J.,** (1995). Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameter, *Progress in Material Science*, **39**, 243-273

[35] **Kırgöz, D.,** (2013). Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi ile Molibden İçeren Demir Esaslı Alaşımların Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye

[36] **Dunmead, S. D.,** (1997). Processes, in *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, pp. 183-228, Chapman & Hall, ISBN 0-412-54060-6.

[37] **Gray, E.G.,** (1953). A Process for the Production of Boron Carbide, *The Patent Office London*, 687946, Published : 23.02.1953

[38] **Gray, E.G.,** (1958). Process fort he production of boron carbide, *United States Patent*, No: 2834651, dated 13.05.1958

[39] **Kabushiki Kaishi Hitachi Seisakusho Co.,** 1966. Production of boron carbide, *British Patent*, No: 1023292 dated 23.03.1966.

[40] **Muta, A., Gejo, T. and Shiozawa, M.,** 1967. Production of boron carbide, *United States Patent*, No:3328129 dated 27.06.1967.

[41] **Lee, J. H., Won, C.W., Joo. S.M. ve Maeng, D.Y.,** (2000), Preparation of B_4C powder from B_2O_3 oxide by SHS process, *Journal of Materials Science Letters*, 19, 951-954

[42] **Kakiage, M., Tominaga, Y., Yanase, I. ve Kobayashi, H.,** (2012). Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid-polyol product, *Powder Technology*, **221,** 257-263.

[43] **N. Tahara, M. Kakiage , I. Yanase, H. Kobayashi,** (2013). Effect of addition of tartaric acid on synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product, *Journal of Alloys and Compounds*, ***573*** *58-64.*

[44] **Kakiage, M., Tahara, N., Yanase, I., Kobayashi, H.** (2011). Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid-glyserin

product, Materials Letters, **65**, 1839-1841.

[45] **Yanase, I., Ogawara, R., Kobayashi, H.,** (2009). Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor, *Materials Letters*, **63**, 91-93.

[46] **Ergün, C., Yılmaz, Ş., (2009).** World Intellectual Property Organization, WO 2009/ 070131 A2, 04.06.2009

[47] **Url-1,** <*http://www.hcstarck.com/borcarbid_b4c*>**,** alındığı tarih 07.12.2013.

[48] **FactSage 6.3,** *Thermochemical Software for Windows*^{TM}. Thermfact Ltd. – GTT Technologies**.**

[49] **Alkan, M.,** (2008). Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi ile bor karbür tozu üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.

EKLER

Çizelge A1: SHS deneyleri girdiler listesi ve SHS ürün miktarı.

Çizelge A2: Çözümlendirme deneyleri girdiler listesi ve deney koşulları.

Çizelge B1: SHS ürünleri bor ve magnezyum analizleri sonuçları.

Çizelge B2: Çözümlendirme deneyleri sonuçları.

EK-A

Çizelge A1 : SHS deneyleri girdiler listesi ve SHS ürün miktarı.

Deney No	B_2O_3 + Mg + C				Katalizör			Şarj (g)	SHS Ürünü (g)
	Molar Oran	B_2O_3 (g)	Mg (g)	C (g)	Madde	Katkı Oranı	Ağırlık (g)		
1.1	1:3:0,8	45,76	51,07	6,31	$KClO_3$	% 5	5,27	107,91	88,6
1.2	1:2,5:0,8	49,74	46,55	6,85	$KClO_3$	% 5	5,27	108,41	92,9
1.3	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	$KHSO_4$	% 5	5,27	105,27	98,6
1.4	1:2,5:0,8	49,74	43,41	6,85	$KHSO_4$	% 5	5,27	105,27	100,5
1.5	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	$MgSO_4{\cdot}7H_2O$	% 5	5,27	105,27	100,2
1.6	1:2,5:0,8	49,74	43,41	6,85	$MgSO_4{\cdot}7H_2O$	% 5	5,27	105,27	102,3
1.7	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	NaCl	% 5	5,27	105,27	72,8
1.8	1:2,5:0,8	49,74	43,41	6,85	NaCl	% 5	5,27	105,27	34,9
1.9	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	MgO	% 5	5,27	105,27	100,2
1.10	1:2,5:0,8	49,74	43,41	6,85	MgO	% 5	5,27	105,27	102
1.11	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	Na_2SO_4	% 5	5,27	105,27	60,8
1.12	1:2,5:0,8	49,74	43,41	6,85	Na_2SO_4	% 5	5,27	105,27	94,3
2.1	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	$MgSO_4{\cdot}7H_2O$	% 1	1,02	101,02	97,4
2.2	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	$MgSO_4{\cdot}7H_2O$	%3	3,10	103,10	96,8
2.3	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	$MgSO_4{\cdot}7H_2O$	%7	7,53	107,53	105,1
2.4	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	$MgSO_4{\cdot}7H_2O$	%9	9,90	109,90	101,6
2.5	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	MgO	%3	3,10	103,10	92,2
2.6	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	MgO	%7	7,53	107,53	104,6
2.7	1:3:0,8	45,76	47,93	6,31	MgO	%9	9,90	109,90	101,5

Çizelge A2 : Çözümlendirme deneyleri girdiler listesi ve liç keki ağırlıkları.

Deney No	SHS Koşulları			Çözümlendirme Deneyleri (80°C, 1 saat, 400 rpm)				Elde Edilen Liç Keki (g)
	B_2O_3:Mg:C Mol Oranı	Katalizör		Numune (g)	K/S oranı	HCl (cc)	Saf Su İlavesi (cc)	
		Madde	Oran					
1.1	1:3:0,8	$KClO_3$	% 5	25,00	1/10	154	96	3,58
1.2	1:2,5:0,8	$KClO_3$	% 5	25,00	1/10	141	109	3,90
1.3	1:3:0,8	$KHSO_4$	% 5	25,00	1/10	144	106	3,84
1.4	1:2,5:0,8	$KHSO_4$	% 5	25,00	1/10	132	118	3,91
1.5	1:3:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 5	25,00	1/10	146	104	3,49
1.6	1:2,5:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 5	25,00	1/10	134	116	3,64
1.7	1:3:0,8	NaCl	% 5	25,00	1/10	144	106	2,81
1.8	1:2,5:0,8	NaCl	% 5	25,00	1/10	132	118	2,90
1.9	1:3:0,8	MgO	% 5	25,00	1/10	155	95	3,95
1.10	1:2,5:0,8	MgO	% 5	25,00	1/10	143	107	3,08
1.11	1:3:0,8	Na_2SO_4	% 5	25,00	1/10	144	106	3,86
1.12	1:2,5:0,8	Na_2SO_4	% 5	25,00	1/10	132	118	3,72
2.1	1:3:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 1	25,00	1/10	144	106	4,15
2.2	1:3:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 3	25,00	1/10	145	105	4,20
2.3	1:3:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 7	25,00	1/10	146	104	4,52
2.4	1:3:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 9	25,00	1/10	147	103	3,76
2.5	1:3:0,8	MgO	% 3	25,00	1/10	146	104	4,30
2.6	1:3:0,8	MgO	% 7	25,00	1/10	148	102	3,94
2.7	1:3:0,8	MgO	% 9	25,00	1/10	149	101	3,79

EK B

Çizelge B.1 : SHS ürünleri bor ve magnezyum analizleri sonuçları.

Deney No	B_2O_3:Mg:C Molar Oran	Katalizör Madde	SHS Ürünü (g)	B (Ağ.%)	Mg (Ağ.%)
1.1	1:3:0,8	$KClO_3$	88,6	13,65	45,51
1.2	1:2,5:0,8	$KClO_3$	92,9	18,23	44,77
1.3	1:3:0,8	$KHSO_4$	98,6	12,98	47,45
1.4	1:2,5:0,8	$KHSO_4$	100,5	13,96	46,29
1.5	1:3:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	101,3	14,65	47,32
1.6	1:2,5:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	102,3	14,57	45,65
1.7	1:3:0,8	NaCl	72,8	16,52	44,51
1.8	1:2,5:0,8	NaCl	34,9	16,28	41,86
1.9	1:3:0,8	MgO	101,3	13,66	50,90
1.10	1:2,5:0,8	MgO	102	15,34	52,18
1.11	1:3:0,8	Na_2SO_4	60,8	14,69	47,73
1.12	1:2,5:0,8	Na_2SO_4	94,3	15,25	42,95

Çizelge B.2 : Filtre kekleri kimyasal analiz ve yüzey alanı ölçümü sonuçları ile liç çözeltisine geçen bor miktarı.

Deney No	SHS Başlangıç Karışımı			Filtre Kekleri						Liç Çözeltisi	
	B_2O_3:Mg:C Molar Oran	Katalizör Madde	Katkı Oranı	Ağırlık (g)	B (%)	C (%)	Mg (%)	O (%)	Yüzey Alanı (m^2/g)	B (ppm)	Fe (ppm)
1.1	1:3:0,8	$KClO_3$	% 5	3,58	56,90	37,97	1,64	2,41	24,74	1061,5	5,85
1.2	1:2,5:0,8	$KClO_3$	% 5	3,90	64,34	32,27	0,55	2,06	19,76	1094,0	7,69
1.3	1:3:0,8	$KHSO_4$	% 5	3,84	59,62	36,61	0,86	2,31	25,34	821,4	3,63
1.4	1:2,5:0,8	$KHSO_4$	% 5	3,91	56,80	38,90	0,59	2,81	26,54	1095	6,46
1.5	1:3:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 5	3,50	65,54	32,53	0,45	1,42	22,66	877,5	2,62
1.6	1:2,5:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 5	3,64	65,15	31,03	0,96	1,86	20,64	1080,5	3,8
1.7	1:3:0,8	NaCl	% 5	2,81	34,70	45,12	3,22	4,50	12,69	1778,5	2,36
1.8	1:2,5:0,8	NaCl	% 5	2,90	51,65	40,01	3,40	2,76	14,45	942,5	1,47
1.9	1:3:0,8	MgO	% 5	3,95	64,12	33,26	1,23	1,31	30,29	540	1,63
1.10	1:2,5:0,8	MgO	% 5	3,08	58,74	38,04	0,7	2,108	25,20	902,2	3,65
1.11	1:3:0,8	Na_2SO_4	% 5	3,86	56,60	39,71	0,93	2,05	25,08	867,3	2,17
1.12	1:2,5:0,8	Na_2SO_4	% 5	3,72	51,24	43,59	0,91	2,908	35,25	1229	1,64
2.1	1:3:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 1	4,15	59,87	38,10	1,30		13,53	756	
2.2	1:3:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 3	4,20	63,88	34,02	1,13		13,54	626,5	
2.3	1:3:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 7	4,52	56,38	41,92	1,31		22,53	938	
2.4	1:3:0,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	% 9	3,76	57,10	40,17	2,04		17,48	987	
2.5	1:3:0,8	MgO	% 3	4,30	64,73	33,27	1,19		24,70	520,5	
2.6	1:3:0,8	MgO	%7	3,94	62,17	35,80	1,50		30,50	662	
2.7	1:3:0,8	MgO	%9	3,79	60,70	37,97	1,25		20,50	792	

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: **Hasan ÖZER**

Doğum Yeri ve Tarihi: **Tekirdağ, 02.07.1973**

Adres:

E-Posta:

Lisans: **İTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümü**

Yüksek Lisans : **İTÜ Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri**

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

Trakya Kalkınma Ajansı (2010- halen çalışıyor)

Putzmeister Makine Sanayii A.Ş. (2007-2009)

Sumitomo Elektrik Sistemleri A.Ş. (2006-2007)

Volkswagen Elektrik Sistemleri A.Ş. (2000-2006)

Kayalar Bakır Alaşımları A.Ş. (2000-2000)

Vacucast Feinguss GmbH. (1996 -1998)

Yayın ve Patent Listesi:

M.L. Öveçoğlu, B. Kuban**, H.Özer**, (1996), Characterization and Crystallization Kinetics of a Diopside-Based Glass-Ceramic Developed from Glass Industry Raw Materials, Journal of European Ceramic Society **17** 957-962

M.L. Öveçoğlu, **H.Özer**, B.Kuban, (1995), Crystallization Kinetics and Characterization of Diopside-Based Glass-Ceramics. Forth Euro Ceramics, Vol. 1 pp 129-132

H. Özer, M.L. Öveçoğlu, B. Kuban, "Diopsit Esaslı Cam-Seramiklerin Mikroyapısal ve Kimyasal Özellikleri", II. International Ceramic Congress - Proceedings Book, Volume-1 Traditional Ceramics, Türk Ceramic Society Publication No: 10, İstanbul, 24 - 28 Ekim 1994, 414 - 427

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

H.Özer, M.Alkan, A.Turan, O. Yücel, Effects of catalyst addition on B_4C production via SHS, 13th International Ceramic Conference, 23-27 June 2013, Limoges, France