

**CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALLERİN BORLANMASINDA KULLANILAN BAZI BOR BİLEŞİKLERİNİN  
ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Gökhan EDGÜNLÜ**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : .....**

**Tezin Savunulduğu Tarih : .....**

**Tez Danışman : Prof.Dr. Yüksel ABALI .....**

**Diğer Jüri Üyeleri :**

**Doç. Dr. Sevil İRİŞLİ .....**

**Yrd. Doç. Dr. Salih Uğur BAYÇA .....**

**MANİSA 2005**

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
<b>1.GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>1</b>
1.1 BOR VE BİLEŞİKLERİ.....	1
1.2 BOR REZERVLERİ.....	2
1.3 BORUN KULLANIM ALANLARI.....	4
1.4 TÜRKİYE'DE BOR CEVHERİ ÜRETİM YÖNTEMİ VE TEKNOLOJİSİ.....	7
1.5 BOR BİLEŞİKLERİ ENDÜSTRİSİ.....	8
1.5.1 Elementer Bor Üretimi.....	8
1.5.2 Borik Asit Üretimi ( $H_3BO_3$ ).....	8
1.5.3 Kolemanitten Borik Asit Üretimi.....	8
1.5.4 Tinkalden Borik Asit Üretimi.....	8
1.6 TINKALDEN BORAKS ÜRETİMİ.....	9
1.7 BOR ÜRÜNLERİNİN TEKNOLOJİLERİ.....	9
1.8 BAŞLICA KULLANIM ALANLARI.....	17
1.9 BORLAMA.....	17
1.9.1 BORLAMA YÖNTEMLERİ.....	19
1.9.1.1 Katı ortamda yapılan borlama.....	19
1.9.1.2 Sıvı ortamda yapılan borlama.....	19
1.9.1.3 Gaz ortamında yapılan borlama.....	19
1.9.1.4 Plazma ortamında yapılan borlama.....	19
1.9.2 BORLAMA İŞLEMİNE UYGUN MALZEMELER.....	20
1.9.3 BORLAMANIN MAKİNE SANAYİNDEKİ UYGULAMALARI.....	20
1.9.4 BORLAMA ISIL İŞLEM ŞARTLARI.....	21
1.9.5 BORÜR TABAKASININ GELİŞMESİ.....	21
1.9.6 BORÜR TABAKASININ ÖZELLİKLERİ.....	22
1.9.7 BORÜR TABAKASI ÇEŞİTLERİ.....	22
1.9.8 KOROZYON DAYANIMI.....	23
1.9.9 AŞINMA DAYANIMI.....	23
1.9.10 TRİBOLOJİK ÖZELLİKLER.....	23
1.9.11 BORLAMA İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	24
<b>2- MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>30</b>
2.1 MATERYALLERİN TEMİNİ VE HAZIRLANMASI.....	30
2.2 ÇÖZME İŞLEMLERİNİN YAPILDIĞI DÜZENEK.....	30

2.3 ÇÖZME İŞLEMLERİNDE KULLANILAN PARAMETRELER.....	31
2.4 ÇÖZME İŞLEMLERİNDE ELDE EDİLEN ÇÖZELTİLERİN ANALİZİ .....	32
2.4.1 Borik Asit ve Titrasyonu.....	32
2.4.2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Tayini.....	32
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....</b>	<b>34</b>
3.1. NaOH Çözeltisinin Hazırlanması.....	34
3.2 KALSİYASYONDA SICAKLIK PARAMETRESİNİN İNCELENMESİ.....	34
3.2.1 Prosedür.....	34
3.3 HESAPLAMALAR.....	36
3.4 KALSİNE CEVHERİN İÇERİSİNDEKİ % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MİKTARININ BELİRLENMESİ.....	36
3.4.1 Amaç.....	35
3.4.2 Prosedür.....	35
3.5 KALSİNE TİNKALİN SUDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİNİN OPTİMİZASYONU.....	37
3.5.1 Sıcaklığın etkisi.....	37
3.6 Varyans analizi(Taguchi Metodu İle Optimizasyon Hesaplamaları).....	40
3.7 Parametrelerin performans istatistiği üzerine etkileri.....	41
<b>4.SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>42</b>
<b>5.KAYNAKLAR.....</b>	<b>44</b>
<b>6. EK'LER.....</b>	<b>47</b>
6.1 EK 2 .....	48
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>49</b>

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, akademik açıdan yetişmemde büyük katkısı olan danışman hocam Sn. Prof. Dr. Yüksel ABALI' ya tezimin hazırlanması boyunca gösterdiği titizlik, özveri ve bilimsel katkıdan dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarımnda her türlü desteği benden esirgemeyen Kimya bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Ali ÇELİK ve yine Makine Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Salim Şahin ve Soma M.Y.O. Maden bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Salih Uğur Bayça' ya teşekkür ederim.

Bu çalışmayı yaparken bazı bölümlerinin bitirilmesi için her türlü imkanlarını bana seferber ederek destek veren Alaşehir M.Y.O. öğretim üyeleri ve Müdürü Sayın Prof. Dr. Emin ONAN ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Şu zamana dek hiçbir emekten kaçınmayarak her türlü desteğini, ilgisini ve hoşgörüyü sabrını veren Aileme ve desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen nişanlım Arş.Gör. Tuba GÖKDOĞAN 'a teşekkür ederim.

## ÇİZELGELER

ÇİZELGE 1.....	2
ÇİZELGE 2.....	3
ÇİZELGE 3.....	3
ÇİZELGE 4.....	4
ÇİZELGE 5.....	7
ÇİZELGE 6.....	13
ÇİZELGE 7.....	14
ÇİZELGE 8.....	16
ÇİZELGE 9.....	31
ÇİZELGE 10.....	34
ÇİZELGE 11.....	34
ÇİZELGE 12.....	35
ÇİZELGE 13.....	35
ÇİZELGE 14.....	36
ÇİZELGE 15.....	37
ÇİZELGE 2.9.1.a.....	38
ÇİZELGE 2.9.a.....	38
ÇİZELGE 2.9.b.....	39
ÇİZELGE 2.9.c.....	39
ÇİZELGE 2.9.d.....	40
ÇİZELGE 2.9.2.a.....	40
ÇİZELGE 2.9.2.....	41
ÇİZELGE 2.9.3.a.....	41
ÇİZELGE 2.9.3.b.....	42

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi  
METALLERİN BORLANMASINDA KULLANILAN BAZI BOR  
BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİMİ  
Gökhan EDGÜNLÜ

Celal Bayar Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Yüksel ABALI

Borlama işleminin önemi son zamanlarda artmaktadır. Borlama işleminde kullanılan bor bileşiklerinin üretimi önem kazanmaktadır. Bu amaçla kırka tinkal cevherinin borlama işleminde değerlendirilmesi çalışılmıştır.

Birinci aşamada tinkalin kalsinasyon kinetiği araştırılmıştır. Deneylerinde sıcaklık ve zamanın kalsinasyon işlemi üzerine etkileri çalışılmıştır. Tinkal kalsinasyon optimum koşulları 450 C sıcaklık ve 30 dakika olarak belirlenmiş ve bu optimum koşullarda % 99.74 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verim elde edilmiştir.

İkinci aşamada kalsine tinkalin suda çözünme optimizasyonu taguchi yöntemi ile araştırılmıştır. Kalsine tinkal çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı ve katı sıvı oranının etkisi belirlenmiştir. Optimum koşullarda reaksiyon sıcaklığı 74 C, reaksiyon süresi 60 dakika, karıştırma hızı 450 rpm ve katı sıvı oranı 5/100 olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında % 98.8 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verim elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Borlama, tinkal, optimizasyon, kalsinasyon

## ABSTRACT

### MASTER THESIS PROCESSING OF SOME BORON COMPOUND FOR USING METALS BORONIZING

Gökhan EDGÜNLÜ  
Celal Bayar University  
Science And Art Faculty  
Department of Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Yüksel ABALI

The important of boronizing process has increased recently. The produce of boron compounds using in boronizing process has importantly emphasized. This purpose evaluation of Kirka tincal in boronizing ore was studied. The studies were carried out two stages.

The calcination kinetics of tincal was investigated in the first stage. The effects of the temperature and time on calcinations process were studied in the calcination experiments. The optimal conditions for tincal calcinations were found to occur at 450 °C and 30 minutes. The recovery of  $B_2O_3$  99.74 % at these optimal conditions was obtained.

In the second stage, the optimization of calcined tincal dissolution in water was studied by Taguchi method. The influence of reaction temperature, reaction time, stirring speed and solid to liquid ratio on calcined tincal dissolution was determined. The optimal conditions found to be temperature of 74 °C, reaction time of 60 minutes, stirring speed of 450 rpm and solid to liquid ratio of 5/100. The yield of  $B_2O_3$  under these optimal conditions was 98.8 %.

**Keywords:** Boronizing, Tincal, Optimization, Calcination.

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. BOR VE BİLEŞİKLERİ

Kökünü Arapça'da buraq/baurach ve Farsça'da burah kelimelerinden gelen borun atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve ergime noktası  $2190 \pm 20$  °C' dir. Bor, yer kabuğunun 51. yaygın elementi olup, doğada serbest halde bulunmayan daima bileşik halinde bulunan, kimyasal sembolü "B" olup periyodik cetvelin IIIA grubunun metal olmayan tek elementidir. Doğada bulunan bor, kütle numaraları 10 (% 19,8) ve 11 (% 80,2) olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır. Bor 1790 yılında Güney Amerika And dağlarında bulunmuş. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından bor oksitin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor ancak bromit veya klorit formlarının tantalum filamentini vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmalarıyla elde edilmektedir.

4000 yıl önce uzak doğuda Tibet'te borun varlığı tespit edilmiştir. Mumyalama işleminden, ilaç, seramik ve cam yapımına kadar bir çok alanda kullanılmıştır. Ayrıca, Sümerler döneminde altın ve gümüş işletmeciliği yapan kuyumcuların en elverişli lehim elemanı olarak bor bileşiklerinden yararlandıkları anlaşılmıştır. İlk borik asit demir sülfat ile boraksın ısıtılması suretiyle kimya öğretmeni William Hamberg tarafından elde edilmiştir (1, 2).

Bor, karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla ve oksijene karşı afinitesi en yüksek olan elementtir. Bor, çok sayıdaki minerale bileşik halinde bulunur. Bor mineralleri genellikle bor oksitleri içerirler ancak ticari anlamda bunlardan en çok üç tanesi dünya da önemli sayılmaktadır, bunlar; boraks (tinkal), kolemanit ve üleksit'tir (3). Metalik malzemeler üzerine bor kaplama işlemi ve bor bileşiklerini kullanımı, insanlık tarihinin en eski teknolojilerinden günümüze kadar kullanılmıştır. Günümüzde bu kullanım sahaları çok daha fazla genişlemektedir, özellikle 400'den fazla endüstriyel alanlarda uygulama alanı bilinmektedir (4). Gelişmiş ülkeler bu boratlardan saf borun yanında, bortrioksit ( $B_2O_3$ ), borkarbür ( $B_4C$ ), bor nitrür (BN), diboran ( $B_2H_6$ ) ve ferrobör (FeB) gibi rafine bileşikler üreterek çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır (5). Metal ve/veya alaşımlarının yüzeylerine bor elementinin yayındırıldığı ve borlama işlemi olarak isimlendirilen yöntem, ilk kez 1895 yılında Moisson tarafından Rusya'dan uygulanmıştır (6). Tabiatta 150'nin üzerindeki mineralin bileşiminde bulunmasına rağmen bor serbest halde bulunmaz. Ülkemizin bor mineralleri açısından oldukça zengin olduğu dünya tarafından da bilinmektedir. Dünya rezervinin yaklaşık % 62 'sini elinde bulduran Türkiye ayrıca bu cevherlerinin çeşitliliği ve tenörü açısından doğal bir zenginliğe sahiptir (çizelge 1).



**Çizelge 1. Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler**

Mineral adı	Kimyasal formülü	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Bulunduğu ülkeler
Tinkal	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> . 10H <sub>2</sub> O	36,5	Türkiye, ABD, Arjantin
Kernit	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> . 4H <sub>2</sub> O	51,0	ABD, Arjantin
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> . 5H <sub>2</sub> O	50,8	Türkiye, ABD, Meksika
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> . 8H <sub>2</sub> O	43,0	Türkiye, ABD
Probertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> . 5H <sub>2</sub> O	49,6	ABD
Szaybelit	MgBO <sub>2</sub> (OH)	41,4	Kazakistan, Çin
Pandermit	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> . 7H <sub>2</sub> O	49,8	Türkiye
Datolit	Ca <sub>2</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>12</sub> . 2H <sub>2</sub> O	26,7	Kazakistan, Rusya
Sasolit	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	56,3	İtalya
Göl suları	Erimiş tuzlar		ABD, Şili, Bolivya

Bor ve bileşikleri özellikle çelik sanayinde üç önemli kullanım alanı bulmuştur. Bunlar;

1. Çelik üretiminde cüruf yapısı
2. Çeliklerde alaşım elementi
3. Çeliklerde yüzey kaplama ve sertleştirme ısı işlemleri olarak kullanılmaktadır.

Bor ile yüzey sertleştirmenin diğer yüzey sertleştirme yöntemlerinden üstünlüğü; yüzey tabakasının çok sert, sürtünme katsayısının ise çok düşük olmasının yanı sıra, asit ve bazlarının oluşturacakları korozyona ve yüksek sıcaklık korozyonuna direnç göstermesidir. Ayrıca borlama işleminin alaşımsız çeliklere uygulanabilmesi ekonomik açıdan bir üstünlük teşkil etmektedir. Borun atom çapı demirden % 25 daha küçük olduğundan bu elemente katı eriyik yapar (7, 8).

Kimyasal olarak ametal bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile magnezyum borit (Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>) ve titanyum diborit (TiB<sub>2</sub>) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir (9).

## 1.2 BOR REZERVLERİ

Borat yataklarının coğrafi dağılımı çok düzensizdir. Büyük rezervler, Türkiye ve Amerika'dadır. Bunları sırasıyla Güney Amerika (Arjantin, Peru, Şili, Bolivya) ve Çin izlemektedir. Dünya borat rezervlerine ve niteliklerine ilişkin bilgiler çok net değildir. Dünya toplam borat rezervleri B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

bazında 810 milyon ton dolayındadır. Bu rezervlerin 640 milyon tonu ülkemizedir. Bu durum da B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında, görünür rezervlerin % 65'ine toplam rezervin % 80'nine sahip bulunmaktayız.

**Çizelge 2: Dünya Bor Toplam Rezervleri B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x10<sup>6</sup> ton)**

<b>ÜLKE</b>	<b>REZERV</b>
Türkiye	640
ABD	100
G. Amerika	21
Çin	7
Toplam	810

**Çizelge 3: Ülkemizde Borat Rezervleri (x10<sup>6</sup> ton)**

<b>Yer</b>	<b>Görünür</b>	<b>Olası</b>	<b>Toplam</b>
Kırka	46	13	158
Emet	73	153	226
Bigadiç	98	70	254
Kestelek	2	-	2
Toplam	219	236	640

ABD'de borat yataklarının giderek derinleşmesi ve mineralojik olarak karmaşıklaşması üretim maliyetlerini ve ürün niteliklerini etkileyecektir. G. Amerika'da koşullar çok elverişsizdir ve yataklanmalar düzensizdir. Çin'deki yatakların dereceleri düşük Mg borat veya borosilikatlardır. Bor ürünleri üretim maliyetleri yüksektir. Ülkemizdeki yataklar, işletme kolaylığı, üretim maliyetinin düşüklüğü, cevher mineralojisi ve yüksek dereceli olması, pazarlara yakınlık, bor ürünleri üretiminde ve pazarlanmasında bilgi birikimi, ürün üretim teknolojisinin maliyetinin düşük olması gibi, fevkalade üstün avantajlar sağladığından Türkiye'nin bor pazarında rekabet olanağı çok yönlüdür ve ülkemizin lehinedir (9, 10, 11).

Dünyada borat üretimi, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında 1970'li yıllarda 700.000 ton iken, bu miktar, 2000'li yıllarda 3,5 milyon ton dolaylarına ulaşmıştır. Üretimin artış oranı, ortalama % 5,5 dolayındadır. Son on yılda üretim artış hızı biraz azalarak % 5 civarına gerilemiştir. Bundan böyle üretimin bu hızla artmaya devam edeceği varsayılırsa, her on beş yılda, üretim ikiye katlanacaktır. On beş yıl sonra üretimin 7 milyon ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dolayında olması beklenebilir. Ülkeler geliştikçe bor tüketimi artmaktadır (11).

### 1.3 BORUN KULLANIM ALANLARI

Borun bilinen 250'yi aşkın kullanım alanı bilinmektedir (çizelge 2). Bor, ilave edildiği malzemelerin değerlerini olağanüstü derecede yükseltmekte, bu nedenle bugün sanayinin tuzu olarak adlandırılmaktadır. Gelişen teknolojiler, bor kullanımı ve bora bağımlılığı arttırmakta, borun stratejik mineral olma özelliği giderek daha da belirginleşmektedir. Dünya Borat tüketiminin % 43'ü Fiberglas ve Cam Sektöründe yaklaşık 640.000 tpy  $B_2O_3$ , % 19'u Deterjan sektöründe yaklaşık 270.000 tpy  $B_2O_3$ , % 11'i seramik sektöründe yaklaşık 166.000 tpy  $B_2O_3$  tüketilmektedir. Kuzey Amerika'da Cam Endüstrisi tüketiminin % 50'sini, Avrupa'da Deterjan Endüstrisi tüketiminin % 85'ini tüketir (12).

**Çizelge-4 Bor Ürünlerinin Kullanım Sektörleri**

KULLANIM ALANLARI	KULLANIM YERLERİ
Askeri ve Zırhlı Araçlar	Zırh Plakalar, Seramik Plakalar, Ateşli Namluları vb.
Cam Sanayi	Borosilikat Camlar, Laboratuvar Camları, Uçak Camları, Borcam Pyrex, İzole Cam Elyafı, Tekstil Cam Elyafı, Optik lifler, Cam Seramikleri, Şişe, Diğer Düz Camlar, Otomotiv Camları vb.
Enerji Sektörü	Güneş Enerjisi Depolanması, Güneş Pillerinde Koruyucu Olarak, Hücre Yakıtları vb.
Elektrik ve Bilgisayar Sanayi	Mikro Chipler, LCD Ekranları, CD-Sürücüler, Akım Levhalarında; Isıya-Aşınmaya Dayanıklı Fiber Optik Kablolar, Yarı İletkenler, Vakum Tüpler, Dielektrik Malzemeler, Elektrik Kondansatörleri, Kapasitörler, Gecikmeli Sigortalar, Bataryalar, Laser Printer Tonerleri vb.
Fotoğrafçılık ve Görüş Sis.	Kamera, Mercek Camları, Fotoğraf Makinaları, Dürbünler ve Film İmalatları
İlaç ve Kozmetik	Dezenfekte Ediciler, Antiseptikler, Diş Macunları, Lens Solüsyonları, Kolonya, Parfüm, Şampuan vb.
İletişim Araçlarında	Cep Telefonları, Modemler, Televizyonlar vb.
İnşaat Sektöründe	Çimentoya Mukavemet Artırıcı ve İzolasyon Amaçlı Olarak
Kağıt Sanayi	Beyazlaştırıcı Olarak
Kauçuk ve Plastik Sanayi	Naylon ve Plastik Malzemeler vb.
Koruyucu	Ahşap Malzemeler, Ağaçlarda Koruyucu, Boya ve Vernik Kurutucularında
Kimya Sanayi	Bazı Kimyasalların İndirgenmesi, Elektrolitik İşlemler, Flotasyon İlaçları, Banyo Çözeltileri, Katalistler, Atık

	Temizleme Amaçlı Olarak, Petrol Boyaları, Yanmayan Ve Erimeyen Boyalar, Tekstil Boyaları, Yapıştırıcılar, Soğutucu Kimyasallar, Korozyon Önleyiciler, Mürekkep, Pasta Ve Cilalar, Kibrit, Kireçlenme Önleyicileri, Dezenfektan Sıvılar, Sabun, Toz Deterjanlar, Toz Beyazlatıcılar, Parlaticılar, Mumyalama vb.
Makine Sanayi	Manyetik Cihazlar, Zımpara ve Aşındırıcılar, Kompozit Malzemeler vb.
Nükleer Sanayi	Reaktör Aksamaları, Nötron Emiciler, Reaktör Kontrol Çubukları, Nükleer Kazalarda Güvenlik Amaçlı ve Nükleer Atık Depolayıcı Olarak vb.
Otomobil Sanayi	Hava Yastıklarında, Hidroliklerde, Plastik Aksamda, Yağlarda ve Metal Aksamalarda, Isı ve Ses Yalıtımı Sağlamak Amacıyla, Antifirizler vb.
Patlayıcı Maddeler	Fişek vb.
Seramik Sanayi	Emaye, Sır, Fayans, Porselen Boyaları vb.
Spor Malzemeleri	Kayak Aksamaları, Tenis Raketleri, Balık Oltaları, Golf Sopaları vb.
Tarım Sektörü	Biyolojik Gelişim Ve Kontrol Kimyasalları, Gübreler; Böcek-Bitki Öldürücüler, Yabani Otlar vb.
Tekstil Sektörü	Isıya Dayanımlı Kumaşlar, Yanmayı Geciktirici ve Önleyici Selülozik Malzemeler, İzolasyon Malzemeleri, Tekstil Boyaları, Deri Renklendiricileri, Suni İpek Parlatma Malzemeleri
Tıp	Ostreopoz Tedavilerinde, Alerjik Hastalarda, Psikiyatride, Kemik Gelişiminde ve Artiritte, Menopoz Tedavisinde BNTC Terapi Yöntemiyle Beyin Kanserlerinin Tedavisinde, Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazlarında
Uzay ve Havacılık Sanayi	Sürtünmeye-Aşınmaya ve Isıya Dayanımlı Malzemeler, Roket Yakıtı, Uydular,Uçaklar, Helikopter, Zeplinler, Balonlar vb.

Bor üzerinde yürütülen araştırmalar sadece ABD ile sınırlı değildir. Örneğin, Avrupa Uzay Ajansı da aynı zamanda Bor ve Borlu yakıtlar üzerine çalışma yapan bir başka kurumdur. Bu kurumun geliştirdiği üç tip Borlu yakıtı Avrupa Patent Ofisine tescil ettirerek patentini almıştır. Bugün Ariane roketlerinde kullanılan yakıtlar da Borlu yakıtlardır. Uçak ve havacılık endüstrisinde Bor kullanımı giderek artan bir seyir izlemektedir. Aerodinamikteki gelişmeler, yüksek hız kanat uygulamaları, yüksek ısıya dayanımlı gövde, düşük ağırlık yüksek kapasite ve benzeri uygulamalar üzerinde yürütülen tasarım ve geliştirme çalışmaları havacılık ve uzay sanayinde kompozit malzeme kullanımı

oldukça yaygınlaştırmıştır. Havacılık sanayinde üretilen araçlarda kullanılan malzemenin büyük bir bölümü Borlu kompozit malzemeler teşkil eder. Radarlarda görünmezliği sağlamak amacıyla geliştirilen Tomahawk füzeleri, F-15, F-14, B-1, U-2, SR-71 Blackbird, F-117 Stealth Fighter, F-22, B-52 savaş uçakları, Blackhawk serisi helikopterler ve Fransız mirage uçakları ile Airbus ve Boeing yolcu uçaklarında yapı elemanları ağırlıklı olarak Bor katkılı kompozitlerden yapılmaktadır. Öte yandan özellikle uzay sanayinde Bor kullanımının önemli boyutlarda olduğu açığa çıkan Rusya'nın geliştirdiği Rus uzay mekiğine Bor (Boron Space Suttle) adının verilmesi dikkat çekicidir (13,14).

Bor minerallerinin Kara ve Deniz ulaşımında kullanılan araçlarda da (otomobil, kamyon, lokomotif, gemiler) yapı elemanlarına ilave olarak, yüksek yoğunlukta enerjiye sahip olması nedeniyle yakıt olarak da kullanımı konusunda yapılan araştırmalar olumlu sonuçlara gitmektedir. Bor'un yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olması, yanma sonucunda kolaylıkla aktarabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması ulaşım araçlarında bir avantaj olarak kabul edilmektedir. Hatta kıtalararası seyahat edebilecek "Bor Aracı" tanımı da yapılmaya başlanmıştır (15).

Özellikle son zamanlarda, ABD'de cam yünüyle güçlendirilmiş plastik gövdeleri, otomobil sanayinde kullanmaya başlamıştır. Bu eğilim yaygınlaşırsa, otomobil sanayinde tekstil kalite cam yünü kullanımı çok hızlanabilir. Tekstil kalite cam yününde kolemanit ve borik asit kullanılmaktadır. Bu ikisi arasında yapılacak tercih tamamen ekonomik etkenlere bağlı kalacaktır. Sabun ve deterjan sanayinde artış nüfus ve gelişmişlikle orantılı olacaktır. Zararlı böceklerin öldürülmesinde kullanımı da birçok üstünlükler getirmektedir.

Bugün, önemli olabilecek tüketim alanı, boratların, özellikle kolemanitin fluorit yerine demir ve çelik endüstrisinde kullanılmasıdır. Ereğli'de yapılan denemelerde kullanılan kolemanit miktarı 3-4 kg/ton çelik olmuştur. Türkiye Demir Çelik Endüstrisi İşletmeleri fluorit yerine kolemanit kullanmaya başlamıştır. Her ne kadar fluorit çok daha ucuz ve birçok ülkeden sağlanma olanağı varsa da, tüketim 5-7 kg/ton çelik olduğundan, kolemanit fiyat açısından da rekabet edebilecektir (14).

Bor mineralleri ergime sıcaklıklarının düşürdüğü için kaynak ve lehim işlerinde de kullanılmaktadır. Son zamanlarda çimentoya kolemanit katmanın bazı yararları olduğu anlaşılmıştır. Bor belirttiğimiz ana kullanım şekillerinin dışında, birçok sahalarda az oranda tüketilmektedir. Çelik alaşımlarının sertleştirilmesi, atom reaktörlerinde nötron absorbanı, gecikmeli tapalarda, güneş enerjisiyle çalışan akümülatörlerde kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Elementer bor demir dışı metalürjik reaksiyonlarda redüktan olarak da kullanılır (15).

Borkarbür, titanyum borid, tungsten borid gibi bileşikleri bilinen en sert maddelerdir. Borkarbür aşınmaya dayanıklı makine aksamı yapılmasında, atom reaktörlerinde kontrol elemanı, radyasyon önleyici zırh malzemesi, ultrasonik öğütmede aşındırıcı olarak kullanılmakta, delici matkap uçları yapımında da yararlanılmaktadır. Bor nitrür ucuzluğu nedeniyle, sert malzemeyi (özellikle sert çelikleri), yaş ve kuru metotla aşındırmada elmasın yerine geçebilecektir. Katalizör olarak borklorür, silis üretiminde; borflorür, polimerizasyon, esterleşme ve alkalileşme gibi organik reaksiyonların hızlandırılmasında kullanılmaktadır. Borun organik bir bileşiği, benzini temizlemek ve erken ateşlemeyi önlemek için benzine katılmaktadır. Diboran, pentaboran, dekaboran gibi hidrojenle olan bileşiklerinin ve alkil boranların jet ve roket yakıtı olarak kullanılmaları olasıdır. Eksoz gazının zehirli etkisi

önlenebildiği takdirde, borhidrürler gelecekte petrolün yerine geçebilir. Son zamanlarda, elyaf halindeki arı bor, epoks denilen suni reçinelerle veya alüminyum levhalarda preslenerek elde olunan plaklar, çok hafif olmalarına rağmen, gerilme mukavemetlerinin çeliğe eşdeğer olması, gemi ve uçaklarda ayrıca, inşaat alanında geniş uygulama olanağı yaratabilecektir (15, 16).

#### 1.4 TÜRKİYE'DE BOR CEVHERİ ÜRETİM YÖNTEMİ VE TEKNOLOJİSİ

Bor bileşikleri doğada değişik bor cevherlerinden elde edilebilir. Türkiye'de rezerv açısından en çok olan iki ana cevherden Bor'un bir sodyum tuzu olan tinkal ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ile kolomanitten ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) üretim yöntemleri, hem rezervin bol olması hem de gerekli teknolojik bilgilerin geliştirilmiş bulunması nedeniyle ön planda gelmektedir. Bor mineralleri Etibank'a bağlı müesseseler tarafından yapılmakta olup, bu müesseselerde uygulanan maden işletme ve zenginleştirme yöntemleri aşağıda belirtilmiştir. Dünyadaki bor minerallerindeki artış çizelgede verilmektedir (16).

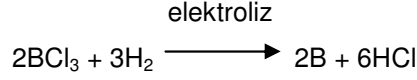
**Çizelge 5:** Dünya bor minerali üretimi

Ülke	1993	1994	1995	1996	1997
Arjantin	146	215	245	342	270
Bolivya	12	10	7	4	5
Şili	117	86	211	149	150
Çin	155	188	140	157	140
Almanya	2	2	2	2	2
İran	1	1	1	1	1
Kazakistan	8	7	7	7	7
Peru	37	30	41	39	40
Rusya	33	13	13	13	13
Türkiye	1079	1140	1144	1300	1250
ABD	1060	1110	1190	1150	1190
<b>Toplam</b>	<b>2640</b>	<b>2800</b>	<b>3000</b>	<b>3160</b>	<b>3070</b>

## 1.5 BOR BİLEŞİKLERİ ENDÜSTRİSİ

### 1.5.1 ELEMENTER BOR ÜRETİMİ

İlk defa 1909 yılında iki bakır elektrot arasında meydana getirilen bir elektrik arkından (akımından) geçirilen bor triklorür ve hidrojen karışımındaki BCl<sub>3</sub>, hidrojenle indirgenerek % 96,8'lik saflıkta bor elde edilmiştir.



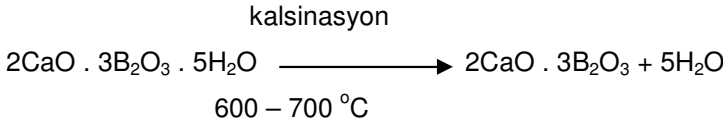
1930 yılında Van Arkel bor tribromür (BBr<sub>3</sub>) ısıtılmış wolfram teli üzerinde ayrıştırarak bor'u saf halde elde etmiştir.

### 1.5.2 BORİK ASİT ÜRETİMİ (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)

Borik asit üretmek için tinkal ve kolemanit olmak üzere iki cevher kullanılır.

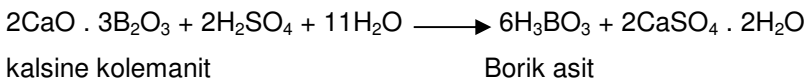
### 1.5.3 Kolemanitten Borik Asit Üretimi

Kolemanit önce 10 mm'ye kadar öğütülür ve 600-700 °C de bir döner fırında kalsine edilir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . SiO<sub>2</sub> . x H<sub>2</sub>O bileşimindeki killer kalsinasyon sırasında sularını kaybederek plastiklik özelliklerini yitirirler ve şişmezler. Böylece kolloid oluşturmayıp filtreyi tıkamazlar.



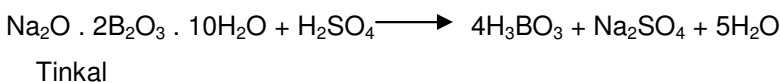
*Kolemanit*

Kalsine kolemanit reaktörde buhar ile ısıtılarak ana çözeltiliye H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95-100 °C'de karıştırılır. % 0,1-0,2 fazla asit ilavesinde aşırı kristallerinin (jips kristali) görülmesi iri jips tanelerinin oluşması için önemlidir. Çözelti döner basınçlı filtrelerden süzüldükten sonra borik asit spirali su soğutmalı kristalizatörde 40 °C'ye soğutulup, kristallenir. Santrifüjde suyu alınır ve % 5 nem içeren borik asit kristalleri döner tepe silindürlerde 90-100 °C'de hava ile kurutulur, soğutulur ve depolanır. Üretim reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



### 1.5.4 Tinkalden Borik Asit Üretimi

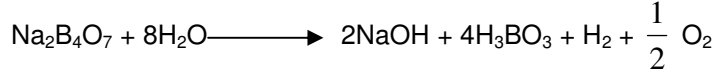
Tinkalden borik asit üretim reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Bu denkleme göre 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten 4 mol H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> elde edilir ve yan ürün olarak elde edilen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ticari değeri olan maddedir. Kolemanitle ise 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten 3 mol H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> asit elde edilmektedir ve yan ürün olarak elde edilen jips atık bir maddedir. Ancak jipsin çözünürlüğü çok az olduğundan katı olarak oluşmakta ve kolaylıkla H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ten kolaylıkla ayrılabilir. Reaksiyon sonunda elde edilen sıcak doymuş çözeltinin 35 °C civarında soğutulması ile H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kristallendirilir. Kalan çözeltin yüksek sıcaklıkta buharlaştırılırsa susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çöker.

Tinkalden elektrolizlerde borik asit üretmek mümkündür.

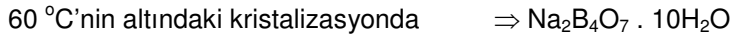
elektroliz



### 1.6 TINKALDEN BORAKS ÜRETİMİ

Tinkal cevheri önce konsantratörlerde kırılıp, öğütülerek killerden ayrılır ve konsantre hale getirilir. Bir elavatörle (taşıyıcı) konsantrasyon ünitesine gelir. Burada tiknerden (reaktör) gelen çözelti ile yıkandıktan sonra üzerinden temiz su akıtılan elekten geçirilir. Elek altı hidrosiklona gönderilerek doymuş çözelti ile karıştırılır ve killlerinden arındırılır.

Bu konsantre % 33 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 8 montmorillonit ve dolomit (CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>) gibi suda çözünmeyen safsızlık elde edilir. Tinkal konsantresi 100 °C'de buharla ısıtılan bir reaktörle beslenir. Burada çözünen boraks ve çözünmeyen kil bir pompa ile tiknere gönderilir. Tiknerin üzerinden taşan ve temiz olan çözelti basınçlı filtreden süzülür ve 80 °C'de kristalizatöre geçirilir. Tiknerin dibindeki çözünmeyen kısım yani boraks şlamı zaman zaman atılır. Kristalizatörün içindeki soğutma helezonu ile sıcaklık 40 °C'nin altına düşürülür ve çözelti santrifüjlenir. Santrifüjlenen süspansiyonda kristaller alınarak kurutucuya sevk edilir.



Susuz boraks üretimi esnasında kömürleşmiş organik maddelerden ileri gelen kararmayı önlemek için nitrat eklenir (18).

### 1.7 BOR ÜRÜNLERİNİN TEKNOLOJİLERİ

Yüksek teknoloji Seramik ve Kompozitleri Araştırma Merkezinde (YTSKAM) üretim teknolojileri geliştirilen başlıca bor bileşikleri ve alaşımları;

- Amorf bor
- Kristalin bor
- Bor karbür
- Hekzagonal ve kübik bor nitrür



- Bor alaşımları (ferro bor, nikel bor, kobalt bor)

**Amorf Bor** : Günümüzde askeri amaçlı olarak karakteristik yeşil renkli hedef aydınlatma malzemesi ve roketlerde ateşleyici olarak kullanılmaktadır. Amorf borun fiyatı 2000 \$/kg' dır. YTSKAM laboratuvarlarında 500 kg/yıl kapasiteli bir tesis mevcuttur. Amorf bor, bor karbürün KBF<sub>4</sub> ile beraber ergimiş tuz rafinasyon elektrolizi ile elde edilmektedir.

**Kristalin Bor** : Wolfram filament üzerinde bor triklorrn hidrojen gazı altında ayrıştırılması ile üretilmektedir. Oda sıcaklığında yarı iletken bir malzemedir. Yüksek sıcaklıkta metaller gibi elektriği iyi iletir. 2180 °C'de ergir, 3650 °C'de kaynar. Metal borürlerin hazırlanmasında kullanılır. Yarı iletkenlerde dapont element olarak ve laser teknolojisinde kullanılmaktadır. Kristalin borun fiyatı 5000 \$/kg'dır.

### **Bor Karbür**

Geçtiğimiz on yıl içerisinde bu alanda yoğun çalışmalar yapılmıştır. Borun en stratejik ve ara hammaddesi niteliğinde olan bu malzemenin en önemli özellikleri, elmasan sonra ikinci sertliğe sahip olması ve nötron absorpsiyon kabiliyetidir. Yüksek sıcaklığa dayanımı diğer bor bileşiklerinin sentezinde ara hammadde özelliğine sahip olmasıdır. Örneğin TiB<sub>2</sub> retebilmek için çok yüksek sıcaklıkta TiO<sub>2</sub>'in B<sub>4</sub>C ile reaksiyona sokulması gerekmektedir.

### **Bor karbürün zellikleri**

- Yoğunluğu : 2,51 g/cm<sup>3</sup>
- Kristal yapısı : Rombohedral
- Ergime noktası : Yaklaşık 2,450 °C
- Çok yüksek sertliği : Elmas ve cBN'den sonra üçüncü sıradadır.
- Termal genleşme katsayısı : 5 x 10<sup>-4</sup> C<sup>-1</sup>
- Kimyasal ataklara karşı direnci
- Bor karbür çok yüksek nötron absorpsiyon kabiliyetine sahiptir.
- Elektrik iletkenliği : 25 °C, 0,1-10 ohm.cm
- Maksimum kullanma sıcaklığı (oksitleyici şartlarda ) 600 °C
- Isı iletim katsayısı 33,5 W/M<sup>o</sup>K25 °C

### **Başlıca Kullanım Alanları**

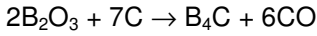
- Refrakter endüstrisinde antioksidan olarak
- Nükleer reaktörlerde kontrol çubuklarında, radyasyondan koruyucu duvarlarında
- Lepleme sanayiinde aşındırıcı olarak
- Tel haddelerinde kılavuz olarak

- Ekstrüzyon kalıplarında
- Metal matrisli kompozitlerde, düşük yoğunluklu sermetlerde, alüminyum matrisli kompozitlerde
- Katı füze yakıtlarında
- Yüzey borlama reaktiflerinde

Yaygın olarak kullanım alanı ve ticareti her yıl artan bu kadar önemli ve stratejik bir malzemeyi ne yazık ki Türkiye üretmemektedir. YTSKAM, İ.T.Ü. KOSGEB teknoloji geliştirme merkezi ile beraber bor karbürün Türkiye’de üretimi ve ticarileştirilmesi üzerinde çalışmaktadır.

### **Bor Karbürün Üretim Teknolojileri**

Ark ocağında veya rezistanslı fırınlarda borik asidin veya B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün karbonla birlikte aşağıdaki reaksiyona sokularak elde edilmektedir.



Teorik olarak enerji gereksinimi

$$\Delta H_{25}^{\circ} C = 1812 \text{ KJ/mol veya } 9,1 \text{ Wh/kg B}_4\text{C}$$

Borik asitten üretim için, borik asidin parçalanma enerjisi bu değere ilave edilmelidir. Görüleceği gibi bor karbür üretiminde enerji önemli bir parametredir. Alüminyum ve üretiminde teorik olarak 6,53 kWh/kg Al enerji kullanıldığı göz önüne alınırsa bor karbürde enerji tüketimi alüminyuma göre 1,4 katı daha fazladır. Bor karbür; ark ocağı veya grafit dirençli fırınlarda üretilmektedir. Borik asitten üretim sırasında CO ile birlikte N<sub>2</sub>O gaz çıkışı sebebi ile patlayıcı özellikte su gazı oluşumu söz konusu olduğu için üretiminde direnç tipi fırınlar tercih edilmektedir. Borik asit bir karıştırıcıda petrol koku ile beraber iyice karıştırılarak grafit direnç fırınına beslenir. Kontrollü elektriksel parametrelerde ısıtma hızı denetim altında tutulur. Başlangıçta borik asidin kristal suyunun uçması sağlanır. Bu aşamada minimum bor kaybının olmasına dikkat edilir. Kristal suyunun uçmasını takiben hızlıca fırın ısıtılır. Reaksiyon sıcaklığına çıkılarak bor karbür oluşturulur. Verilen reaksiyon süresi sonunda fırın soğumaya terk edilir. Fırın soğuduktan sonra şarj havalı kırıcılarda kırılarak dışarı alınır. Sert fırın çekirdeği elle nispeten yumuşak olan üst katmanlardan dikkatlice ayrılır. Sert bor karbür bölgeleri parlak parça özelliği ile şarjın diğer kısımlarından kolaylıkla gözle ayrıt edilebilir.

Bor karbür fırın direncinin etrafındaki 2300°C sıcaklığındaki fırın grafit direncinin etrafında bir çekirdek ergimiş faz olarak teşekkül etmektedir. Çekirdek etrafında kısmen reaksiyona girmiş karbonla karışık kalitesi düşük ikinci fazlarda mevcuttur. Bu kısım ikinci şarja ilave edilerek kullanılmaktadır. Ergimiş parça bor karbür çok sert bir malzeme olduğu için öğütme ortamından kirliliğin bulaşmaması için otojen öğütme tercih edilir. Bununla beraber demir bilyalı ortamlarda da öğütme yapılabilir. Bu durumda, öğütülmüş tozun manyetik ayırma ve kimyasal arındırma işleminden geçirilmesi gereklidir.

Üretilen toz malzeme her zaman tane boyuna göre sınıflandırma işleminden geçirilir.

Bor karbür tozunun (-100, -250, -325 mesh) kimyasal bileşiminde < % 2 serbest karbon, < % 0,5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < % 0,6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < % 0,5 serbest bor, < % 0,5 silisyum, > % 76,5 toplam bor, toplam karbon > % 18,5 toplam bor karbür > % 93,0 aranır. Bu değerler kalitenin artması ile, minumlarda daha aşağı, toplamlarda daha yüksek değerlerdedir.

### **Bornitrür**

Hekzagonal ve kübik polimorfu olan bir bor bileşiğidir. 21. asrın maddesi olmaya şimdiden aday bir malzemedir. Hekzagonal bor nitrür YTSKAM laboratuvarlarında pilot çapta borik asitten ve/veya bor karbürden yüksek sıcaklıkta sentezi ile üretilmektedir.

### **Bor Nitrürün Özellikleri**

- Yoğunluğu : 0,4 g/cm<sup>3</sup>
- Kristal yapısı : hegzagonal
- Ergime noktası : yaklaşık 2,450 °C
- Sertliği yumuşak, beyaz grafit olarak anılır
- Termal genleşme katsayısı :  $5 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
- Kimyasal ataklara karşı dirençli
- Elektrik iletkenliği
- Isı iletim katsayısı

### **Bor Nitrürün Başlıca Kullanım Alanları**

Hekzagonal bor nitrür, günümüzde beyaz grafit adı ile anılmaktadır. Yüksek sıcaklığa dayanıklı oksidasyon direnci yüksek bir malzemedir. Toz olarak üretilen hegzagonalbornitrür yüksek sıcaklıkta yağlama malzemesi olarak çok geniş kullanım alanı bulabilmektedir. Diğer bazı silikat tozları ve ilavelerle süspansiyon halinde sprey olarak satılmaktadır. Kullanılacak malzeme yüzeyine sıkılarak uygulanmaktadır. Örneğin kalıpların yağlanmasında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınçta presleme (hotpress ve sinter barhıp) ile üretilen takozlar kolayca işlenebilir. Cam, metalurji sektöründe nozül olarak kullanılmaktadır. 6x6x6 cm boyunlarında bir bornitrür takoz 3000 USD fiyatındadır (14,15).

\* hBN – TiB<sub>2</sub> kompozitleri termal buharlaştırma kayıklarının da kullanılır.

\* Kübik bornitrür; Elmas ve sertliğinde mükemmel bir malzemedir. Suni elmas olarak da anılmaktadır. Hekzagonal bornitrürün yüksek ve sıcaklıkta preslenmesi ile üretilmektedir. 1320 °C'ye kadar özelliklerini korur. Bütün aşındırıcılarda elmasın yerini almaktadır. YTSKAM, İ.T.Ü-KOSGEB Teknoloji geliştirme merkezi ile beraber bu malzemenin nano boyutlarında üretimi ve teknoloji transferi konusunda çalışmalar yürütmektedir. Çalışmalar sonucu üretilen kübik bor nitrür 5-10 nonometre boyutlarındadır. Fiyatı 1 gramı 4 USD'dir.

Yeni çalışmalarda içi boş tüp halinde, yüzey alanı 300 m<sup>2</sup>/g üzerinde gaz absorblama özelliğine sahip türleri de yapılmaktadır. İleride bu malzemenin hidrojen v.b. gazları taşıyıcı ortam olarak kullanılması gündemdedir.

Zımparalama ve cilalama işlemlerinde, sondaj başlıklı dişlilerinde, granit ve mermer sanayiinde, metallerin işlenmesinde kullanılmaktadır. Bu yüzyıl içerisinde kesici takım ucu olarak kullanılan WC-Co sert metallerin yerini bor nitrür kompozitleri yerini alacaktır. 18mm x 12mm x 1mm boyunlarındaki bornitrür kompozitinin fiyatı 112 USD'dir.

### **Ferro Bor ve Özellikleri**

Ferro bor , ağırlıkça % 10-20 arasında bor ihtiva eden bir demir-bor alaşımıdır. Katı haldeki demir içinde bor sıcaklığa bağlı olarak % 0.1-0.15 arasında çözünmektedir. Demir-bor ikili faz diyagramına bakıldığında metaller arası iki bileşik görülmektedir. Bunlar FeB ve Fe<sub>2</sub>B bileşikleridir. FeB ortorombik kristal yapısına, Fe<sub>2</sub>B ise tetragonal kristal yapısına haizdir. Fe<sub>2</sub>B'nin bileşiminde % 9, FeB'nin bileşiminde ise % 16 bor bulunur. İkili denge diyagramına göre, yüzde 9-16 arasında bor içeren alaşımın faz yapısı Fe<sub>2</sub>B ve FeB kristallerinden ibarettir. % 16'dan fazla bor içeren alaşım ise FeB ve B kristallerinden oluşur.

Ticari ferro bor alüminotermik veya karbotermik metotla üretilir. Bu metotlarla üretilen ticari ferro bor parlak gümüş renginde olup kırılgan bir yapıdadır . Ticari ferro bor uzun süre rutubetli havada kalırsa parlak gümüş rengi kaybolur. Yüzeyin rengi, kırmızı veya pas rengi lekeler ihtiva eden mat gri'ye dönüşür. Ferro bor genel olarak çelik ve manyetik malzeme üretiminde kullanılır (1, 3). Amerikan ASTM ve Alman DIN standartlarında ferro bor standartları belirlenmiştir. Aşağıdaki tablolardan görüldüğü üzere; Amerikan ASTM 6 sınıf ferro bor, Alman DIN normu ise 4 sınıf ferro bor tanımaktadır.

**Çizelge 6:** Amerikan ASTM Tarafından Kabul Edilen Ferro Bor sınıfları ve kompozisyonları (Ağırlık Yüzdesi)

SINIF	%Bor (min.-max.)	%Karbon (maximum)	% Silisyum (maximum)	% Alüminyum (maximum)
A1	12.0-14.0	1.5	4.0	0.5
A2	12.0-14.0	1.5	4.0	8.0
B1	17.5-19.0	1.5	4.0	0.5
B2	17.5-19.0	1.5	4.0	8.0
C1	19.0-24.0	1.5	4.0	0.5
C2	19.0-24.0	1.5	4.0	8.0

**Çizelge-7:** Alman DIN Normu tarafından kabul edilen Ferro Bor sınıfları ve kompozisyonları (Ağırlık Yüzdesi)

Sembol	%Bor	%Al max.	Si	C	Mn	P	S	Co
FeB16	15-18	4.0	1.0	0.10	0.50	0.005	0.001	0.005
FeB18	18-20	2.0	2.0	0.10	0.50	0.005	0.001	0.005
FeB12C	10-14	0.5	4.0	2.0	0.50	0.005	0.1	0.005
FeB17C	14-19	0.5	4.0	2.0	0.50	0.005	0.1	0.005

### Ferro Bor Üretim Prosesleri

Ferro Bor ilk olarak 1893 yılında karbon astarlı, tek fazlı bir elektrik ark fırınında Henri Moissan tarafından elde edilmiştir. Bu fırına şarj edilen hammaddeler demir, borik asit ve kömürden ibarettir. Bu metodla üretilen ferro bor karbon ihtiva eder. 1898 Yılında Goldschmidt tarafından thermite (termik) reaksiyonun bulunması, borik asitin aluminotermik redüksiyonla ferro bora redükleneceğini göstermiştir. Alüminotermik redüksiyon yıllar boyu ferro bor üretimi için ana metod oldu. Aluminotermik redüksiyonla üretilen ferro borun içinde kalıntı alüminyum vardır. Bu alüminyum aşırı döküm problemlerine neden olur. Son 20 yılda ferro bor üretiminde Karbotermik prosesin kullanımı tekrar başlamıştır (2, 20).

1893-1920 Yılları arasında ferro bor üretim metodları için birkaç tane patent kaydı yapılmıştır. Bu patentlerden birisi, 1919 yılında, alüminyum tozu, susuz borik asit, demir ve cam suyundan oluşan briketleri bir reverber fırınında ısıtmak suretiyle ferro bor üretimi yapılmasını önermektedir. Bu patente göre üretilen ferro bor %17 bor içermektedir. Bir başka patent, kolemanit ve ferro silisi cam suyu ile briketlemeyi ve daha sonra karbon astarlı bir elektrik fırınında boru redüklemeyi önermektedir. Bu işlemde bor karbon tarafından redüklenir, silisyum ise banyoya geçerek karbonun banyoda çözülmesini önler.

Günümüzde ticari boyutlu ferro bor üretimi iki ana metodla yapılmaktadır. Bunlardan biri borik asitin karbonla redüklenmesidir. Buna karbotermik veya endotermik reaksiyon adı verilir. Karbotermik ferro bor üretiminde fırına şarj edilen hammaddeler borik asit, kömür ve demir tozundan teşekkül eder. Bu reaksiyon elektrik ark fırınlarında yapılır. The London and Scandinavian Metallurgical Co. firması borik asiti karbotermik reaksiyonla redüklemek suretiyle ; %16-18 B, %0.5 C, ve %0.15 'den az Al içeren bir ferro bor üretmektedir. Karbotermik metodla bir ton ferro bor üretmede kullanılan enerji miktarı, bor kazanma randımanı ile alaşımın bor muhtevasına bağlı olarak değişir.

Bir Japon patenti, karbon astarlı bir Heroult-tip elektrik ark fırınında borik asit, demir tozu ve odun kömüründen karbotermik reaksiyonla ferro bor üretimi yapıldığını iddia etmektedir. Bir örnek, 350 kW'lık üç fazlı bir elektrik ark fırınında % 10.3 B, % 2 Si, ve % 0.98 C ihtiva eden ferro bor üretimini açıklamaktadır. Kullanılan şarj karışımı; 100 kısım borik asit, 136 kısım demir tozu (% 93 Fe), ve 57 kısım odun kömürü tozudur. Bor kazanma randımanı % 82 ve bir ton ferro bor üretimi için enerji

tüketimi 4550 kWh' dir. Başka bir örnek, %1 5.3 B muhtevalı bir ferro borun küçük ölçekte üretilmesini açıklamaktadır.

Başka bir Japon patenti ise; özel bir dikey yüksek fırında (vertical blast furnace), ağırlıkça %3.3 B, %2.9 Si ve %3.0 C muhtevalı bir bor ve silisyum alaşımının karbotermik reaksiyonla üretildiğini iddia etmektedir. Bu ferro bor, amorf alaşımların üretiminde kullanılmak niyetiyle üretilmektedir. Bir elektrik ark fırınında, kırpıntı pik demir ve borik asitin karbotermik reaksiyonuyla ; % 16.3 B, % 0.03-0.06 Al ve % 0.03-0.06 C muhtevalı ferro bor üretilir. (Reaksiyon için gerekli karbon, pik demirin muhtevalarından sağlanıyor olmalı). Küçük ölçekli bir tesiste bu prosesle yapılan ferro bor üretiminde, bor kazanma randımanının % 60-65 olduğu, bir ton alaşım için enerji tüketiminin 16.500 KWh olduğu söylenmektedir.

Karbotermik reaksiyonla; silisyum ihtiva eden bor alaşımları üretmek de mümkündür. K.D. Frank tarafından açıklanan bu proseste, 1000 kW'lık bir elektrik ark fırınına 100 kısım kolemanit, 100 kısım kuvarsit, 40 kısım demir ve 60 kısım düşük-sıcaklık kok kömüründen ibaret bir karışım şarj edilir. Fırından alınan alaşımın muhtevaları % 5.35 B, % 37.2 Si, ve % 0.21 C'dur. Bor kazanma randımanı % 70 ve bir ton alaşım için enerji tüketimi 6000 kWh' dir. Gesellschaft für Elektrometallurgie firması üç fazlı bir submerged ark fırınında, borik oksit ve demir oksiti odun kömürü ve diğer düşük yoğunluklu karbonlu maddelerle (örneğin ağaç talaşı) aynı anda redüklemek suretiyle % 15-20 B ve % 0.1 den düşük Al içeren ferro bor üretmek için bir karbotermik proses geliştirmiştir.

Ticari ferro bor üretiminde uygulanan diğer metod ise borik asit ve demir oksitin genellikle alüminyum ile ve bazen de magnezyum ile redüklenmesidir. Buna da alüminotermik veya egzotermik reaksiyon adı verilir. Bu metodda kullanılan hammaddeler borik asit, alüminyum tozu veya bazen magnezyum tozu, ve demir cevherinden ibarettir. (Alüminotermik reaksiyonda bir miktar magnezyumun yararı vardır. Kendi kaynama sıcaklığının altında Magnezyum, Alüminyuma göre daha kuvvetli bir redükleyicidir. Magnezyumun kaynama sıcaklığının üzerinde ise Alüminyum daha kuvvetli bir redükleyicidir. Bu tür metalotermik reaksiyonlar genellikle bu sıcaklığın üzerinde meydana gelmektedir).

Bor oksit ve demir oksitin alüminotermik metodla redüklenmesi yüksek miktarda ekzotermik'dir. Reaksiyonun kendi kendine devam etmesi için çok az bir ilave enerji gereklidir. İyice karıştırılmış hammaddeler refrakter astarlı bir potaya şarj edilir ve ateşleme yapılır. (Karışımın tamamı potaya yüklenerek tepeden ateşleme veya önce bir miktar karışım potaya yüklenerek ateşleme yapılır. Geri kalan karışım ise reaksiyon devam ederken birkaç dakika içinde şarj edilir). Reaksiyon neticesinde oluşan sıvı ferro bor ve cüraf farklı yoğunlukları nedeniyle ayrılırlar.

Bor oksit, demir oksit ve alüminyum tozundan ferro bor üreten Metallurg Group şirketleri proses parametrelerini ayarlamak suretiyle, % 18-20 B tenörlü ferro bor üretimi için % 70-75 bor kazanma randımanı elde etmektedirler, % 15-18 B tenörlü ürün için ise % 80-85 bor kazanma randımanı elde etmektedirler. Bir kg bor için alüminyum tüketimi 4.8-5.0 kg kadar düşüktür. Chirkov adında bir uzman bor oksit veya borik asit kullanmak suretiyle bir elektro-alüminotermik ferro bor prosesi için kullanılan girdi miktarlarını ve ısı dengelerini araştırmıştır. Chirkov üç fazlı bir elektrik ark fırınına sırasıyla üç hammadde karışımı, igniting (atetleme), main (ana karışım) ve precipitation

(çöktürme) şarj edip bunların reaksiyonu neticesinde % 20 B içeren ferrobor üretmiştir. Tarj edilen her bir karışımın kompozisyonu ve elde edilen neticeler çizelge 9'da verilmektedir (20, 25). Fe- Nb- B alaşımlarının incelendiği çalışmalarda yapılmıştır (23).

**Çizelge 8:** Bor Oksit veya Borik Asit Kullanmak suretiyle Elektro-Alüminotermik metodla Ferro Bor üretimi sırasında Fırına Şarj Edilen Karışım Kompozisyonları ve çıkan ürün özellikleri:

	Ateşleme karışımı	Ana Karışım	Çöktürme Karışımı	Ateşleme Karışımı	Ana Karışım	Çöktürme Karışımı
<b>Hammaddeler (KG)</b>						
Bor Oksit	-	1200	-	-	-	-
Borik Asit	-	-	-	-	1800	-
Demir Cev.	200	200	1000	200	180	950
Al tozu	65	820	282	65	820	262
Kireç	70	100	170	70	450	17
<b>Zaman (Dakika)</b>	30	98	32	3	114	023
<b>Ener.Tük. (kWh)</b>		1130			1980	
<b>Çıkan Ürünler</b>						
Ferro Bor (Kg)		1200 *			1100 *	
%B		20			18	
%Al		3			3.9	
%Si		1.13			1.7	
Cüruf (Kg)		2900 *			3080 *	
%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		14-15 *			10-12 *	
Bor Kazanma (%)		64			63	
Alüm. Tük. (Kg Al / ton FeB)		973			1043	
Ener. Tük. KWh/ton FeB		940			1800	

\*Tahmin

Bu araştırmayı yapan uzmanlar, bor kazanma randımanı ile tüketilen girdi miktarlarını iyileştirmek için bu prosesin optimize edilebileceğini söylemektedirler.

Alüminotermik prosesle ferrobör üretiminde bor oksit yerine bor cevherleri (örneğin; borasit ve kolemanit ) kullanılması halinde bor kazanma randımanı % 40-50'ye kadar düşmektedir. Bu durumda, birim alüminyum tüketimi de daha fazla olmaktadır

### 1.8 BAŞLICA KULLANIM ALANLARI

Çeliklere % 0,003 – 0,0004 oranında bor katkısı tane inceltir, su alma kabiliyetini artırır. Yüksek oranda Mn, Ni, Cr ve Mo'in sağlayabileceği sertleşebilirlik özelliğini sağlar. Paslanmaz çeliklerde kaynak kabiliyetini, sıcak yırtılma mukavemetini, yorulma mukavemetine yükseltir, °104'e kadar bor içeren özel çelikler nükleer reaktörlerde regülatör çubuğu olarak kullanılır. Yüksek kromlu dökme demirlere % 0,01 oranında bor katkısı ile hadde merdaneleri üretilir. Paketleme prensibine dayalı ısıtma işlemi çeliklerde yüzey sertleştirme amacıyla yüzeysel borlama yapılır. Saf bor karbürden haddelenmiş ince levhalar transformatörlerde silisli sac yerine kullanıldığında dönüştürme kayıplarının % 75'e yakını ortadan kalkar. (Bu tür şeritlerin yaklaşık fiyatı 200 ABD doları/kg) (2). Bor bileşiklerinden olan MgB<sub>2</sub> bileşiği de 1950'li yıllardan beri tanımlanmış bir bileşiktir. Bu bileşiğin de kritik sıcaklığı 39 K olarak belirlenmiştir (24, 26).

### 1.9 BORLAMA

Metal ve/veya alaşımlarının yüzeylerine bor elementinin yayındırıldığı ve borlama işlemi olarak isimlendirilen yöntem, ilk kez 1895 yılında Maissan tarafından Rusya'da uygulanmıştır (4). Borlama termokimyasal muamele ile borla bir çalışma parçasının yüzeyini genişlettiği bilinen termo-difüzyon muamelesidir. Çelik yüzeylerin borit formasyonları, borlamanın en iyi bilinen formlarıdır (19).

Bor ve bileşikleri özellikle çelik sanayinde üç önemli kullanım alanı bulmuştur. Bunlar;

1. Çelik üretiminde cüruf yapıcı,
2. Çeliklerde alaşım elementi,
3. Çeliklerde yüzey kaplama ve sertleştirme ısıtma işlemleri olarak kullanılmaktadır (7).

Bor ile yüzey sertleştirilmesinin diğer yüzey sertleştirme yöntemlerinden üstünlüğü; yüzey tabakasının çok sert, sürtünme katsayısının ise çok düşük olmasının yanı sıra, asit ve bazlarının oluşturacakları korozyona ve yüksek sıcaklık korozyonuna direnç göstermesidir. Ayrıca borlama işleminin alaşımsız çeliklere uygulanabilmesi ekonomik açıdan bir üstünlük teşkil etmektedir (8). Borun atom çapı demirden % 15 daha küçük olduğundan bu elemente katı eriyik yapar (9). Demirde bor erirliği sıcaklığa bağlı olarak ferrit fazında 20-80 ppm, ostenitte ise 55-260 ppm kadardır. Bor ostenitte ara yer katı eriyiği α demirde ise yer alan katı eriyik yapar (12).

Demir ve demir dışı birçok alaşım ile sinterkarbür ve seramik malzemelere uygulanabilen termokimyasal bir yüzey sertleştirme ısıtma işlemine **borlama** denir. Borlanacak malzemeler, özelliklerine göre 700-1000 °C sıcaklık aralığında, yaklaşık 1-12 saat süre ile katı, macun (pasta), sıvı veya gaz fazındaki bor verici ortamlarda beklemek suretiyle yapılan bir işlemdir (13). Borlamada tane



sınırlarında, özellikle bor tabakasının hemen altında, geçiş bölgesinin başlangıç sınırlarında bor karbür fazlarının (BC)<sub>6</sub> olduğu bilinmektedir (14).

Demir ve alaşımlarının borlanması, malzeme yüzeyinde oluşan FeB ve Fe<sub>2</sub>B veya M<sub>2</sub>B (değişik metal borürleri) fazları ile bunların karışımından oluşan tek veya çift fazlı borür tabakaları meydana gelir (14).

Genellikle, bor tabakasında testere dişi şeklinde tek bir Fe<sub>2</sub>B fazının oluşumunu isterler. FeB ve Fe<sub>2</sub>B çift fazlı tabakanın oluşmasından daha arzu edilir, çünkü FeB fazı borca zengindir. Bu faz yaklaşık ağırlıkça % 16,23 oranında bor içerir. Bu istenmez çünkü FeB fazı diğer demir bor fazlarından daha gevreklerdir. Fe<sub>2</sub>B fazı ağırlıkça % 8,93 bor içerir FeB ve Fe<sub>2</sub>B fazları çok farklı ısıl genleşme katsayılarına sahiptir.  $\alpha$  FeB fazının ısıl genleşme katsayısının  $23 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  iken,  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>B fazının ise  $7,85 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  dir. Borür tabakasının, çatlak oluşumu ve kabuk gibi kalkma ve yırtılmalar çift fazlı tabakalarda ve FeB fazında çok sık oluşur. Bu çatlaklara bir mekanik yük uygulandığı zaman pul pul ve yaprak yaprak dökülmelere yol açmaktadır (20).

FeB ve Fe<sub>2</sub>B fazları birbirlerine çekme ve basma, gerilmeleri uygulanmakta ve fazlar arasında yüzeye paralel ve dik çatlaklar oluşturmaktadır. Dolayısıyla borür tabakasında mümkün olduğunca çok az oranda FeB fazının oluşturulmasına çalışmalıdır. Borür tabakasının kalınlığı, kaplanan malzemenin kimyasal bileşiminin yanı sıra işlem sıcaklığı, süresi ve yöntemine bağlıdır (16).

Makine elemanlarının üretiminde uygun malzeme seçimi kadar, uygulanacak ısıl işlemler de önemlidir. Malzeme seçimi, elemanın taşıdığı gerilme, çalışma şartları, çalışma ortamı, imalat yöntemi, gerekli ısıl işleme uygunluğu gibi birçok faktöre bağlıdır. Uygulanacak ısıl işlem hem malzemenin iç yapısını iyileştirmeli, hem de malzeme yüzeyine uygun özellikleri kazandırmalıdır. Isıl işlemler ve yüzey işlemleri, malzemeye ve bu elemandan beklenen performansa uygun olarak yapılmaktadır. Karbürleme, nitrürleme, YVD, CVD implantasyon gibi uygulanacak gelen ısıl işlemler genellikle istenen özellikleri sağlamaktadır. Bu işlemlerden sonra malzemenin iç yapısını etkileyecek ısıl işlemleri uygulamak sınırlı oranlarda mümkün olmaktadır. Borlamada ise yüzeye kazandırılan iyi özelliklerin yanı sıra, asal malzemeye, yani iç bölgelere de gerekli özellikleri kazandırmak ısıl işlemleri, borlama sırasında veya sonradan yapabileceği olanağı bulunmaktadır. Ayrıca borlama sonunda parça boyutlarının değişmesi de, borlamadan sonra herhangi bir işleme ihtiyacı bırakmaktadır.

Bir termo-kimyasal yüzey işlemi olarak tanımlanan borlama, ısı enerjisi ile parçanın yüzeyindeki metalik kafese bor atomlarının difüze olmasıdır. Bu yolla çelik yüzeyinde dişi şeklinde demir boridler meydana gelmektedir. Demir-bor denge diyagramında ağırlıkça % 8,83 bor oranında Fe<sub>2</sub>B, yine ağırlıkça % 16,23 bor oranında FeB ara bileşikler meydana gelmektedir. Ağırlıkça % 3,8 bor oranında erime sıcaklığı 1149 °C olan ötektik toz oluşmaktadır.

Dolayısıyla borlanmış yüzey bu sıcaklığa kadar ısıdan etkilenmektedir. Borlamada, bor verici olarak herhangi bir bor bileşiği kullanılabilir. Borlama ortamı diğer katkılarla birlikte katı, sıvı veya gaz halinde olabilir. Bu ortamlarda çeliklere bor difüzyonu ile genellikle yüzeyde tek fazlı Fe<sub>2</sub>B (Demir Borür) tabakası elde edilmesi amaçlanır. Bu tabakaların elde edilmesi için uygun borlama ortamının bileşimi konusundaki araştırmalar hala devam etmektedir.

Boraks esaslı elektrolitik veya elektrolitik olmayan sıvı ortam ve diboran gibi hidrojen bileşimli gaz ortamlarda yapılan borlama işlemlerinde parça yüzeyinin kirlenmesi, pratik uygulamalar açısından bir dezavantaj olarak görülmektedir. Genellikle aktive edilmiş bor karbür ( $B_4C$ ) içeren katı ortam borlamasını teknik uygulamalarda daha uygun olduğu belirtilmektedir (17).

### 1.9.1 BORLAMA YÖNTEMLERİ

Metal substratlar üzerinde yüzey dayanıklılığı ve sertlik oluşturmak için borlama endüstride sıkça kullanılan bir yöntemdir. Borlama bir metalik borid tabakasından parça yüzey değişimidir (21). Üç tip borlama tekniği vardır. Bunlar katı, sıvı ve gaz ortamda yapılanlar olmak üzere üç tiptir. Bunların içinde en avantajlı borlama tekniği katı ortamda borlama tekniğidir. Bu metodla uygulama geniş uygulama alanlarına sahiptir. Bu avantajlar; uygulama kolaylığı, pürüzlü yüzey oluşturması ve gerekli ekipmanın kolay bulunmasıdır (22).

**1.9.1.1 Katı ortamda yapılan borlama :** En yaygın olarak kullanılmakta olan bu yöntem, taban malzemesi üzerine bor veya boronkarbid bileşiminde aktivatörlerle paketlenmesiyle yapılan borlamadır. Metot yalnızca küçük boyutlu parçalara uygulanabilmektedir. Demir dışı alaşımlardan Ti, Ni, Ta esaslı alaşımlar bu yöntemle borlanabilmekte ve bunların borürleri 3200 HV sertliğe kadar ulaşabilmektedir. Bu yöntemin işlem parametrelerinin kontrol yeteneği çok kötü olması, otomasyonun mümkün olmayıp elle çalışma mecburiyeti ve atık ürünlerin çevreye verdiği zarar gibi dezavantajları mevcuttur. En yaygın kullanım şekli olan paket borlama olarak bilinen katı borlamada paket karışımları malzemenin cinside dikkate alınarak farklılık arz eder. Borlama, borlama ekseni ( $SiC$ 'le ince ince toz haline getirme), aktivatör ( $BF_3$  gazı) ve bir oksit azaltıcı (silika; asitle sulandırılmış kum) aşamalarını içerir.

**1.9.1.2 Sıvı ortamda yapılan borlama :** Metalik malzemelerin bor kompozisyonlu erimiş tuz banyosuna daldırılmalarıyla yapılmaktadır. Erimiş tuz banyosu değişik oranlarda  $B_4C$ ,  $BaO$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$  içerir.  $BaO$  ilavesi difüzyonu önemli ölçüde iyileştirir. Oluşan demirbor tabakalarının tipik kalınlıkları 100-200  $\mu m$ 'dir. Bu yöntemin zehirlilik, patlayıcı doğa ve çevresel kirlilik gibi dezavantajlar kullanımını sınırlamaktadır.

**1.9.1.3 Gaz ortamında yapılan borlama :** Boran hibritlerin termal parçalanması sonucu elde edilen buharla yapılan borlama işlemidir. Bu işlemde sıcaklık yükseltilebilir ve daha homojen difüzyon tabakası elde edilebilir. İşlem özellikle karışık şekilli parçaların borlanması ve homojen tabaka elde etmek istendiğinde tercih edilen bir yöntemdir. Ancak sıvı ortamda borlama işleminde mevcut olan zehirlilik, patlayıcı doğa ve çevresel kirlilik gibi dezavantajları kullanımını sınırlamaktadır. Borlama gazı, düşük basınçta (100-10000 Pa) ve plazma yardımı olmadan, hidrojen ve argon gibi taşıyıcı gazlarolan organoborlar kullanılarak elde edilir (21).

**1.9.1.4 Plazma ortamında yapılan borlama :** Demir esaslı ve demir dışı metalik malzemelere uygulanan  $Ar$ ,  $H_2$  gazları ile birlikte bor kaynağı olarak  $BCl_3$ ,  $B_2H_6$ ,  $BF_3$ ,  $B(OCH_3)_3$  (trimetilborat) kullanarak, 800  $^{\circ}C$  – 1000  $^{\circ}C$  sıcaklıkta, yaklaşık  $10^{-2}$  Pa gibi bir düşük basınçta oluşturulmuş plazma içerisinde yapılan borlamadır. Mikroyapı ve demirbor tabakalarının büyümesi işlem sıcaklığı, gaz

karışım oranları, malzeme kompozisyonları, işlem basınç değişim oranları ve uygulanan akım yoğunluğuyla kontrol edilebilmektedir.

Plazma borlamanın bazı avantajları şöyle sıralanabilir:

- Bilinen borlama işlemlerinde (katı, sıvı, gaz) tabaka kalınlığı ve homojenliği kontrol edilmezken, plazma borlamada mümkündür.
- Kompleks parçalarda homojen difüzyon tabakası ve sertlik
- Daha düşük sıcaklık ve işlem süreci
- İşlem çok yoğun enerjide gerçekleştirilir
- Bu yöntem yüzeyde tek fazlı Fe<sub>2</sub>B tabakası elde edilebilir
- Daha büyük boyutlu (özellikle katı borlanmaya göre) taban malzemeleri işleme tabi tutulabilir.
- Zehirlilik patlayıcı yapı ve çevre kirliliğinin kontrol olanağı
- İşlem sonrası daha düşük distorsiyon

### **1.9.2 BORLAMA İŞLEMİNE UYGUN MALZEMELER**

Yapı çelikleri, sementasyon çelikleri, temperlenmiş çelikler, takım çelikleri, korozyona dayanıklı çelikler, Armco demiri, gri dökme demir, küresel grafitli dökme demir, sinterlenmiş demir ve çelikler borlama işlemi için uygun malzemelerdir. Bu malzemelerden yapılan pimler, burçlar, fan kanatları, pompa milleri, püskürtme ağızlıkları, döküm gömlekler, valfler, pres kalıpları, enjeksiyon pistonları, soğuk hammadde çekme kalıpları, rulman bilyeleri, supoplar, elek saçları, vana gövdeleri, ekstruder vidaları, dişli çarkları, tekstil makineleri parçaları, bazı kalıplar borlama işleminin başarıyla uygulandığı makine parçalarıdır.

Borlama, işleminin uygulanabileceği malzemelerden, sadece yüzey sertliğinin gerekli olduğu elemanlarda pahalı ve işlenmesi zor yüksek alaşımlı çelikler yerine, düşük alaşımlı çelikler kullanılması avantajıyla ilgi çeken bir işlemdir. Alüminyum alaşımlı çeliklerde ve ağırlıkça % 5'ten daha fazla Si içeren çeliklerde borlama işlemi uygun sonuçlar vermemektedir. Yüksek hız çelikleri de borlama için uygun olmayan çeliklerdir.

### **1.9.3 BORLAMANNIN MAKİNE SANAYİNDEKİ UYGULAMALARI**

Yukarıda sözü edilen elemanlardan borlama işlemiyle oldukça iyi sonuç alınan uygulamalardan bazıları şöyledir.

Ck 45 çeliğinden yapılmış kahve öğütme diskleri, 2 saat 850 °C'ta 6 saat borlanarak uzun süre kullanılmıştır. Abrziv aşınmaya maruz çuval doldurma nozulları 900 °C'ta 5 saat borlanmış ve olumlu

sonuç alınmıştır. Gelişmiş ülkelerde geniş kullanım alanı olan borlama, bazı otomobillerin dizel motorlarındaki yağ pompası dişlileri 900 °C'ta 1,5 saat borlanmıştır.

42 CrMo4 çeliğinden yapılan ve birbirlerine 110° açıyla temas eden bu spiral dişlilerin çalışma ömürlerinde oldukça yüksek başarılar sağlanmıştır. Kimya gaz nozullarında başarıyla uygulanmıştır. Yine kimya fabrikalarında dört yollu su dağıtma valflerinde borlamadan sonra operasyon sayısında 4 kat artış sağlanmıştır. Boru klipsi imalinde kullanılan ve sert krom kaplanan 1.2842 (AISI 02) çeliğinden yapılan kalıplar 10.000 parçada aşınırken, aynı malzemeden yapılan ve 900 °C' de 6 saat borlanan kalıplar 20.000 parça bastıktan sonra bile yüzey parlaklığını ve boyut hassasiyetini korumuştur. Dolgulu plastiklerin ekstrüzyonunda kullanılan 42 CrMo4 çeliğinden yapılan ekstruder vidası ve uçlarından 920 °C' de 4 saat borlamayla büyük başarı sağlanmıştır.

#### **1.9.4 BORLAMA ISIL İŞLEM ŞARTLARI**

Borlama işlemi katı, sıvı, gaz ortamlarda yapılabilir. Sıvı ortam borlamasında, işlemin sonunda borlayıcı ortam bileşenlerinin parça yüzeyine yapışması ve bunların temizlenmesi için ek bir işlem gerekmesi sıvı borlamanın bir olumsuzluğudur. Ancak ülkemizdeki bor kaynaklarıyla ekonomik olarak sıvı ortam borlayıcıları elde etmek mümkündür. Bunların geliştirilmesiyle yüzeydeki yapışmada da ortadan kaldırılabilir. Katı ortam borlayıcıları, üretici firmalar tarafından bileşimleri patentlerle korunmaktadır. Bu borlayıcılarla, işlem şartları kolayca kontrol edilerek makine parçaları borlanmaktadır. Katı ortam borlamasında yüzey oldukça temiz çıkmakta, ayrıca temizleme işlemine gerek kalmamaktadır. Borlama sıcaklığı, borlanarak malzemenin bileşimine bağlı olarak belirlenmektedir.

Gri dökme demir, tungsten karbür ve diğer karbürler hariç bu sıcaklık 800 °C – 1050 °C arasındadır. Gri dökme demir 850 °C – 880 °C'ı geçmeyen sıcaklıklarda borlanmalıdır. Tungsten ve diğer karbürler 900 °C'ın altındaki sıcaklıklarda borlanmalıdır. Borlama süresi 1 ile 8 saat arasındadır. Borlanmış tabakanın sertliği ve kalınlığı da borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişmektedir. Borlama işleminin en önemli üstünlüklerinden biri de, borlamadan sonar matriks malzemesine istenilen ısı işlemi yapılabilmesidir. Matriks malzemesinin mekanik özelliklerini iyileştirmek için yapılacak ısı işlemlerin koruyucu gaz, vakum veya nötr tuz banyolarında yapılması önerilmektedir. Bu ısı işlemler, eğer katı borlama yapılmışsa borlama kutusuyla birlikte, borlama işleminin ardından hızlı soğutma olarak yapılabilir. Ayrıca ılık banyo ve basınçlı gazda hızlı soğutma, ardından temperleme, ostenitleme veya matriks malzemesini homojenleştirme gibi işlemler yapılabilir.

#### **1.9.5 BORÜR TABAKASININ GELİŞMESİ**

Borlama işleminde borun yüzeye yayılması sonucu borlanan parçanın en üst yüzeyinde difüzyon bölgesi, onun hemen altında geçiş ve en iç kısımda ise ana yapıter alır. Difüzyon bölgesi, dışli forma sahip olup demir-borür fazlarından oluşur. Geçiş bölgesi ise yüzeyden karbonun ve alaşım elemanlarının bor atomları tarafından içe doğru itilmesi sonucunda ana malzemeye göre karbon ve diğer alaşım elemanlarının yoğunluk kazandığı bir bölgedir.

Borür tabakasının oluşumunda başlangıç noktaları tane sınırları, dislokasyonlar, atom boşlukları gibi mikro hatalar ile yüzey pürüzlülük ve çekirdekler gibi yüzeyin daha reaktif olduğu yerlerdir. Bu noktalarda  $Fe_2B$  çekirdekleri oluşur ve gelişir. Yüksek saflıktaki demirde olduğu gibi demir-bor reaktivliğinin düşük olduğu şartlarda bu noktalardan sadece birkaçı reaksiyona girer ve gelişmiş güzel çekirdekler meydana gelir. Yüksek bor potansiyeline sahip olan borlama maddesi ile çalışıldığında tabaka iki fazla teşekkül eder. Bu fazlardan dıştaki FeB fazıdır ve bor atomlarınca zengindir,  $Fe_2B$  ise daha az bor içerir FeB fazı  $Fe_2B$  fazına oranla daha serttir fakat oldukça gevrekli. En yüksek aşınma dayanımının FeB fazı içermeyen tabakalarda yani  $Fe_2B$  fazından oluşan tabakalarda elde edildiği deneylerle saptanmıştır. Ayrıca yüksek iç gerilmeye sahip olduğundan ve  $Fe_2B$  tabakasından kavlayarak döküldüğünden de FeB fazı arzu edilmez. Fakat böyle durumlarda difüzyon tavlamaına başvurulabilir.

### 1.9.6 BORÜR TABAKASININ ÖZELLİKLERİ

Borlanmış tabakanın sertliği demir esaslı malzemelerde, alüminyum oksit sertliği civarında olup, 1800 ile 2100 HV (veya HK 0,025) aralığındadır. Bu sertlik değerleri yüksek alaşımlı çeliklerde 2400 HK 0,25'e kadar çıkmaktadır. Kaynaklarda FeB fazının sertliği 1990 HK – 2100 HK,  $Fe_2B$  fazının sertliği ise 1800 HK – 2000 HK olarak verilmektedir. Ancak yüzey çatlamlarını önlemek amacıyla, bor difüzyonu ile yüzeyde  $Fe_2B$ 'den oluşan tek fazlı yapının elde edilmesi tercih edilmektedir.

Ülkemizde bulunan bor verici kaynaklarda (Boraks, Borik, Asit v.s.), sertliği 230 HV olan C45 çeliği, sıvı ortamda borlanmıştır. Borlamadan sonra yüzey sertliği 1800 HV'ye kadar çıkmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi, borlamadan sonra parça yüzeyinde az da olsa borlama bileşenleri kalmıştır. Uygun borlama bileşenleriyle bu yapışmanın ortadan kaldırılmasının veya ek işleme temizlenmesi mümkün olduğu ifade edilmektedir. Yine demir tozlarının sinterlenmesiyle elde edilen 155 HV sertliğindeki parçalar, katı ortamda borlanarak yüzeyinde 755 HV sertlikte borlanmış tabaka elde edilmiştir. Bu konudaki çalışmalar devam etmektedir. Bu sonuçlar bile sinterlenmiş demir esaslı tozlardan üretilen dişli çark v.s. gibi karışık şekilli parçaların borlanarak sertleştirilebileceğini göstermektedir.

### 1.9.7 BORÜR TABAKASI ÇEŞİTLERİ

Yapıdaki bor miktarı FeB /  $Fe_2B$  oranına, borlama süresine ve borlama sıcaklığına bağlıdır. Tabakanın ve asıl malzemenin dişlenme derecesi ayrıca alaşım elementinin miktarına bağlıdır. Kuvvetli dişlenmeler karbonlu çeliklerde ve düşük alaşımlı çeliklerde ortaya çıkmaktadır. Alaşımlı çeliklerde ise alaşım elementleri oranına bağlı olarak değişmektedir. Alaşım elementleri oranı arttıkça dişlenme azalmaktadır. Borürlü tabakalar dış şekilli olmalarından dolayı ana metale daha iyi bağlanırlar. Alaşımlı çeliklerde bu tabaka daha incedir, hatta bazen hiç yoktur. Borürlü tabakanın kalınlığını sınırlayan faktörler alaşım elementlerinin yanı sıra borürlü tabakanın gevrekliğidir. Borlanmış tabakanın kırılabilirliği kalınlık arttıkça artar.

### 1.9.8 KOROZYON DAYANIMI

Borlu tabakanın, suya ve atmosfere karşı korozyon direnci düşüktür. Sülfirikasit gibi oksitlenmeyen asitlere karşı korozyon direnci iyi, nitrikasit gibi oksitlenen asitlere karşı kötüdür. Yüzeyleri borlanmış demir esaslı malzemelerin atmosferik korozyona karşı direnci az fakat bazı asit ve sıvı metallere karşı korozyon direncinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bazı makine parçalarında korozyon direnci oldukça önemlidir. Borlanmış düşük alaşımlı çeliklerde asitlere karşı yüksek korozyona dayanımı sağlamıştır. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi asitlere karşı borlamanın oldukça yüksek korozyon direnci sağladığı belirlenmiştir.

### 1.9.9 AŞINMA DAYANIMI

Sürtünmeye maruz kalan yüzeylerde aşınma dayanımı oldukça önemlidir. Aşınma dayanımı bir tribolojik sistem özelliği olduğu için doğrudan doğruya sertlikle ilişkilendirilemez. Ancak borlamayla elde edilen yüksek sertlikleri ve düşük sürtünme katsayısı abrazi (metalik veya metalik olmayan aşındırıcı ile) aşınmaya, borlanmış tabakanın ara bileşik yapısı da adheziv (diğer bir metal ile) aşınmaya karşı direnci arttırmaktadır. Bu nedenle borlama, bilenen klasik yüzey sertleştirme yöntemlerine göre aşınma dayanımı açısından büyük üstünlük sağlamaktadır. Unutulmamalıdır ki, borlanacak yüzeyler oldukça yüksek yüzey kalitesinde işlenmeli ve darbeli çalışma şartlarında kullanılmaktadır. Borlama dökme demirlerde de iyi sonuçlar vermektedir.

### 1.9.10 TRİBOLOJİK ÖZELLİKLER

Borlamanın en büyük etkisi sertlik üzerinde olup, ana malzeme cinsine ve yüzeyde oluşacak FeB ve Fe<sub>2</sub>B fazlarına bağlıdır. FeB fazı, Fe<sub>2</sub>B fazından daha sert ve gevrekli.

Borlama ile elde edilen sertlik, çeliklerde 1800 HV-2100 HV titanyumda ise 3000 HV'dir. Sertlik bakımından borlu tabakanın önemli bir özelliği de daha sonraki ısı işlemlerde bu sertliği korumasıdır.

Borlanmış çelikler yüksek sertliklerinden dolayı abrazi aşınmaya karşı çok iyi direnç gösterirler. Abrazi aşınmanın meydana geldiği ve borlama ile önemli ölçüde düşürüldüğü sistemlerde; pnömatik transfer sistemleri, plastik işleme makine parçaları, haddeleme elemanları, pompa ve valfler örnek verilebilir.

Bir diğer özellikleri de soğuk kaynak eğiliminin düşük olmasıdır. Bu özellik adheziv aşınmayı önlemede büyük yarar sağlar ve soğuk metal işlemede borlamanın önemini gösterir. Alüminyumun derin çekilmesinde de borlanmış tabakalar kullanılarak alüminyum yüzeylerinin kalitesi iyileştirilir. Adheziv ve abrazi aşınmaya karşı direnç bakımından borlu tabakaların üstünlüğü ile çok az yada hiç yağlayıcı kullanılmaması çevreyi korumak için önemli bir etkidir.

Sürtünme katsayısı ve aşınma dayanımı, bir sistem özelliği olmakla birlikte, genellikle yüksek aşınma direnci için malzemenin aşındırıcıdan daha sert ve sürtünme katsayısının mümkün olduğu kadar düşük olması istenir. Borlama ile bu özellikler büyük ölçüde sağlanmaktadır.

Darbesiz yüklemenin söz konusu olduğu derin çekme kalıpları, dişli çarkları, tekstil makinelerinde kullanılan yönlendirme tamburları, abrasiv aşınmaya maruz kalan çuval doldurma nozulları, plastik enjeksiyon makinelerinin helezonları gibi makine parçalarında, borlanmış yüzeylerin diğer işlemlerle elde edilenlerden çok yüksek aşınma direncine sahip oldukları belirlenmiştir. Ancak bu yöntem özellikle doğru tribolojik sistem seçimleri yapılmadığı takdirde veya seçilen sistemde beklenen fonksiyona uygun borlama işlemi ve/veya uygun ısıl işlemler yapılmadığı takdirde karbürleme ve nitrürleme işlemlerinden daha kötü sonuçlar verebilir (17).

### 1.9.11 BORLAMA İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

TIGRANIT™ metoduyla borlama, termokimyasal borlama işlemlerinde karşılaştığımız genel problemler gözönüne alınırsa ekonomik yöntemdir. Bor, uygulanan kısımların yüzeylerine difüzenir. Demir ve diğer alaşım elementleri ile çok sert boritler elde edilebilir (alaşımına göre 1500-300h HVO,1). Teknik olarak kullanışlı katmanların difüzyon derinliği, çalışılan parçaya göre 10 ile 200 µm arasındadır. Bu borit katmanlar aşınma dayanıklılığı -196 °C ile 950 °C arasında korurlar. Bu işlemin uygulama alanı geniştir çünkü demir ve herhangi bir demir içermeyen metalleri borlanabilir. Bir artışı da yüzeyin istenen kesimlerinin borlanabilmesidir ve bu üretim sırasında kararlaştırabilir. Borlama, adezyon ve aşınmaya karşı oldukça etkilidir. Farklı aşınma mekanizmalarına farklı çözümler gerekeceği ve bunlar özel ısı uygulamaları ile çözülemeyebilir (27).

Çeliğin erozyon-korozyon dayanıklılığı test edilmiştir. Örnekler asidik NaCl solusyonu ile kuartz kuma maruz bırakılmıştır. Borik katmanın, yüzey sertliğinden ötürü erozyon-korozyon aşınmasına tepki göstermiştir. Isınma ile birlikte erozyon-korozyon dayanıklılığı az miktarda azalmıştır. Çeliğin borlanması yüksek yüzey sertliğine ulaşmak için yapılan bir işlemdir. Borlanmış çeliğin erozyon dayanıklılığı cam, alumin, kuartz ve silisyum karbür gibi 4 aşındırıcı ile araştırılmıştır. Erozyon oranı aşındırıcının sertliği ve etki açısındaki artış ile orantılı artış göstermiştir. SEM analizi, tekrarlı cam ve kuartz darbeleri ile küçük parçalar olurken, bu durum alumin ve silisyum karbür darbelerinde darbe açısı 60°nin üzerine çıktığında maksimuma ulaşmıştır (28).

Bu her türbün borularındaki % 12 Cr çeliğin erozyon hasarına dayanabilmesi için, erozyon testlerinde yüksek ısıda, yüksek hızda demiroksit katı parçacıkları kullanılarak yapılmıştır. Erozyon hasarı tepkilerine göre, darbe açıları ve demir oksit parçacıklarının hızı, hedef materyalin yüzey uygulamaları ve sertliği sabit tutulmuştur. Ve % 12 Cr çelik erozyona karşı en üstün direnci göstermiştir. % 12 Cr çeliğin borlanma yüzeyinin mükemmel erozyon dayanıklılığının karakteristiğini, hasır ile bazı erozyon faktörlerinin ilişkisini ve borlanmış % 12 Cr çelik boruların buhar türbünlerindeki uygulamaları söz konusudur (29).

Potasyum Floroborat ( $KBF_4$ ) bir beyaz kristali saf, tuzumsu maddedir. Granül ve toz halde bulunur.  $KBF_4$ , alüminyumun temizlenmesinde tek başına ya da potasyum titanyum florit ( $K_2TiF_6$ ) ile birlikte temizleyici akışkan olarak da kullanılabilir.  $KBF_4$  aynı zamanda demir içermeyen metaller için (alüminyum ve magnezyum gibi temizleyici olarak da kullanılır. Eriyik halindeki metalin üzerinde eriyik olarak uygulandığında oksitleri ve diğer yüzey parçalarını absorbe eder. Daha sonra ocak üzerinden süzülerek alınabilir. Aynı zamanda diğer tuzlar ile karıştırılarak kullanılabilir.  $KBF_4$ 'ün flor içeriği, herhangi bir eriyiğin akışkanlığını artırır. Ek olarak, erimiş magnezyumun üzerinde atmosferik bir bariyer yaratarak hızlı oksidasyonun önüne geçer.  $KBF_4$  aynı zamanda metallerin kaynaklanması, kaynaştırılması ve sıkıştırılarak birleştirilmesinde de içerik olarak kullanılabilir.  $KBF_4$ , aşındırıcı ürünler için bir bağlayıcı/doldurucudur. Tekerleklerin sürtünmesinde kullanılmaya uygun bir erime noktası vardır. Yarı katı halde, partikül için matriks etkisi yaratarak yapıştırıcı işlevi görür.  $KBF_4$ , çeliğin borlanması önemli rol oynar. Bu sert yüzeyli çelik, dayanıklılığın önemli olduğu petrol ve gaz çıkarma işlemlerinde, oyma aletleri ve pek çok ekipmanda kullanılır.  $KBF_4$ , ocaklarda kullanılmak üzere yapılan basit yada karmaşık şekilli demir içermeyen döküm atölyelerinde sıkça kullanılan bir içeriktir (30)

Yüzey uygulaması, yüksek sertlikte makine parçaları üretiminde en etkili ve düşük maliyetli uygulama olduğu için en yaygın kullanıma sahiptir. Şu sıralar, yüksek sertlikte maddeler, borlanmış maddelerden difüzyon yoluyla elde edilmektedir. Bu araştırma, değişken ısı ve maddelere, borlanmış maddelerin mekanik özelliklerindeki gelişme incelenmiştir. Borlama deneyi SS41, S45C, SKO61 ve S45304 çelik türleri ile yapmıştır. Tüm deneyler sorunların karşılaştırılmasının kolay olması için eşit koşullarda gerçekleştirilmiştir. 900 °C'de 2 saat, 3 saat ve 5 saat boyunca tekrar tekrar ısıtılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki tüm örnekler borit üretmiş ve X ışını metodu ile borit katmanlarda FeB ve  $Fe_2B$  gözlenmiştir (21).

Yıllar içerisinde, silisyum karbür ( $SiC$ ) ve bor karbür ( $B_4C$ ) kendilerine geniş bir kullanım alanı bulmuş iki çok yönlü hammaddedir. Her ikisi de yüksek serliğe, aşınma dayanıklılığına, termal şok dayanıklılığına, kimyasal dayanıklılığa sahip olup aşındırıcı, mühendislik seramikleri, atölye malzemeleri ve elektrik malzemeleri olarak kullanılabilir. Son 100 yıl içerisinde bu maddeler makrogrit ve ızgara imalatında (yaklaşık 10 ile 325 mesh boyutunda) ve toz toplayıcı ızgaralardan (DCF'ler) kullanılmakta ve boyutlar kullanımdaki büyük bir yüzdeyi oluşturmaktadır. Ancak son 5-10 yıl içerisinde  $SiC$  ve  $B_4C$ 'e seramik üreticileri daha küçük (makrogrit) ve daha düzgün, daha sağlam ve daha yoğun ürünler elde etmek istedikleri için artan bir talep olmuştur. Gelişmiş teknolojiye olan talep arttıkça tüketici ve endüstriyel bazda, Pazar (piyasa) daha küçük, daha kaliteli parçalar üretimi tetikleyecektir ve bu iyi bilinen hammaddeler seramik endüstrisinde gitgide daha önemli bir rol oynayacaktır (31).

Son yüzyılın başlarından itibaren çalışılmaya başlanan borlama ile çok sert, düşük sürtünme katsayısına sahip, yüksek sıcaklık mukavemeti fazla olan ve korozyon dirençli malzeme yüzeyleri elde edilmesi mümkün olmaktadır. Bir termokimyasal yüzey sertleştirme yöntemi olan borlamada, bor atomları metal yüzeyine termokimyasal olarak yayılarak sert bor tabakası oluştururlar. Borlama işlemi esnasında FeB ve  $Fe_2B$  tabakaları yüzeyde oluşur ve bu tabakaların sertliği 1800-2000 HV değerine



çıkartılabilir. Elde edilen bu sert tabaka aşınmaya karşı dayanımı artırmaktadır. Bu yöntem, yaklaşık 700-1100 °C sıcaklıkta, değişik ortamlarda (katı, sıvı, gaz veya plazma) alaşımsız ve alaşımlı çeliklere, dökme demirlere, demir dışı metal ve alaşımlarına (Ni, Co, Mo, Ti), bu alaşımların toz metalürjisi yöntemiyle üretilen tozlarına, bazı süper alaşımlar ile sermetler gibi birçok malzeme grubuna uygulanabilir. Borlama işlemleri arasında sadece paket borlama B<sub>4</sub>C-KBF<sub>4</sub>-SiC tozları kullanılarak ticari amaçlı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (32).

Yüzey mühendisliği, aşınma problemine çözüm üretmek için son yıllarda endüstriyel alanlarda geniş uygulama alanı bulmuştur. Yüzey işlemleriyle malzemenin sertlik, süneklik ve yorulma gibi mekanik özellikleri yanında sürtünme ve aşınma, oksidasyon ve korozyon özellikleri geliştirilmektedir. Sürtünerek çalışan makina elemanlarında belirli bir süre sonra ve ortaya çıkan aşınma problemlerini azaltmak için birçok yüzey iyileştirme teknikleri uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden karbürleme, nitrürleme, borlama ve çeşitli yüzey kaplama teknikleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Malzeme dizaynında, korozyon ve aşınma gibi özelliklerin göz önünde bulundurulması gerekir. 1982 yılında Amerikan Ulusal Teknoloji Enstitüsü' nün araştırmasına göre korozyon ve aşınmadan dolayı meydana gelen zarar, gayri safi milli hasılanın %6' sını (178,5 milyar dolar) teşkil ettiği görülmüş ve bu yönde çalışmalara ağırlık verilmesi önerilmiştir. Yirminci yüzyılın başlarından itibaren çalışılmaya başlanan borlama ile çok sert, düşük sürtünme katsayısına sahip, yüksek sıcaklık mukavemeti fazla olan ve korozyon dirençli malzeme yüzeyleri elde edilmesi mümkün olmaktadır. Bir termokimyasal yüzey sertleştirme yöntemi olan borlamada, bor atomları metal yüzeyine termokimyasal olarak yayınarak sert bor tabakası oluştururlar. Bu yöntem, yaklaşık 900-1100 °C sıcaklıkta, değişik ortamlarda (katı, sıvı, gaz veya plazma) alaşımsız ve alaşımlı çeliklere, dökme demirlere, demir dışı metal ve alaşımlarına (Ni, Co, Mo, Ti), bu alaşımların toz metalürjisi yöntemiyle üretilen tozlarına, bazı süper alaşımlar ile sermetler gibi birçok malzeme grubuna uygulanabilir (28)

Borlama çalışılan parçanın yüzeyine metalik borit bir katmana dönüştürür. Bu borit katman bor atomlarının yüksek ısıda esas metale difüze edilmesi ile oluşur. Bu bir örtme ya da kaplama işlemi değildir. Çeşitli metal ve alaşımların yüzeylerine borun difüze edilmesi aşırı sert, yıpranma ve aşınmaya karşı dayanıklı, metalik boritlerin şekillenmesiyle sonuçlanır. Esas metal ile basit yapısının kenetlenmesi mükemmel katma metal ile borit yapısının kenetlenmesi mükemmel katma adezyonu sağlar. Metalik boritler genel olarak 1600-2100 HV arasında tipik bir yüksek sertliğe sahiptir. % 0.1'lik borlama ile elde edilen sertlik aşınmayı ve dayanıklılığı artırır. Demir alaşımın termokimyasal borlanması esas metalin içeriğine aşırı derecede bağlıdır. Alaşım elementleri termal yolla yapılmış yüzey katmanlarındaki demir boritlerin özelliklerini çok çeşitli şekilde etkiler. Demir substratlı üzerindeki demir borit katmanlarının düzeni çok çeşitli uygulamalar için kullanışlıdır. Borlama pek çok şekilde gerçekleştirilebilir. Gaz borlaması, erimiş tuz borlaması, elektroliz ile veya elektrolizsiz, katı borlamadır. Demirin termokimyasal borlanması alanında demir borit kristalleri dikey şekilde oluşur. FeB/Fe<sub>2</sub>B ve Fe<sub>2</sub>B matriksinde bu yapının yüzey üzerinde diş benzeri görünümlere yol açmaktadır. Palam boriniye göre her nasılsa bazı durumlarda kaplanmış substrat diş gibi görünmekte demir ve çeliğin yüksek alaşımlı boritlerinde olduğu gibi, yada saf demir yuvarlak şekilli olabilmektedir (34).

Yüksek ısılarda kullanılabilen yeni maddeler geliştirilmiştir.  $\text{MoSi}_2$ 'nin bileşimi ısı dirençli maddelerden biri olması beklenmektedir. Çünkü 2303 K erime noktasına sahip ve  $624 = 10$  gram gibi düşük bir yoğunluğa sahiptir. Ve yüksek ısıda oksidasyon direnci vardır. Ancak  $\text{MoSi}_2$  düşük ısılarda hızlandırılmış oksidasyona maruz kalmaktadır. Buna pest oksidasyonu denir. Pest oksidasyonu, oksidasyon reaksiyonu ve kırık nedeniyle büyük kitlelerin toza dönüşmesi şeklinde bir parçalanma işlemidir. Kırıklar  $\text{MoO}_3$  düzenindeki gözenek ve çatlaklar boyunca oluşan iç gerilimden kaynaklanır. Bu çalışmada  $\text{MoSi}_2$  basit bir yüzey modifikasyon işlemi olan erimiş tuz işlemiyle borlanmıştır. Borlanan ürünler X ışını ve elektron mikroskopuyla analiz edilmiştir. Oksidasyon direnci döngüsel testle ölçülmüştür (35).

Boru haline getirilmiş olan demir diğer adıyla nodüler yada küresel grafit haline getirilmiş demir küçük küreler şeklindeki bir grafit türüdür. Boru demirin dayanıklılığı ve sertliği ana sac demir ve pek çok yapısal uygulamada kullanılan çelik türleri üzerinde bazı avantajlar sağlar. Boru demir birçok yapısal uygulamada kullanılmaktadır. Özellikle kuvvetli ve dayanıklı makine parçalarında, düşük maliyet gerektiği zaman. Otomatik ve tarımsal endüstriyel boru demirin geniş ölçekli kullanıcılarıdır. Sac demir endüstrisinde boru demirin başka bir kullanıcısıdır. Borlama işlemi bu güne kadar esas metal bor kaynağı arasında  $800-1000$  °C arasındaki kimyasal ve elektrokimyasal etkileşimlere bağlı olmuştur. Borlama işleminde atomları borlanacak malzeme üzerine verilir. Ve substratın atomları ile boriti oluşturacak şekilde birleşirler. Demirimsi substratlar üzerinde oluşturulan demir boritlerinin uygulama alanları çok geniştir. Ayırt edici özellikleri yüksek erime noktalarıdır ( $\text{FeB}$   $1540^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$   $1390^\circ\text{C}$ ), metalik direnç, yüksek sertlik bileşiklerdir. Seramik maddelerin tipik özelliklerini taşırlar (Yüksek sertlik) ve metallerin yüksek elektrik ve ısı iletimi özelliğini taşır. Endüstriyel boritleme, yapısal çelik, sac çelik, arınko demiri, gri ve boru demir gibi pek çok demirimsi maddede uygulanabilir. Boru ve gri sac demirler başarıyla borlanmıştır. Çok iyi sonuçlar elde edildiğinden borlama şu anda tekstil makinalarında kullanılan pek çok boru demir bulunmaktadır. Son yıllarda pek çok mühendislik parçası yüzeylerinin sert seramik kaplamanın kullanımı dramatik bir şekilde artmıştır. Bu yöntem uç uygulama koşullarında kullanılmak için gerekli olan yüksek performansı maddelerindeki artışı yansıtmaktadır. Karbitler, nitritler ve boritlerin bu uygulamalarda kullanılabileceği çok uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu yüzden borlama dünya çapında derinlemesine araştırılmaktadır. Şu ve gruba ayrılacak işlem geliştirilmiştir. 1) Katı durum yada paket borlaması (Örnek =Ekabor) 2) Sıvı kaplama 3) Gaz fazında borlama (Örnek; diboran) ile borlama, elektrokimyasal borlama (Örnek : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) (36).

Etkili bir metal yüzey modifikasyon yöntemi olarak son yıllarda borlama endüstride geniş alanda kullanılan popüler bir kimyasal ısı uygulama tekniği olmuştur. Demir ve çeliğin borlanmış yüzeyi yüksek sertlikle mükemmel aşınma dirençli iyi korozyon dirençli ve kuvvetli kimyasal kararlılığa sahiptir. Borların teknikleri kabaca üç katagoriye ayrılabilir. Gaz, sıvı ve katı yöntemler. Yukarıdan uç tekniğin bazı bariz dezavantajları vardır. Gaz borlama için; geleneksel gaz borlama araçları en ufak bu nemde zarar görebilmekte, çok zehirli olmakta, yüksek maliyetli ve patlamaya meyilli olmaktadır. Katı borlama için; borun dağılımı eşit olmamakta örneğin sürekli temizlenmesi gerekmektedir. Sıvı borlama için; işlenen parça üzerine çok sert ve sıkı şekilde bastırılan tuz katmanlarının borlama işlemi bittikten sonra temizlenmesi çok maliyeti olmaktadır. 10 yıl önce yeni bir borlama yöntemi geliştirdik. Katı

borlayıcı ekipman ile gaz borlama. Bu gaz ve katı borlama yöntemlerinin avantajlarının kombinasyonu dezavantajlarına bariz şekilde vatan gelmektedir. Ancak günümüzdeki borlama tekniklerinin asıl sorunu borit katmanın kırılabilirliğidir. Kırılabilirliği azaltmak yada ortada kaldırmak için birkaç tane borlama sonrası yöntemi araştırılmıştır. 1) Lazer uygulaması borlama sonrası yüzeyi uygulanan lazer borit katmanın kırılabilirliği azaltmıştır. Borit katmanın dışı yapıdaki toplaması düz bir yapısı haline getirilmiş ve kırılabilirlik azaltılmıştır. 2) Vakum termal difüzyon, yüksek ısıda vakum difüzyon yüksek sertlik ve yüksek kırılabilirliğe sahip FeB fazını düşük sertlik ve düşük kırılabilirliğe sahip Fe<sub>2</sub>B'ye dönüştürülmektedir. 2) Giderme uygulamasıyla demir ve çelik substratın sertliği artırılabilir. Bu uygulamada borit katmanı ve substrat arasındaki sertlik derecesi azalır ve dolayısıyla kırılma azalır ve adezyon artar (37).

Mühendislik ekipmanlarının çoğu aşınmaya maruz kalır ve kullanılacak amaca göre seçilmelidir. Çeliklerin aşınma direnci uygulamalarında etkili kullanımı için çeliğin yüzey özelliklerinin en etkili ısı yöntemi ile geliştirilmesi önemlidir. AISI 1020 çeliği bir düşük karbonlu ve basit inşaat işlerinde ve makine parçalarında geniş alanda kullanılan ucuz bir maddedir. Bu çeliğin yüzey özellikleri genellikle karbonlama ile artırılır. Diğer taraftan AISI 5115 (alaşım) Motorlu araçların vites aksamında kullanılmaktadır. Ancak özellikle yüzeyi karbonlanmalı veya nitritlenmelidir. Eğer AISI 1020 çeliğin yüzeyi karbonitrimle yada borlama gibi bir termokimyasal ısı uygulaması ile geliştirilebilirse AISI 5115 çeliğin kullanıldığı yerlerde kullanıldığı yerlerde kullanılabilir. Karbonitrimle üzerine yapılan araştırmalar göstermiştir ki düşük karbonlu çeliklerin tribolojik özellikleri bu uygulama ile geliştirilebilir. % 20-25 C içeren çeliğin sertliği karbonitrimlemeyle 720'den 940 HV'ye yükseltilmiştir. Borlama bor atomlarının metal bir yüzeye difüze olarak sert borit katmanlar oluşturulmasına dayanan bir termokimyasal yüzey sertleştirme yöntemidir. Borlama işlemi teknik olarak iyi geliştirilmiştir ve endüstride katı ve aşınmaya dayanıklı yüzeyler gerektiren olanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. 1971'den beri yüzey borlama alanında büyük adımlar atılmıştır. Birkaç farklı metodu vardır. Geçmişte kullanılan yüksek kaliteli çeliklerin üst üste geçirilerek bunların borlama ile sabitlenmesi yaygın bir uygulama olmamıştır. Diğer yüzey kaplama teknolojileri ile birlikte bugünlerde uygulamalar için gereken tipik çelik özel seçilmekte ve borlanarak ekstra koruma sağlamaktadır. Geniş çaplı borlama ilk defa 1975'da petrol ile çalışan motorların dişlilerinde kullanılmıştır. Günümüzdeki çalışmaların amacı karbonlanmış, karbonitrimlenmiş ve borlaması düşük karbon alaşım çeliklerinin (AISI 1020 ve 5115 çelikleri) sürtünme aşınma altındaki durumlarını açıkça ortaya koyabilmektedir (38).

Borlama yüzey üzerine uygulanan bir kimyasal difüzyon işlemidir. Bor atomları işlenen parça üzerine boritler oluşturması için difüze edilir. Karbonu düşük alaşım, alet ve paslanması çelikler gibi pek çok çelik türüne uygulanabilir. Çünkü bor atomları metalik maddenin yüzeyine küçük ve hareketli doğaları nedeniyle rahatlıkla difüze olabilirler. Borlanmış metal yüzeyler yüksek sertlik olağanüstü aşınma direnci, ısı direnci ve korozyon direnci kazanır. Bu yüzden borlama genellikle valflerin, alev musluklarının ve bunlar gibi endüstri araçlarının yüzey şekillerinin geliştirilmesinde kullanılır. Ancak son zamanlarda borlama uygulamalarının geliştirilmesine gerek duyulmaktadır. Özellikle enerji santrallerinin türbün parçalarında erozyon, korozyon, aşınma ve kırılabilirlik sorunları artış göstermektedir. İşte bu çalışmada kromlama ve borlamanın ikili kombinasyonu AISI 403 martenstic paslanmaz çelik üzerinde yüksek basınç ve yüksek sıcaklık koşullarının olduğu güç santrallerinin

buhar türbün musluk başları kaplamasında hizmet ömrünü artırmak için kullanılmıştır. İkili uygulama tarafından şekillenen mikro yapının karakteristiği bir elektron mikroskobu, birde optik emisyon spektroskopi ile ve X ışını analizi ile incelenmiştir. Ayrıca mikro vickers sertlik ölçümü ve tribolojik karakteristik ve 700 °C'de oksidasyon tepkimeleri hesaplanmıştır (39).

Çeliklerin yüzeyine boru difüze etmek kaydıyla sertleştirilmesi ve demir boritlerin üretilmesi 40 yıl süreden beri bilinmektedir. Ancak bu dönem zarfında bilinen yöntemlerde sadece paket borlaması ticari olarak kullanılmıştır. Paket borlamasında bor karbit (B<sub>4</sub>C), silisyum karbit (SiC) ve potasyum tetrafloroborattan (KBF<sub>4</sub>) oluşan bir toz karışım kullanılmaktadır. Ancak toz tekniği aşırı miktarda insan gücü gerektirir. Ve borlamanın ısı uygulamalarında yaygın bir teknik olmasını engellemektedir. Bu gaz borlama işlemi nitritleme yada karbonlama gibi termokimyasal uygulamalarda tanıdık geleceği üzere ekonomik olarak çok daha etkilidir. Gaz fazda kullanılan diboron ve bor halitleri ile ilgili bilgi önceden yayımlanmıştır. Ancak toksitesinin yada korozyon kuvveti nedeniyle ticari olarak kullanılmazlar. İlk defa boran halit ve diborana alternatif olarak organik borlayıcı, trimetil borat, trietil boran, trietil amin boran kompleksi gaz borlama ve plazma destekli borlamada denenmiştir. Bunlar zararlı fakat toksik olmayan maddeler olup üreticilerin madde güvenlik bildirimlerinde belirtilmiştir. Bildiri uygun işlem parametreleri seçimi ile 10 mm'ye kadar borit katmanların oluşturulabileceğini göstermektedir. Işık salımlı optik emüsyon sepkroskopi, derinlik profilleri göstermektedir ki katmanların kimyasal içerikleri FeB ile uyuşmaktadır (40).

Çeliğin işareti olarak geniş bir uygulama alanı vardır. Yüksek talepleri karşılamak için geniş ölçekli içerikler gereklidir. Bunlar krom, vanadyum, krom-hungsten ve krom-vanadyum ile alaşımlandırılmaktadır. Bu gruptaki çelikler tüm soğuk iş uygulamalarında aşınma direncinin birincil önemde olduğu uygulamaları kapsar. Soğuk iş aleti çelikleri yüzey ısısının 200 °C'ye kadar olan uygulamalarda kullanılan aletlerdir. Bu sıcaklık aralığında pek çok makineleme ve şekillene uygulamalarında doğan yüksek gerilme direnç göstermesi garantilemek için şu özelliklere sahip olmalıdır. Darbe ve basınca maruz kaldığında stabilitesini koruyabilmelidir. Borlama bir termodifüzyon uygulamasıdır. İşlenen parçanın yüzeyinin termokimyasal uygulamalar ile zenginleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Boritlerin çelik yüzeyleri üzerinde oluşumu en çok bilinen örneğidir. Çeliklerin yüzeyleri üzerinde oluşturulan demir boritlerin sertliği 1600 HV'den fazladır. Bu bilgi orijinal maddeler daha üstün özelliklere sahip yıpranmaya dayanıklı maddeler elde etmeyi mümkün kılmıştır (41, 42)

Yaptığımız bu çalışmada amacımız tüvenen tinkal cevherinin optimum kalsinasyonundan elde edilen kalsine tinkalden, taguchi metoduyla su içersindeki optimum çözünmenin incelenerek boraksın ve boraksı kullanarak ileriki aşamadaki çalışmada bir borlama ajanı olan bor karbürün elde edilmesi amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOD

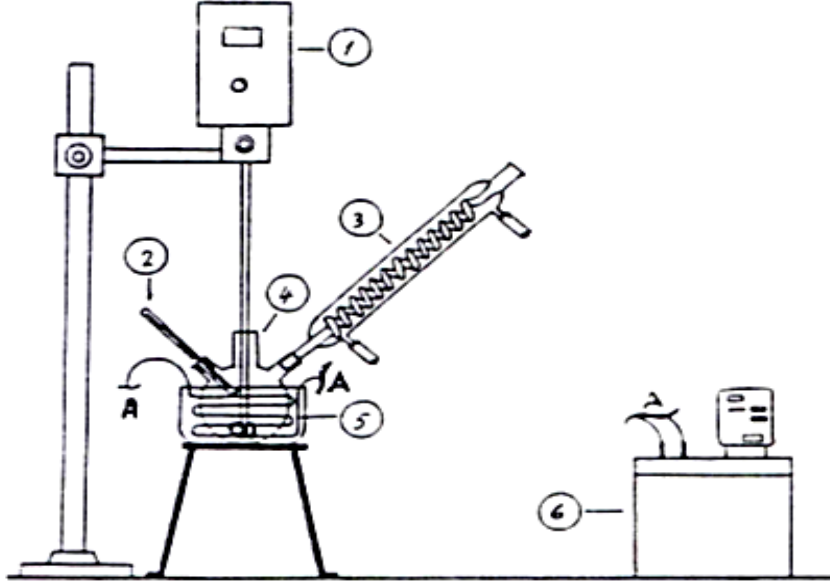
### 2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Araştırmada kullanılan tinkal minerali Eskişehir-Kırka bor yataklarındaki ocaklardan temin edilmiştir. Cevher görünür safsızlıklardan temizlendikten sonra laboratuvar boyutunda bir çeneli kırıcı ile kırılmış ve yine laboratuvar tipi bir öğütücüde öğütülen cevher ASTM standart eleklerinde 0-1250 µm' lik fraksiyonlara ayrılmıştır. Cevherimiz % 23,2'lik olduğu için cevherimizin % 63,38'si saf tinkaldir. 1g cevherin 0,6338g'ını tinkal gerisi kildir. Hesaplamaları EK'te hesaplamalar (1) kısmında verilmiştir.

### 2.2. Çözme İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Çözme işlemleri 250 ml'lik üç boyunlu, dibi yuvarlak bir cam reaktörde yapılmıştır. Çalışmalarda sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Karıştırma işleminde ise takometreli bir mekanik karıştırıcı kullanılmıştır.

Belirli miktardaki cevher örneği alınarak hazırlanan düzenekteki reaktöre konulduktan sonra, seçilen konsantrasyon ve sıcaklıktaki çözücü çözeltisi ile belirli karıştırma hızında belirli süre karıştırılmış ve vakit kaybetmeden alınan numune mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş süzüntüden ve volümetrik olarak B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tayini yapıldı.



**Şekil 2.1 Denemelerde kullanılan deney düzeneği**

- 1.Mekanik karıştırıcı 2.Termometre 3.Geri Soğutucu 4.Reaktör  
5.Sabit Sıcaklık banyosu 6.Sabit Sıcaklık sirkülatörü

#### 2.4. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Çözme işleminde kullanılan parametreler ve seçilen değerler Çizelge-9 'da verilmiştir. Bu parametreler 5 dakika ile 45 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde 1/100, 2/100 5/100, 10/100 katı sıvı oranı 20, 40, 60 ve 80 °C sıcaklık ile 250, 350, 450, 600 rpm karıştırma hızlarında yapılan denemeler ile incelenmiştir. Çizelge'de kalsine tinkalin çözüldürülmesine yönelik parametre ve seviye değerleri verilmiştir.

**Çizelge--9** Kalsine tinkalin çözüldürülmesine yönelik kullanılan parametre ve seviye değerleri

Simge	Parametre	Seviye			
		1	2	3	4
A	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	20	40	60	80
B	Katı-Sıvı Oranı (g.mL <sup>-1</sup> )	1/100	2/100	5/100	10/100
C	Reaksiyon Süresi (dakika)	5	10	20	45
D	Karıştırma Hızı (rpm)	250	350	450	600

**Çizelge –10** Taguchi optimizasyon deney çizelgesi

Deney No	Rxn Sıcaklığı	Katı-Sıvı Oranı	Rxn Süresi	Karıştırma Hızı
1	20	1/100	5	250
2	20	2/100	10	350
3	20	5/100	20	450
4	20	10/100	45	600
5	40	1/100	10	450
6	40	2/100	20	600
7	40	5/100	45	250
8	40	10/100	5	350
9	60	1/100	20	250
10	60	2/100	45	350
11	60	5/100	5	450
12	60	10/100	10	600
13	80	1/100	45	450
14	80	2/100	5	600
15	80	5/100	10	250
16	80	10/100	20	350

## 2.4. Çözme İşlemlerinde Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

### 2.4.1. Borik Asit ve Titrasyonu

Borik asidin,  $H_3BO_3$  veya  $B(OH)_3$ ,  $K_a$  asitlik sabiti  $5.10^{-3}$  olarak verilmiştir. Asitlik sabitinden de anlaşılacağı gibi çok zayıf bir asit olan  $H_3BO_3$  doğrudan baz ile titre edilemez. Ortama gliserin, mannit gibi poli-hidroksi organik maddeler katılarak borik asidin kuvvetli bir asit gibi protonunu vermesi sağlanır. Bu sırada borik asit kompleks haline dönüşerek bir proton vermektedir. Bu şekilde kuvvetli bir asit gibi kolayca titre edilmektedir.

Borik asit her ne kadar bu kompleks oluşumunda monovalent bir asit olarak davranış gösteriyor ise de, esasında triprotik bir asit olup ayrışma dengeleri şu şekildedir:



### 2.4.2. $B_2O_3$ Tayini

Bor tayini yapılacak olan madde bor cevheri ise, önce agat havanda çok iyi bir şekilde öğütülür ve etüvde  $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulur. Bu örnekten 2,000 g tartım alınarak bir beher içinde % 10'luk HCl çözeltisiyle çözündürülür. Eğer cevherin yapısında kil,  $SiO_2$  varsa soda eritisi yapılarak yine derişik HCl ile çözmek gereklidir. Bu sırada çözünmeyen kısım  $SiO_2$  olacaktır. Bu kalıntı süzülerek ortamdan ayrılır ve süzgeç kağıdı ile birlikte kızdırılır.

Bor analizi yapılmak istenen numune suda çözülebilen bir bor bileşiği ise, alınan tartım doğrudan suda çözülerek bir balonda belli bir hacme kadar seyreltilir. Çözünürleşme sonunda ele geçen ve analizi yapılmak istenen çözelti asidik özellikte ise bor, borik asit formunda bulunmaktadır. Böyle bir çözeltiye p-nitrofenol indikatörü damlatılacak olursa ortam renksiz olacaktır. Fakat analiz edilecek çözeltinin pH'ı 5'ten büyükse bu durumda ortam sarı renkli olacaktır.

Analiz edilecek çözeltiden 20-25 ml alınır ve üzerine birkaç damla p-nitrofenol çözeltisi damlatılır. Ortam sarı renkte olursa (pH>4.8), 1-2 N HCl gibi kuvvetli bir asit ile ortam renksiz olana kadar titre edilir. Bu durumda ortamda HCl ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> bulunmaktadır. Renksiz olan bu asidik çözelti ayarlı 0.2 N NaOH çözeltisi ile dikkatli bir şekilde titre edilir. Açık limon sarısı rengin ortaya çıktığı anda ortamdaki kuvvetli asit titre edilmiş demektir.



Bu anda pH=5 civarında olup, ortamda H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> bulunmaktadır. Bu çözeltiye 3-4 g kadar katı mannitol katılarak borik asidin iyonlaşması sağlanır. Borik asidin serbest H<sup>+</sup> iyonları vermesi nedeniyle pH düşmüştür ve ortam renksiz hale gelmiştir. Bu sırada çözeltiye 5-10 damla fenolftalein indikatörü ilave edilir. Borik asidin verdiği H<sup>+</sup> iyonları yine 0.2 N NaOH çözeltisi ile dikkatli bir şekilde titre edilir. Titrasyon sırasında tabii olarak önce p-nitrofenolün rengi ortaya çıkacak (pH=6) ve bunu takiben fenolftalein kırmızısı rengini alacaktır (pH=9). Bu ikinci aşamadaki titrasyon sarfiyatı borik asit için uygulanmıştır.



Reaksiyonuna göre borik asit dengeli bir asit gibi davrandığı için, titrasyonda harcanan NaOH'in ekivalent gramı borik asidin ekivalent gramına eşit olmaktadır.

$$\text{NaOH çözeltisi sarfiyatı} = S \text{ ml}$$

$$\text{Titre edilen çözelti} = V \text{ ml}$$

$$\text{NaOH çözeltisinin konsantrasyonu} = 0.2 \text{ ml}$$

$$\text{Titre edilen borik asit molü} = 2.10^{-4} \times S$$

$$\text{Tekabül ettiği B}_2\text{O}_3 \text{ molü} = 10^{-4} \times S$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 \text{ miktarı} = 69,64 \times 10^{-4} \times S \text{ gram}$$

Bulunan bu B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri V ml hacmindeki analiz çözeltisinde bulunan miktardır. Daha sonra çözünürleştirilen bor bileşiğinin miktarı ve seyrelmeler göz önüne alınarak, ilk numunedeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarına geçilir.



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. NaOH Çözeltisinin Hazırlanması

1 N için 4 g. NaOH 1000 ml 'lik balon jöje içerisinde bir miktar saf suda çözüldükten sonra 1 lt'ye tamamlanır.

#### 3.2 Kalsinasyonda Sıcaklık Parametresinin İrdelenmesi

Tinkalin kristal yapısında bulunan 10 mol H<sub>2</sub>O'nun yapıdan uzaklaştırılması için gerekli olan optimum sıcaklığın bulunması.

##### 3.2.1 Prosedür

1. Alınan 6 adet kroze 200 , 300 ,350, 400, 450, °C'de sabit tartıma getirilmiştir.
  2. Sabit tartıma gelen kroze içerisine 1'er gram tinkal konulmuştur.
  3. Isıtma işlemleri 5, 10, 20, 30, 60, 120 dakika uygulanmıştır.
- Her bir kroze için bulunan değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Çizelge-10** Verilen sıcaklıklarda sabit tartıma gelen kroze değerleri

Krozeler	İlk Ağırlık	200 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
1	19,2357	19,2354	19,2354	19,2368	19,2361	19,2366
2	20,9681	20,9668	20,9684	20,9682	20,9676	20,9680
3	20,6390	20,6380	20,6389	20,6393	20,6391	20,6403
4	19,5479	19,5469	19,5493	19,5490	19,5486	19,5492
5	19,0608	19,0600	19,0611	19,0624		
6	20,6470	20,6470	20,6470	20,6472		

**Çizelge-11** Verilen sıcaklıklarda içersine 1 g tinkal konulup kalsine edildikten sonra sabit tartıma gelen kroze değerlerin ağırlıkları

5 dk.	1. Kroze	20,0584	20,0176	19,9727	19,9669	19,9464
10 dk.	2. Kroze	21,7276	21,6965	21,7033	21,6845	21,6768
20 dk.	3. Kroze	21,4045	21,3693	21,3653	21,3526	21,3446
30 dk.	4. Kroze	20,2924	20,2752	20,2661	20,2549	20,2508
60 dk.	5. Kroze	19,8066	19,7806	19,7748		
120 dk.	6. Kroze	21,3759	21,3635			

**Çizelge-12** 1 g tinkalin 200, 300, 350, 400, 450 °C de sıcaklıklardaki belirlenen zamanlarda alınan kızdırma kayıpları

Süre/Sıcaklık	200 C	300 C	350 C	400 C	450 C
5 dk.	0,1773	0,2178	0,2627	0,2699	0,2897
10 dk.	0,2405	0,2703	0,2651	0,2837	0,2908
20 dk.	0,2345	0,2687	0,2736	0,2867	0,2945
30 dk.	0,2555	0,2717	0,2832	0,2941	0,2978
60 dk.	0,2542	0,2794	0,2863		
120 dk.	0,2711	0,2835			

### 3.3. Hesaplamalar

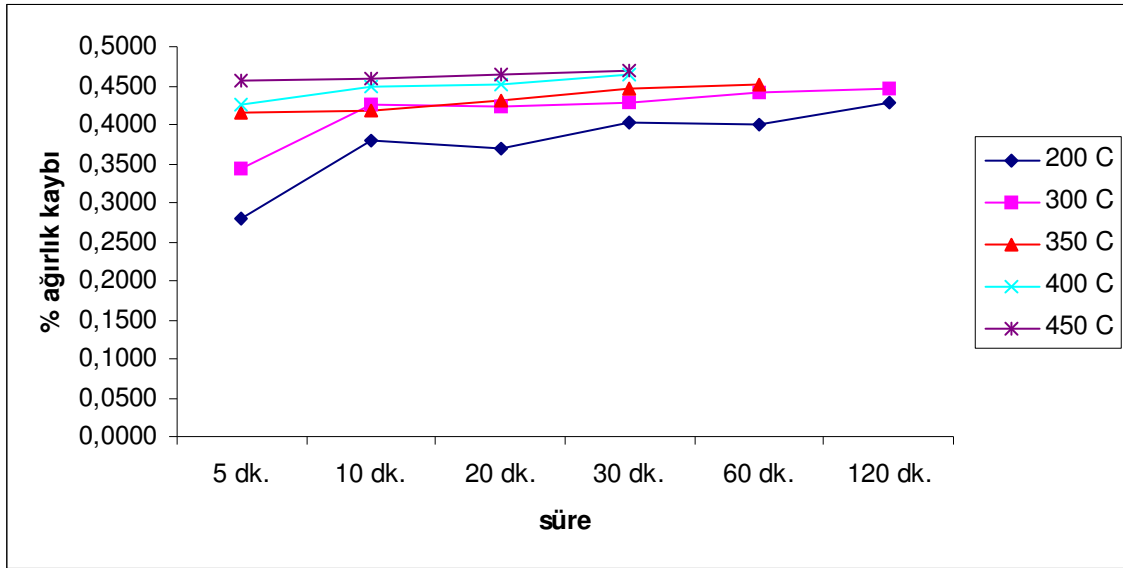
Tüvenan cevherin tenörü %23,2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir.

Cevherimiz % 23,2'lik olduğu için cevherimizin % 63,38'si saf tinkaldir. 1g cevherin 0,6338g'mı tinkal gerisi kildir. Hesaplamaları EK'te hesaplamalar (1) kısmında verilmiştir.

Aşağıdaki tabloda(çizelge 13) % kayıplar sıcaklık ve bekleme sürelerine göre verilmiştir. Örnek hesaplama (EK 2 'DE (2)) verilmiştir.

### Çizelge-13

	200 °C	300°C	350 °C	400 °C	450 °C
5 dk.	0,2905	0,3544	0,4252	0,4366	0,4678
10 dk.	0,3902	0,4372	0,4290	0,4763	0,4695
20 dk.	0,3807	0,4347	0,4424	0,4795	0,4754
30 dk.	0,4139	0,4394	0,4733	0,4800	0,4819
60 dk.	0,4118	0,4516	0,4686		
120 dk.	0,4385	0,4580			



**Çizelge-14** Belirtilen Sıcaklıklarda Tinkalin % Ağırlık Kaybı

### 3.4. Kalsine Cevherin İçerisindeki % $B_2O_3$ Miktarının Belirlenmesi

#### 3.4.1. Amaç

Deneylerde kullanılacak olan kalsine tinkalin %10'luk HCl çözeltisi ile, oda sıcaklığında, karıştırma hızının 500 rpm, katı/sıvı oranının 1g/100mL, sürenin 10 dk olduğu parametrelerden yararlanılarak gerçek %  $B_2O_3$  değerinin belirlenmesi

#### 3.4.2. Prosedür

1. 1 g kalsine tinkal bir erlen içersine alınmıştır.
2. Üzerine 10 mL derişik HCl ilave edilmiş ve saf su ile 100 mL 'ye tamamlanmıştır.
- 3.Çözelti bir mekanik karıştırıcı üzerinde 10 dk süre ile karıştırılmıştır.
- 4.Karıştırılan çözelti mavi bant süzgeç kağıdında süzölmüştür ve bu süzöntüden 10 mL alınarak titrasyon için bir erlene alınmıştır.
- 5.10 ml 'lik süzöntü içine fenol ftaleyn indikatörü damlatılmış ve 0,1 N NaOH ile nötral hale gelinceye kadar titre edilmiştir.
6. Nötral çözelti içersine borik asidi kuvvetli bir asit haline getirmek için mannitol katılmıştır.
- 7.Ayarlı bir NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. %  $B_2O_3$  miktarının bulunması için harcanan sarfiyat aşağıda verilmiştir. Buna ilişkin hesaplama EK2 (3)'de gösterilmiştir.

1 gram kalsine tinkalde 0,3408 gram  $B_2O_3$  bulunmuştur. 100 gramda 34,08 gram  $B_2O_3$  vardır. Bu nedenle kalsine tinkal % 34,08 'lık olarak saptanmıştır.

### 3.5 Suda Kalsine Tinkalin Çözündürülmesinin Optimizasyonu

Suda kalsine tinkalin çözündürülmesinin optimizasyonunda Taguchi deneysel tasarım metodu kullanılmıştır. Sonuçlar, performans istatistiklerinden “ en büyük-en iyi” durumu ele alınarak değerlendirilmiştir. Optimizasyon denemelerinde çalışılan laboratuvar ortamının nemlilik, sıcaklık ve gürültü gibi çeşitli kaynakların etkilerini de hesaba katmak için her bir deney aynı şartlarda ve farklı zamanlarda iki kez tekrar edilmiştir. Denemelerde elde edilen sonuçlar, ANOVA-TM paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir. İki seri olarak incelenen kalsine tinkalin çözünme optimizasyonunun deney sonuçları çizelge 16’ da verilmiştir. Genel ortalama değeri 48,19’ dur.

**Çizelge 15.** Kalsine tinkalin çözündürülmesinin optimizasyonuna ait % dönüşüm değerleri

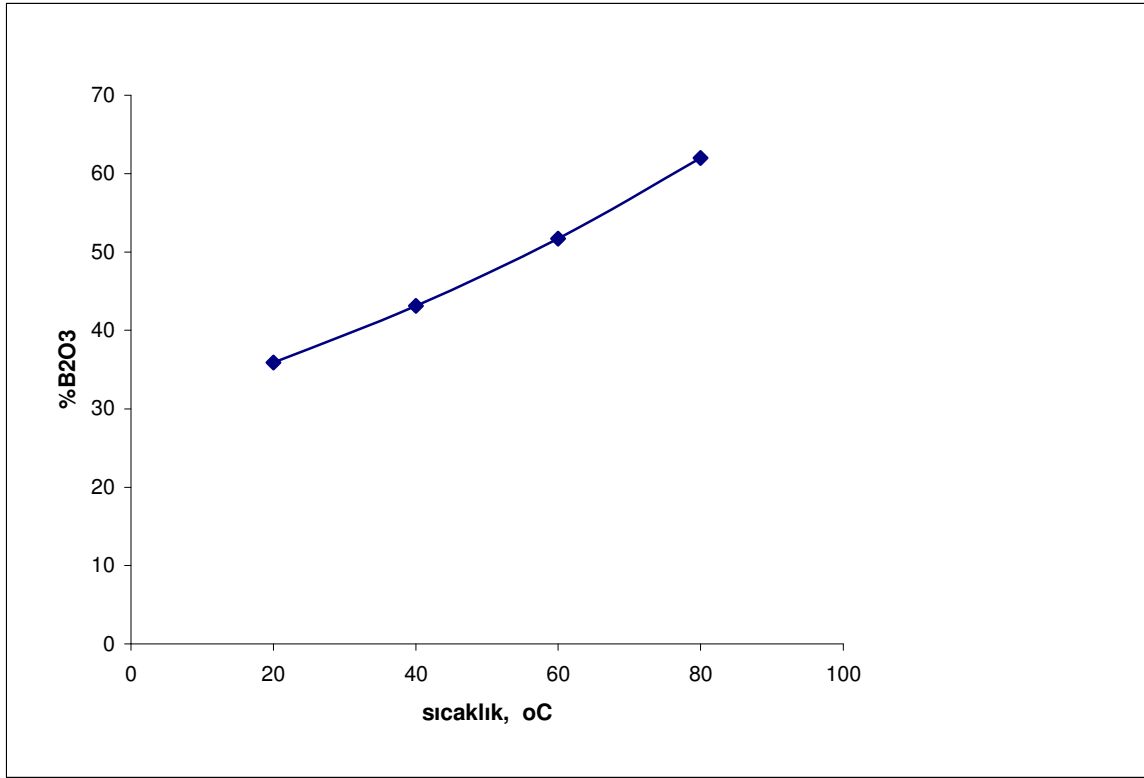
Deney No	Rxn Sıcaklığı (°C)	Katı-Sıvı Oranı (g.mL <sup>-1</sup> )	Rxn Süresi (dakika)	Karıştırma Hızı (rpm)	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
					1. Seri	2. Seri	Ort.
1	20	1/100	5	250	65,98	66,18	66,08
2	20	2/100	10	350	43,96	43,93	43,95
3	20	5/100	20	450	30,29	25,79	28,04
4	20	10/100	45	600	4,98	6,17	5,57
5	40	1/100	10	450	70,77	74,23	72,50
6	40	2/100	20	600	63,01	52,63	57,82
7	40	5/100	45	250	41,36	24,11	32,74
8	40	10/100	5	350	8,14	10,57	9,36
9	60	1/100	20	250	91,54	81,15	86,34
10	60	2/100	45	350	64,69	65,58	65,14
11	60	5/100	5	450	43,78	45,17	44,48
12	60	10/100	10	600	10,22	11,60	10,91
13	80	1/100	45	450	94,75	95,54	95,14
14	80	2/100	5	600	88,08	101,08	94,58
15	80	5/100	10	250	37,90	52,43	45,17
16	80	10/100	20	350	12,89	13,48	13,19

#### 3.5.1 Sıcaklığın Etkisi

Seçilen parametrelerin çözündürülmesinin ardından (%) dönüşümlerine göre hesaplanan ortalamaları aşağıda (çizelge 2.9.1.a) verilmiştir. Ayrıca, her bir parametre ile marjinal ortalamalar arasında çizilen grafikler 2.9.a—2.9.d’de verilmiştir.

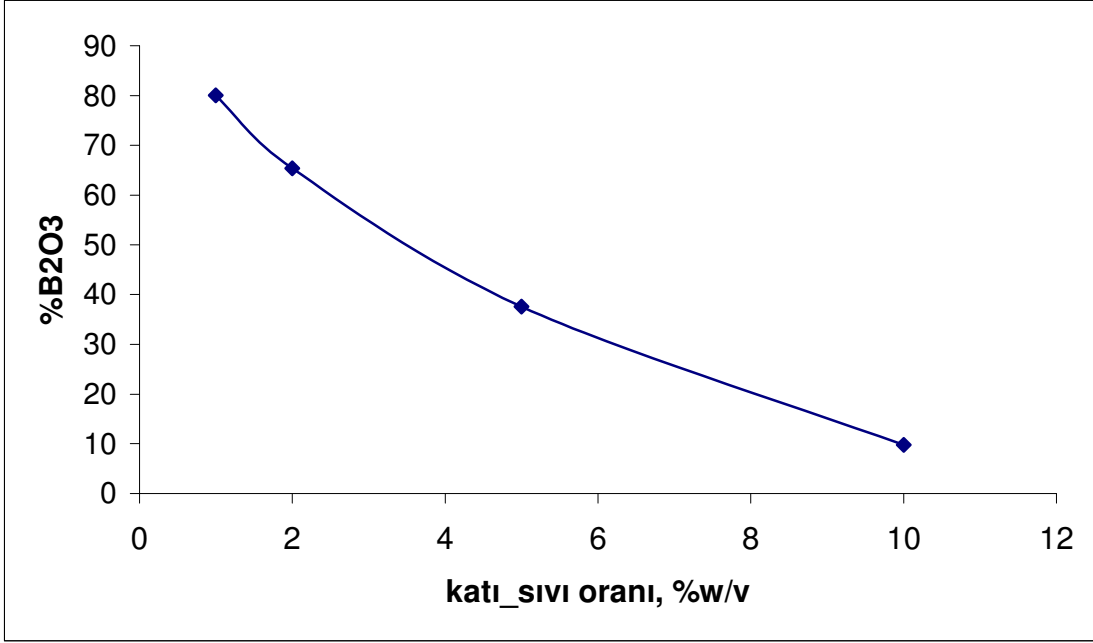
Seviye	A	B	C	D
1	35,9093	80,0177	53,6213	57,5820
2	43,1047	65,3705	43,1325	32,9064
3	51,7181	37,6054	46,3486	60,0412
4	62,0184	9,7569	49,6482	42,2211

**Çizelge 2.9.1.a.** çözüldürülmenin ardından (%) dönüşümlerine göre hesaplanan ortalamaları tablosu



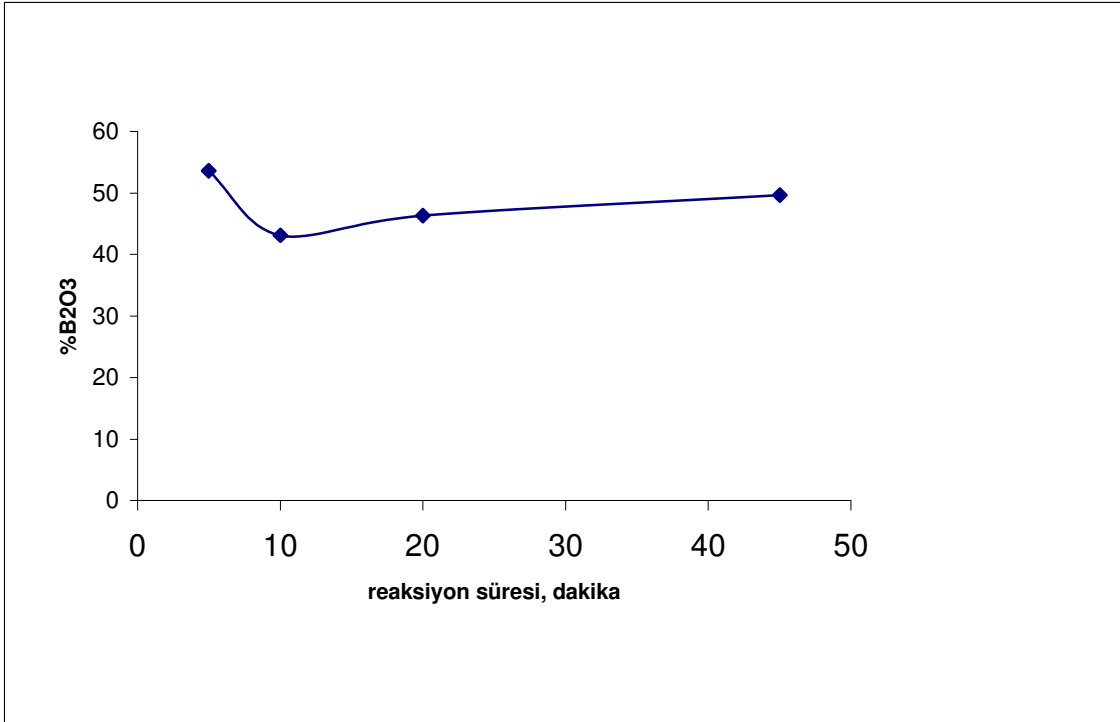
**Şekil 2.9.a-** Kalsine tinkalin ortalama çözümler kesri üzerine sıcaklığın etkisi

### 3.5.2 Katı- Sıvı Oranının Etkisi



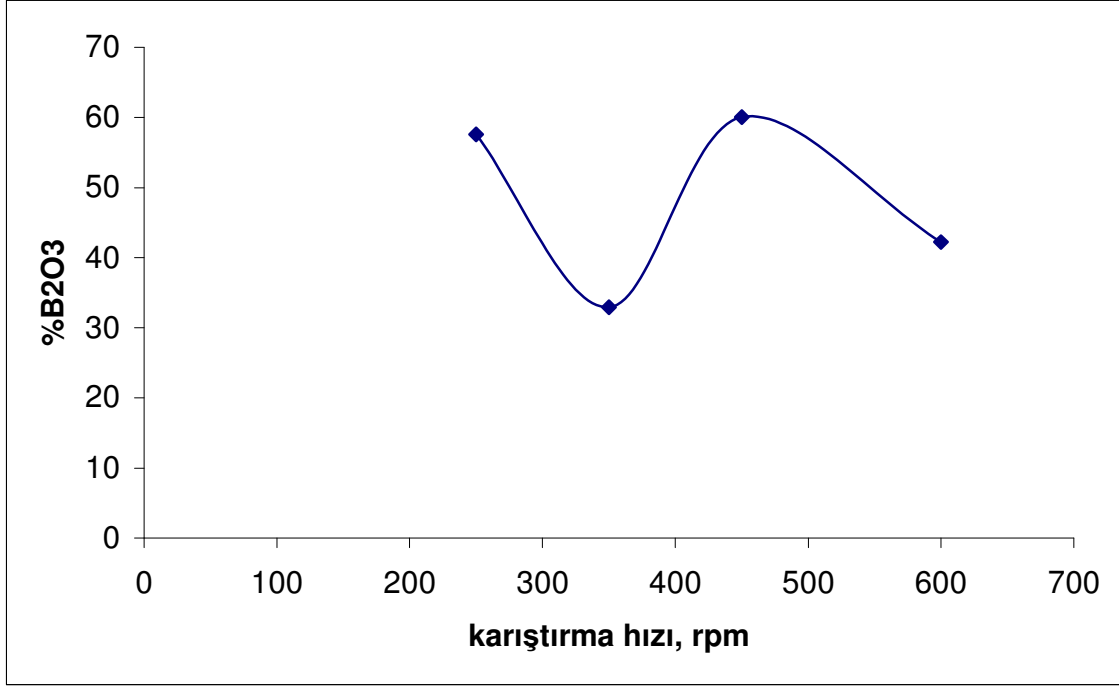
Şekil 2.9.b- Kalsine tinkalin ortalama çözünme kesri üzerine katı- sıvı oranının etkisi

### 3.5.3 Reaksiyon Süresinin Etkisi



Şekil 2.9.c- Kalsine tinkalin ortalama çözünme kesri üzerine reaksiyon süresinin etkisi

### 3.5.4 Karıştırma Hızının Etkisi



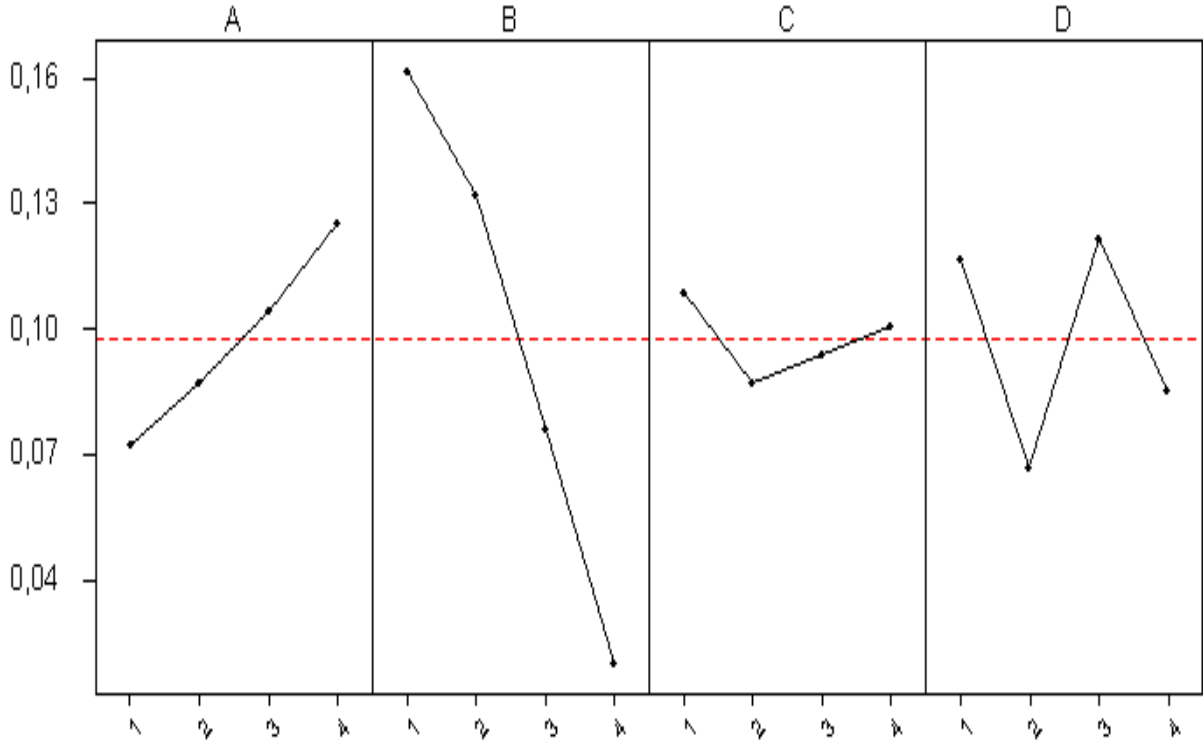
Şekil 2.9.d- Kalsine tinkalin ortalama çözünme kesri üzerine karıştırma hızının etkisi

### 3.6 Varyans analizi (Taguchi Metodu İle Optimizasyon Hesaplamaları)

Kalsine tinkalin çözündürülmesinde parametrelerin etkinlik durumlarını belirleyen varyans analizi ANOVA-TM paket programının yardımıyla yapılmış olup bu analizlerin sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir. Bu tabloya karşılık gelen tablolar dizisi tablo 2.9.2.b'de verilmiştir.

Çizelge 2.9.2.a. Kalsine tinkalin çözündürülmesinin optimizasyonuna ait varyans analiz tablosu

	parametre	Serbestlik derecesi	İndirgenmiş DF	1. Seq SS değeri	2. Seq SS değeri
A	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	3	3	0,0088500	0,0174494
B	Katı-Sıvı Oranı (g.mL <sup>-1</sup> )	3	3	0,972222	0,0926080
C	Reaksiyon Süresi (dakika)	3	3	0,0025847	0,0028944
D	Karıştırma Hızı (rpm)	3	2	0,0013790	0,0017614
	Hata	19	20	0,0014816	0,0023399
	Toplam	31	31	0,1115175	0,1170531



**Tablo 2.9.2.** İki varyans ortalama analizine göre seviye grafikler grubu

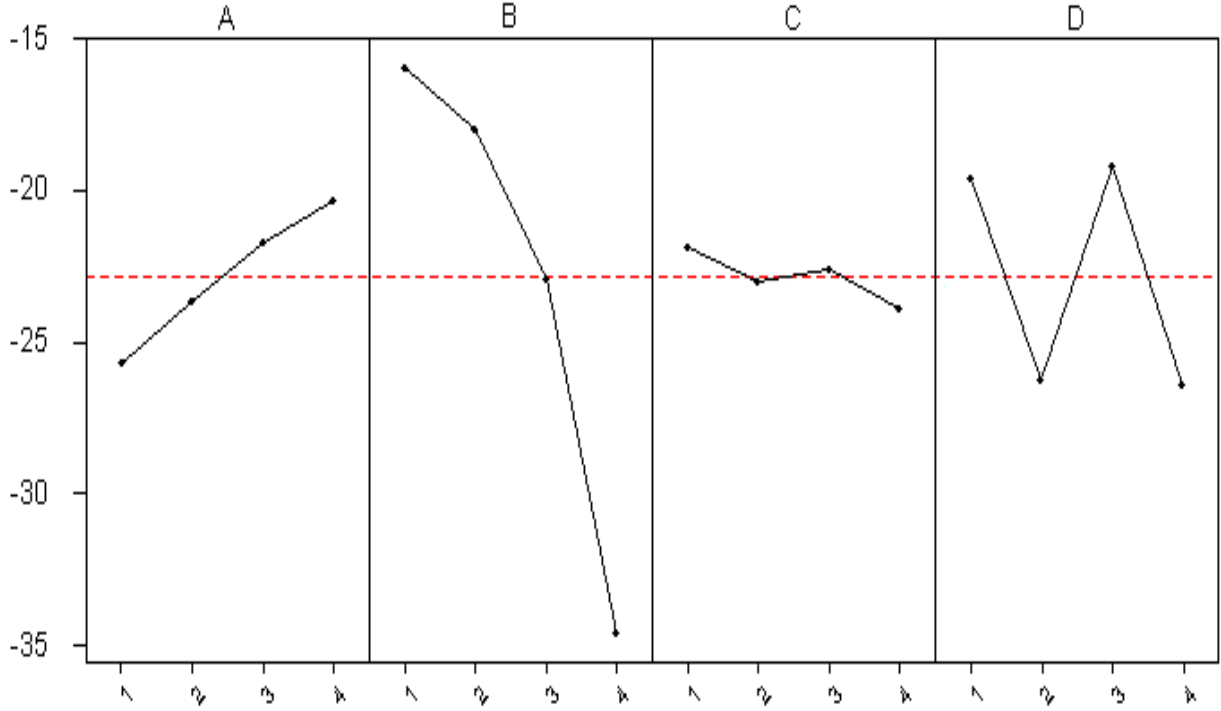
### 3.7 Parametrelerin performans istatistiği üzerine etkileri

Parametrelerin performans istatistiği üzerine etkileri çizelge 2.9.3.a' da verilmiş ve şekil 2.9.3.b-2.9.3.e' de grafik edilmiştir.

**Çizelge 2.9.3.a.** Kalsine tinkalin çözündürülmesindeki performans istatistiği değerleri

Seviye	A	B	C	D
1	25,6535	15,9186	21,8759	19,5749
2	23,6493	17,9488	22,9996	26,1969
3	21,7252	22,8867	22,6095	19,2305
4	20,3363	34,6102	23,8793	26,3620





**Tablo 2.9.3.b**

Yukarıdaki tablo (Tablo 2.9.3.b) topluluğunda reaksiyon sıcaklığı(A), katı-sıvı oranı(B), reaksiyon süresi(C) ve karıştırma hızının performans istatistiği üzerine etkileri görülmektedir. Buna göre; parametrelerin optimum çalışma süreleri A:4, B:1, C:1, D:3 olarak "en büyük-en iyi " durumları tespit edilmiştir.

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ekonomilerin güçlenmesinde yer altı kaynaklarının payı azımsanmayacak kadar büyüktür. Özellikle Türkiye gibi yer altı kaynakları açısından büyük potansiyele sahip ülkelerde bu daha çok ön plana çıkmaktadır.

Elindeki bor kaynakları açısından da dünyada en zengin ülke olan Türkiye, gelişen hayat koşulları, teknoloji, enerji ihtiyacı gibi hususlardan ötürü iyiden iyiye ön plana çıkmış ve bu ihtiyaca en uygun şartları oluşturarak en karlı şekilde piyasanın hakimi konumuna gelmek için çalışmaların önünü açmıştır ki yapmış olduğumuz bu çalışmada elimizdeki bor cevherlerinin kullanılarak boraks üretiminin optimum koşullarını bulmaktır. Bu optimum koşullardaki üretimini yapmış olduğumuz boraks ile ileriki aşamalarda devam edecek stratejik önemi olan metallerin borlanması için kullanılan yeni bor bileşiklerinin üretimi ve tekniklerinin geliştirilmesinde önemlidir ki bu borlama komponentlerinden olan bor karbür optimum koşul ve tekniklerin geliştirilerek üretimi amaçlanarak hareket edilmiştir. Aynı zamanda bor cevherinin kendisinde yine borlama ajanı olarak tek başına veya başka bileşiklerle birlikte kullanımı da vardır.

Karıştırma hızının artması ile çözünme hızında artış olduğu gözlenmiştir. Çünkü karıştırma hızı arttıkça katı yüzeyindeki akışkan film tabakası incelik bu da akışkan-katı temasının daha etkili olmasına ve reaksiyon hızının artmasına sebep olur.

Katı sıvı oranı arttıkça çözünme hızında bir azalma olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise katı sıvı oranının artmasıyla birim katı başına düşen reaktif miktarının azalmasıdır.

Sıcaklığın artması ile çözünme miktarının arttığı gözlenmiştir. Karıştırma süresi arttıkça çözünme miktarı artmış daha sonra sabitlenmiştir.

Tinkal cevheri 450 °C, 30 dakika kalsinasyon, optimum kalsinasyon şartları olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon Sıcaklığı (°C) : 80 °C

Katı-Sıvı Oranı (g.mL<sup>-1</sup>) : 1/100 g.mL<sup>-1</sup>

Reaksiyon Süresi (dakika) : 5 dk.

Karıştırma Hızı (rpm) : 450 rpm optimum çözünme koşulları olarak belirlenmiştir.

Buradan anlaşılan şu ki; en uygun koşullar incelenirken sıcaklık ve katı-sıvı oranının çözündürme işleminde etkisinin çok fazla olduğudur.

## 5.KAYNAKLAR

1. Çinkı M. Mustafa, Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği, Ankara Ticaret Odası, Nisan-2001
2. Kalafatoğlu İ.E, Örs S.N, 21. Yüzyıl bor teknolojisi ve uygulamaları
3. Aytekin, Y.: "Bor Üretimi Teknolojisi ve Emet Kolemanit Cevherinin Demirden Kurtarılması" Bornova-1990
4. Ediz H., Özdağı H., 2001 "Bor Mineralleri ve Ekonomisi" DPÜ, FBE. Dergisi, Kütahya
5. Özsoy A., 2001 "Borlama ile ilgili genel bir değerlendirme" Endüstriyel Yüzey Teknolojileri Dergisi Sayı 22 S.Ö.13, İstanbul
6. Çalık A., 2002, "Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri" Makine ve Mühendislik Dergisi, Sayı 508
7. Taşçı A., 1993. "Borlanmış Çeliklerin Aşınma ve Korozyon dayanımları", Y. Lisans Tezi-İTÜ. İstanbul
8. Bozkurt N., 1984 "Bor yayınımla çeliklerde yüzey sertleştirme" Doktora tezi İTÜ, İstanbul
9. Mal K.K., Tarkan S.E., 1973, "Diffused Baron Ups Hardness Wear Resistance of Metals "Materials Engineering 77.pp.70-71
10. Bilim ve Ütopya Dergisi Sayı:94 Nisan 2002, s.40-46
11. Özpeker I., 1973, "Borun Kullanımı, Tüketimi ve Ulusal Gelire Katkı Olanığı", Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi S.313-314
12. Keown S. R., Pickering F.B., 1997. "Some aspects of the occurrence of Gooron in Alay Sheels" Metal science 26,7. H 225-235.
13. Çalık A., Özsoy A., 2002, "Termal Çevrimli Borlama İşleminin Ç 1010 Çeliğine Etkileri" II. Uluslararası Malzeme Sempozyumu, İstanbul
14. Jahazi M., Jonas J.J., 2001, "The non-equilibrium segregations of baron on original and moving austenile gram bandarres "Materral science and engineering"
15. Bindal C., Üçışık A.H., 1999 "Characterization of borides formed on impurity-controlled chromium-based low alloy steels" surface and coating technology H. 208-213
16. Yıldırım E., Başpınar M.S., Taktak Ş. Ve Emrullaoğlu Ö.F., 2000 "Termokimyasal yöntem M.S., Taktak Ş. Ve Emrullahoğlu Ö.F., 2000 "Termokimyasal yöntem ile A1S1 1045 Çelik Yüzeyinin Borlanması" AKÜ, FBE. Dergisi Sayı 2 (1) s.12-28
17. Balık E., 2003, "Borlama İşleminin Malzemenin Yorulma Davranışına Etkisi", Bitirme tezi, CBÜ., Manisa, s.7-22
18. Ogün H.B., 2003, "Seramik Endüstrisi Atığının Çimento Sanayinde Değerlendirilmesi", Bitirme tezi. CBÜ. Manisa, s.42-53
19. ABALI Y., 2003, "Endüstriyel Kimya-I Ders Notları", CBÜ., Manisa
20. Uluslararası Modern Fizik Dergisi CHIA, Sayı. 8-9, 2003, 1795-1800 ([www.worlascmet.com](http://www.worlascmet.com))

21. Sen U, Sen S, The fracture toughness of borides formed on boronized col work tool steels, Materials Chaacterzation. 50, 2003, 261- 267
22. Zhejiung Üniversitesi Bilim Dergisi (ISSM 1009-3095, aylık) Sayı. 3, sayfa 278-282
23. Sen U, Sen S, Yılmaz F, Effect of cooper on boride layer of boronized ductile cast irons, Vacuum, 72, 2004, 199-204
24. Sahin S, Meriç C, İntestigation of the effect of boronizing on cast irons, Materials Research Bulletin, 37, 2002, 971-979
25. Suriol JJ, Genzalez A, Saurina J, Escoda LI, Bruna P, Thermal and structural characterization of Fe-Nb-B alloys prepared by mechanical alloying, Materials Science and Engineering A 375, 2004, 874-880
26. Franco CM, Fereira B, Dos Santes C.A.M, Ghivelder L, Filho H.J.I, Machado A.J.S, İntluence of Mg deficiency in temperature of  $MgB_2$ , Physica C, 408-410, 2004, 130-131
27. Plazma Borlaması ([www.mmo.org.tr/mühendismakina/arşiv/2002/eylül/makele](http://www.mmo.org.tr/mühendismakina/arşiv/2002/eylül/makele))
28. Shekhar C, Giri R, Tiwari S, Srivastava O.N, On the syntesis and characterization of La doped  $MgB_2$  superconductor, Cryst. Res. Technol, 39, 2004, 718-725
29. MİYAZAKİ, M., IKEDA K., “ % 12 Cr Isı Dayanıklılığı Olan Çelik Borlama ve Katı Parçacık Erozyon Dayanıklılığı ([www.jsms.jp/kaishil51/paper/51](http://www.jsms.jp/kaishil51/paper/51))
30. [www.vhpetler.de/englisch/tigranit/boronizing](http://www.vhpetler.de/englisch/tigranit/boronizing)
31. [www.elektroabrasive.com](http://www.elektroabrasive.com)
32. Plazma ile Termakimyasal İşlemler  
([www.mmo.org.tr/mühendismakine/arviş/2002/temmuz](http://www.mmo.org.tr/mühendismakine/arviş/2002/temmuz))
33. Potasyum Floroborat ([www.kballoys.com/products/chemicals](http://www.kballoys.com/products/chemicals))
34. Sen U., Sen S., Yılmaz F., 2003, “Boronize Olmuş Demir Taşıma Borularının Üzerindeki Borit Katmanının Yapısal Karakteri” Sakarya Üniversitesi
35. Yokota H., Kudah T., Suzuki T., İbaraki Üniversitesi, Japonya
36. Sen U., Sen S., Yılmaz F., 2004 “Borlanmış Boru Demir Üzerine Yatırılan Boritlerin Bazı Özelliklerinin Ölçümü” Sakarya Üniversitesi
37. Yan P. X., Wei Z.Q., Wen X.L., Wu Z.G., Xus L.W., Liux W.M., Jion J., 2002 “C45 Çeliğinin Borlanma Sonrası İyon İmplantasyonu” Lanzhou Üniversitesi, Çin.
38. Selçuk R., İpek R., Kararmış M.B., 2002 “Karbonlanmış, Korbonitritlenmiş ve Borlanmış AISI 1020 ve 5115 Çeliklerin Sürtünme ve Aşınmaları Üzerine Bir Çalışma” Cumhuriyet ve Erciyes Üniversitesi
39. Lee S.Y., Kim G. S. Kim B.S., Henkuk Avration Üniversitesi, Güney Kore

40. Kuper A., Qiao X, Stock H.R., Mayr P., 2000, "Yüzey ve Kaplama Teknolojileri, Gaz Borlamasına Yeni Bir Yaklaşım" Teknik Elemanlar İçin Öğrenme Enstitüsü, Badgasteiner Str. Bermen, Gaermany.
41. Sen U., Sen S., 2003 "Borlanmış Çelik İş Aletleri Üzerindeki Boritlerin Kırılmaya Dayanıklılığı" Sakarya Üniversitesi
42. Jain V., Sandararayan G. 2002, "Influence of The Pack Thickness of The Boronizing Mixture on The Boriding of Steels"
43. Roskill 1999, Economics of Boron, 9<sup>th</sup> Edition
44. Algın M.H., 2003, "Ferrobor Ön Fizibilite Etüdü" Planlama ve Bilgi İşlem Daire Başkanlığı, Ankara

EKLER

EK 1

F DAĞILIMI TABLOSU

$F_{0,05}(\gamma_1, \gamma_2)$

$\gamma_1 =$  Payın Serbestlik Derecesi

$\gamma_1 \backslash \gamma_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	234,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,38	19,41	19,41	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	5,55	9,28	9,28	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,79	8,74	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,59	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,36	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,19	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	1,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,75	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,63	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

$\gamma_2 =$  Paydanın Serbestlik Derecesi

## 6.EK 2 HESAPLAMALAR

1.  $\% B_2O_3 = \frac{2 \times M_{B_2O_3}}{M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}} \times 100 = \frac{2 \times 70 \text{ g/mol}}{382 \text{ g/mol}} \times 100 = \% 36,6$

2. 200 °C de alınan değerler şu şekilde hesaplanmıştır.

$\frac{\text{Kızdırma kaybı (g)}}{\text{Tinkal miktarı (g)}} \times 100 = \% \text{ Kızdırma kaybı}$

Tinkal miktarı (g)

5dk için

$$\frac{0,1773 \text{ g}}{0,6338 \text{ g}} \times 100 = \% 29,05$$

10dk için

$$\frac{0,2405 \text{ g}}{0,6338 \text{ g}} \times 100 = \% 39,02$$

20dk için

$$\frac{0,2345 \text{ g}}{0,6338 \text{ g}} \times 100 = \% 38,07$$

30dk için

$$\frac{0,2555 \text{ g}}{0,6338 \text{ g}} \times 100 = \% 41,39$$

60dk için

$$\frac{0,2542 \text{ g}}{0,6338 \text{ g}} \times 100 = \% 41,18$$

120dk için

$$\frac{0,2711 \text{ g}}{0,6338 \text{ g}} \times 100 = \% 43,85$$

şeklinde hesaplanmıştır.

3. Sarfiyat :9,7 mL bulunmuştur.

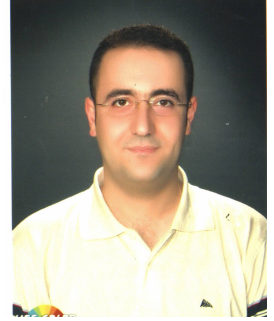
$$T_{(g)} = \text{Meg} \times N \times S$$

$$T_{(g)} = 70/2000 \times 0,1004 N_{NaOH} \times 9,7 \text{ mL}$$

$$T_{(g)} = 0,03408 \text{ gram}$$

$$0,03408 \text{ g} / 10 \text{ mL} \rightarrow 0,3408 \text{ g} / 100 \text{ mL}$$

## ÖZGEÇMİŞ



**Adı-Soyadı** : Gökhan EDGÜNLÜ

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Manisa- 31.03.1977

**Eğitim Durumu** :1983-1988 Ali Rıza Çevik ilkokulu  
1988-1991Şehitler Ortaokulu  
1991-1994 Manisa Lisesi  
1995-2000 Fırat Üniv. Fen Edeb. Fak. Kimya Bölümü  
2002-2005 Celal Bayar Üniv. Fen Edeb. Fak. Kimya Bölümü  
Anorganik Kimya A.D (Yüksek Lisans)