



**METALOTERMİK REDÜKSİYON YÖNTEMİYLE
ELEMENTER BOR ÜRETİMİ**

Metalürji ve Malzeme Mühendisi Emrah ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Akın ODABAŞI

AĞUSTOS-2018

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALOTERMİK REDÜKSİYON YÖNTEMİYLE
ELEMENTER BOR ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emrah ÇELİK

(141130103)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :24 Temmuz 2018
Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Ağustos 2018

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Akın ODABAŞI (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri : Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BOYRAZLI (F.Ü)
Dr. Öğr. Üyesi Y. Emre BENKLİ (Ata.Ü)



AĞUSTOS-2018

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince, maddi ve manevi destekçilerim olan, zor zamanlarımda beni yalnız bırakmayan çok değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezi olan bu çalışmada Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün imkanlarından yararlanmamızı sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ertan EVİN' e teşekkürü bir borç bilirim.

Tezin belirlenmesi ve deneysel çalışmalar sırasında, yol göstericim olan, çok değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Akın ODABAŞI'na, yine bu tezin belirlenmesi sürecinde ve deneysel çalışmaların her aşamasında yanımda olan, desteğini, bilgisini, emeğini hiçbir zaman esirgemeyen, yol göstericim olan, çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BOYRAZLI'ya, çalışmalarım esnasında tecrübelerinden ve bilgilerinden çokça yararlandığım değerli hocam Arş. Gör. Elif ARANCI ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında manevi desteklerini ve fikirlerini esirgemeyen yol arkadaşlarım M. Ali YASLI, Eren CİHANGİROĞLU ve Nadir ŞENGÜLE teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım için gerekli olan bazı malzemelerin teminini sağlayan Eti Maden İşletmelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez, Fırat Üniversitesi Rektörlüğü bünyesinde bulunan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 05.07.2017 tarihinde başlamış olan ve FÜBAP MF.17.30 kod numarası “Magnezyum ve Alüminyum Metal Tozlarının B₂O₃'den Metalotermik Yöntemle Elementer Bor Üretiminde Kullanılması” isimli yüksek lisans projesi kapsamında desteklenmiştir. Projede verdiği ekonomik destekten dolayı Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürü bir borç bilirim.

METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSİ

EMRAH ÇELİK

ELAZIĞ - 2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	IX
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. BOR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	2
3. MEKANİK AKTİVASYON.....	3
3.1. Öğütme Süreçlerini Etkileyen Faktörler.....	6
3.1.1. Öğütücü Tipi.....	7
3.1.2. Öğütme Haznesi.....	8
3.1.3. Öğütücü Malzeme.....	8
3.1.4. Öğütme Hızı.....	9
3.1.5. Öğütme Süresi.....	9
3.1.6. Bilye-Partikül Oranı.....	10
3.1.7. Öğütme Haznesinin Doluluk Oranı.....	10
3.1.8. Öğütme Atmosferi.....	10
3.1.9. Öğütme Sıcaklığı.....	11
4.METALOTERMİK REDÜKSİYON.....	13
4.1. Bor Oksitin Metalotermik Redüksiyonu.....	15
4.2.Mekanokimyasal Yöntem ve Metalotermik Redüksiyon ile Bor Üretimi.....	18
5.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	20
6.DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	22
6.1.Kullanılan Malzemeler.....	22
6.2.Yapılan Analizler ve Analiz cihazları.....	27
6.3. Magnezyum Tozlarıyla Yapılan Deneyler.....	28
6.4. Alüminyum Metal Tozlarıyla Yapılan Deneyler.....	35
7. GENEL SONUÇLAR.....	51

8.KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	59



ÖZET

Bor, en sert ikinci element olmasının yanında, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemeti, yüksek kimyasal direnci, yarı iletken özelliği ve mükemmel nükleer özellikleri sayesinde, birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır.

Bu tez kapsamında, mekanik alaşımlama-metalotermik redüksiyon-liç işlemi peş peşe uygulanarak elementer bor üretiminin gerçekleştirilmesi amacıyla magnezyum ve alüminyum metal tozları gibi iki farklı redükleyici amil kullanılmıştır. Hem magnezyum metal tozları hem de alüminyum metal tozları ile yapılan deneysel çalışmalarda stokiometrik hesaplamalara uygun bir şekilde magnezyum metal tozları ve alüminyum metal tozları ayrı ayrı B_2O_3 tozları ile karıştırılarak bir speks değirmen içerisine konulmuş, bilye/toz oranı 20/1 olacak şekilde öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Öğütme işleminden sonra öğütülen tozlar bir kül fırınında argon gazı atmosferinde $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 60 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulmuşlardır.

Magnezyum metal tozlarıyla yapılan çalışmalarda redüksiyon işleminden sonra elde edilen redüksiyon ürünü tozların 6M HCl çözeltisi içinde 300°C sıcaklıkta 6 saat süre ile karıştırma liçi gerçekleştirilip, filtreleme işlemi yapıldıktan sonra filtre ürünlerinin SEM ve EDX analizlerine bakılmıştır. 60 dakika öğütme işlemi uygulanan tozların EDX analizinde, farklı bölgelerden alınan görüntülerin ortalama % 94-97 oranında elementer bor ihtiva ettiği görülmüştür. Yine EDX analizinde metalik magnezyum oranının hemen hemen sıfır olduğu görülmüştür.

Alüminyum tozları ile yapılan çalışmalarda ise; redüksiyon işleminden sonra elde edilen ürünlere, içerisinde 6 molarlık HCl çözeltisinin bulunduğu hidrotermal cihazında $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, liç işlemi uygulanmıştır. Al tozlarıyla yapılan mekanik aktivasyon işlemlerinde, 960 dakikaya kadar öğütme yapılmıştır. Liç işleminden sonra bazı numunelerin SEM ve XRD görüntüleri incelendiğinde, AlB_{12} fazının oluştuğu, pik şiddet değerleri incelendiğinde ise A20, A22 ve A24 numaralı numunelerde B fazının oluşumu tespit edilmiş ve Al_3BO_6 fazının da yapı içerisinde dönüşüme bağlı oluştuğu sonucu çıkarılmıştır.

Öğütme süresine bağlı olarak işlem sırasında oluşması beklenen Al_2O_3 reaksiyon ürünü, hidrotermal cihazda basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilen liç işlemi ile birlikte yapıdan uzaklaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elementer Bor, Metalotermik Redüksiyon, Liç

SUMMARY

Elementary Boron Production by Metallothermic Reduction Method

In addition to being the second toughest element, boron is used in many places due to its high melting temperature, high strength, high chemical resistance, semiconducting properties and excellent nuclear properties. In this thesis, two different reducing agents such as magnesium and aluminium metal powders were used in order to perform elemental boron production by successively applying mechanical alloying- metallothermic reduction-leaching process. In experimental work with both magnesium metal powders and aluminium metal powders, magnesium metal powders and aluminium metal powders were milled together with B_2O_3 powders in a speck mill, with a ball / powder ratio of 20/1, in accordance with stoichiometric calculations. After grinding, they were subjected to reduction treatment in an ash furnace at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 60 minutes in an argon gas atmosphere. In the work with magnesium metal powders, the reduction product obtained after reduction was stirred for 6 hours at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 6M HCl solution. After the filtration was performed, the SEM and EDX analyzes of the filter products were examined. After 60 minutes of grinding, the EDX analysis of the solid particles remaining on the filter paper, resulted in an average of 94-97% elementary boron. Again, the EDX analysis of the same samples showed that the ratio of metallic magnesium was almost zero.

When working with aluminium powders; The product obtained after the reduction was subjected to leaching at $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ in a 6-molar HCl solution in the hydrothermal apparatus. In the mechanical activation processes with Al powders, grinding times were different from experiments with magnesium powders, grinding to a longer holding time of 960 minutes. When the SEM and XRD images of some samples were examined after leaching, the AlB_{12} phase was formed. When the peak intensity values were examined, the formation of B phase was detected in samples A20, A22 and A24. The result is that the Al_3BO_6 phase is also formed due to the transformation in the structure. Depending on the duration of grinding, the expected Al_2O_3 reaction product during the process was removed from the structure together with leaching under pressure and temperature in the hydrothermal apparatus.

Key Words: Elementary Boron, Metallothermic Reduction, Leaching

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli.....	4
Şekil 3.2. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri	5
Şekil 3.3. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri.....	8
Şekil 4.1. Bor ve magnezyum oksitlerin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji dönüşümleri..	16
Şekil 4.2. Bor ve alüminyum oksitlerin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji dönüşümleri...	17
Şekil 4.3. Bor ve farklı elementlerin oksitlerinin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji dönüşümleri.....	18
Şekil 6.1. Speks haznesi.....	23
Şekil 6.2. Speks değirmen.....	23
Şekil 6.3. Glove box.....	24
Şekil 6.4. Nevola Reis 160/7 kül fırını.....	25
Şekil 6.5. Metalotermik redüksiyon potası	25
Şekil 6.6. Hidrotermal cihazı	26
Şekil 6.7. Numunelerin kurutulduğu etüv	26
Şekil 6.8. Numunelerin SEM ve EDX analizlerinin yapıldığı Zeiss EVO MA10 marka SEM cihazı.	27
Şekil 6.9. Numunelerin XRD analizlerinin yapıldığı Bruker D8 Advance marka X-Işını Difraktometresi.....	27
Şekil 6.10. N1 numaralı numunenin SEM görüntüsü	29
Şekil 6.11. N2 numaralı numunenin SEM ve EDX görüntüleri	30
Şekil 6.12. N3 numaralı numunenin SEM ve EDX görüntüleri	31
Şekil 6.13. N5 numaralı numunenin SEM ve EDX görüntüleri	32
Şekil 6.14. N4 numaralı numunenin SEM ve EDX görüntüleri	33
Şekil 6.15. N6 numaralı numunenin SEM ve EDX görüntüleri	34
Şekil 6.16. Speks işleminden sonra çekilen pota resimleri	35
Şekil 6.17. 960 dakikalık speks deneylerinin speks hazneleri	36
Şekil 6.18. A1,A2,A3, ve A4 numaralı numunelerin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 6.19. A5,A6,A7, A8,A9 ve A10 numaralı numunelerin SEM görüntüleri.....	41
Şekil 6.20. A16,A18,A20,A22 ve A24 numaralı numunelerin SEM görüntüleri.....	42

Şekil 6.21. Stokiyometrik oranda alüminyum içeren numunelerin speksden sonraki XRD grafikleri	43
Şekil 6.22. Stokiyometrik oranın 2 katı alüminyum içeren numunelerin speksden sonraki XRD grafikleri.....	44
Şekil 6.23. Stokiyometrik oranın 3 katı alüminyum içeren numunelerin speksden sonraki XRD grafikleri.....	45
Şekil 6.24. Stokiyometrik oranın 4 katı alüminyum içeren numunelerin speksden sonraki XRD grafikleri.....	46
Şekil 6.25. A1 numaralı numunenin SEM görüntüleri	47
Şekil 6.26. A2 numaralı numunenin SEM görüntüleri	47
Şekil 6.27. A3 ve A4 numaralı numunelerinin SEM görüntüleri	48
Şekil 6.28. A18, A20, A22 ve A24 numaralı numunelerin SEM görüntüleri.....	49
Şekil 6.29. A18, A20, A22 ve A24 numaralı numunelerin liç işleminden sonraki XRD grafikleri.....	50

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa No.

Çizelge 6.1. Magnezyum metal tozları ile gerçekleştirilen deneyler	28
Çizelge 6.2. Alüminyum tozlarıyla yapılan tüm deneyler	38
Çizelge 6.3. A1-A10 arasındaki ve A16, A18, A20, A22, A24 numunelerin deney şartları...	39
Çizelge 6.4. A1-A4 arasındaki ve A18, A20, A22, A24 numunelerin deney şartları.....	46



1. GİRİŞ VE AMAÇ

İleri teknoloji bor ürünü olan elementer bor, sahip olduğu üstün özellikleri ile birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır. Dünyada çeşitli yöntemler ile üretilen elementer bor, katma değeri oldukça yüksek bir bor ürünüdür. Dünya bor rezervlerinin büyük bir kısmına sahip olan ülkemizde, bu cevher zenginliğinin, özel bor ürünleri ve ileri teknoloji bor ürünlerine dönüştürülmesi büyük önem taşımaktadır. Ülkemizde ileri teknoloji bor ürünlerinin üretimine yönelik yapılmış yayın ve alınmış patent sayısı yok denecek kadar azdır.

Elementer bor üretimi ile ilgili bilimsel çalışmalar 1900'lü yılların başından itibaren başlamıştır ve çeşitli üretim yöntemleri denenmiştir. 1950'li yıllardan beri bilinen elementer bor üretim yöntemleri, metalotermik redüksiyon ve mekanokimyasal sentezleme yöntemleridir. Ancak bu yöntemlerle üretilen ilk ürün yüksek oranda empürite içermekte olup, çeşitli saflaştırma yöntemleri sonucunda ulaşılabilecek son safiyet sınırı nadiren %97-98 B civarındadır. Bunun yanında, elektrolitik yoldan elementer bor üretimi daha yüksek safiyette ürün verse de, ulaşılabilen saflık sınırı nadiren %99 bor oranını geçmektedir. Ancak, elementer borun katma değeri, %99 bor safiyetinin üzerine çıkılması ile inanılmaz derecede artmaktadır.

Elementer borun safiyeti büyük önem arz etmektedir. Yüksek safiyette ve yüksek sertlikte elementer bor üretiminde en başarılı sonuç, gaz fazındaki bor bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta redüklenmesi ile elde edilmiştir.

Bu yüksek lisans tezinde laboratuvar koşullarında, metalotermik yöntemle elementer bor üretiminin gerçekleştirilmesine çalışılmıştır. Bu amaçla, tezin ilk bölümünde bor ve bor ürünleri hakkında bilgi verilmiş, ikinci bölümde, mekanik aktivasyon işleminden bahsedilmiştir. Daha sonraki bölümlerde bor oksitin metalotermik redüksiyonu hakkında teorik bilgi verilmiş elementer bor üretimi ile ilgili literatür araştırması yapıldıktan sonra deneysel çalışmalara geçilmiştir.

Elementer bor üretimi, alüminyum ve magnezyum metal tozları kullanılarak, mekanokimyasal sentezleme-metalotermik redüksiyon ve HCl liçi birlikte uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Alüminyum tozları ile gerçekleştirilen çalışmalarda Al_2O_3 'ün çözeltiye alınabilmesi için hidrotermal cihazı kullanılmıştır.

2. BOR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Atom numarası 5 ve atom ağırlığı 10,81 g olan bor elementi, siyah/kahverengi görünümündedir. Bor, karbonun elmas allotropundan sonra, en sert ikinci elementtir. Metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip olup yüksek kimyasal dirence sahiptir. Yüksek mukavemet ve yüksek ergime sıcaklığı özelliklerine sahip olan bor elementi, birçok alanda kullanım yeri bulmaktadır. Yüksek safiyette elementer bor, ileri teknoloji ürünü olarak kullanılmakta ya da katıldığı maddelere ileri teknoloji ürün özelliği vermektedir.

Bor doğada serbest olarak bulunmaz ancak çeşitli madencilik faaliyetleri sonucunda, içinde değişik oranlarda B_2O_3 içeren minerallerden elde edilir. Ticari öneme sahip olan bor mineralleri $\%B_2O_3$ oranına göre belirlenir. Bu açıdan en önemli bor mineralleri; boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$), üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$), kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$), probertit ($NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$), szaybelit ($MgBO_2(OH)$), pandermenit ($Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$), borasit ($Mg_3B_7O_{13}Cl$) ve hidroborasittir ($CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$) [1,2].

Türkiye'deki bor yatakları en yüksek tenörlü bor mineralleri olan kolemanit ($\%50,8 B_2O_3$), üleksit ($\%43 B_2O_3$), ve boraks ($\%36,5 B_2O_3$) yataklarıdır. Ülkemizde bulunan rezervlerin ağırlıklı olarak kolemanitten oluştuğu bilinmekte olup, rezervi 1,4 milyar ton civarındadır. Dünya'nın en büyük bor madeni rezervlerine sahip olan ülkemizde, ileri teknoloji malzemesi olan elementer saf bor üretimi büyük önem taşımaktadır[1].

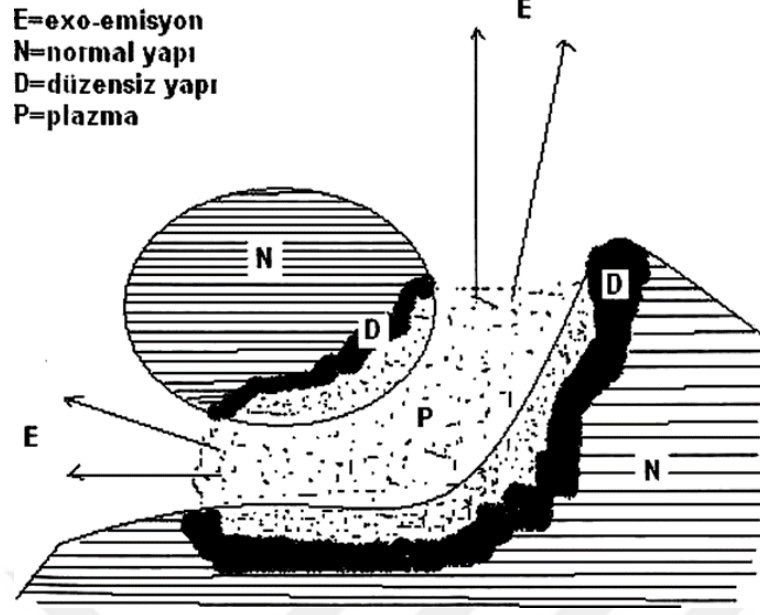
3. MEKANİK AKTİVASYON

Kimyanın bir dalı olan Mekanokimya, mekanik enerji etkisi ile maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümlerini inceler. Heinicke tarafından 1984 yılında yapılan bu genel tanım günümüzde yaygın olarak kabul görmektedir.

Mekanokimyasal tepkime, mekanokimyasal liçing ve mekanik alaşımlama gibi mekanik aktivasyon da mekanokimyanın farklı uygulamalarından biridir. Mekanokimyasal süreçler, fonksiyonel seramiklerin sentezi, minerallerin kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinin modifikasyonu, tungsten karbür gibi alaşımların veya bazı ilaçların sentezlenmesi, ZnS ya da TiO₂ gibi nano-boyutlu katalizörlerin üretimi, özel bazı organik maddelerin sentezi gibi küçük ölçekli ve pahalı teknolojilerin kullanıldığı süreçlerin verimliliğini artırmak üzere uzun yıllardan beri uygulanmaktadır.

Mekanokimyada ilk model Thissen tarafından Magma-Plazma Modeli olarak ortaya konmuştur. Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilen bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların yayılmasıyla karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır. Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000 °C’nin üzerine çıkabilmektedir.

Thissen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekanik olarak aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur [3,4].



Şekil 3.1. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli [5].

Mekanokimya terimi; Ostwald tarafından 1887 yılında öne sürüldüğü mekanokimyanın, termokimya ve elektrokimya gibi kimyanın bir dalı olduğu, mekanik aktivasyon terimi ise 1952 yılında Smekal tarafından; değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses olarak tanımlanmış olduğu literatürde bahsedilmektedir[5].

Böylece, aşırı şartlar altında öğütülmüş mineral, elden geçirileceği metalürjik süreç sırasında artık daha aktif olarak davranacak ve bu durum sürecin hızını artıracaktır. Mekanik enerji etkisi altında kalmış minerallerin davranışı üç durumla açıklanmaktadır:

- Yapısal düzensizlik,
- Yapısal rahatlama,
- Yapısal hareketlilik.

Gerçek koşullar altında, bir mineralin reaktifliğini bu üç etkenin hepsi de kendiliğinden etkilemektedir[4].

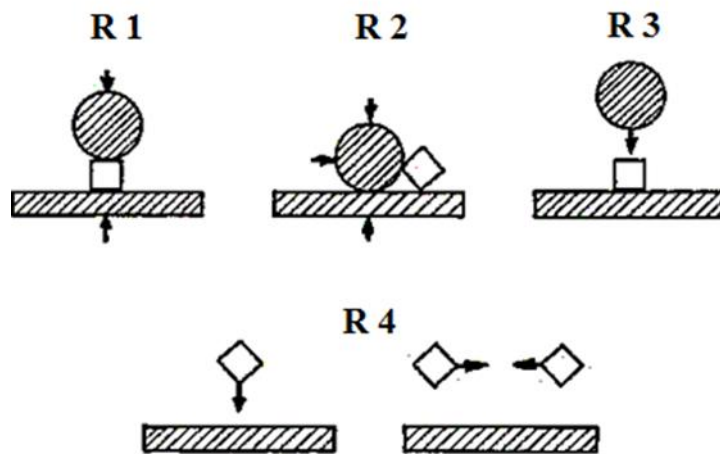
Juhasz ise, mekanik aktivasyon sırasında gerçekleşen değişimlerin kaynağının, birincil ve ikincil olarak iki kısma ayrılması gerektiğinden bahsetmiş, birincil süreçlerin (iç ve yüzey enerjisinin artması, yüzey alanının artması, mineralin kohezyon enerjisinin azalması gibi) genellikle mineralin reaktifliğini artırdığını, ikincil süreçlerin (aglomerasyon, yüze soğurum

yeniden kristallenme gibi) ise aktivasyon öğütmesi sırasında kendiliğinden oluştuğunu, hatta öğütme tamamlandıktan sonra bile ortaya çıkabileceğini belirtmiştir.

Mekanik aktivasyon, kavurma ya da liçing gibi temel bir metalürjik süreç öncesinde mineralin bu süreçlerdeki durum değişimleri sırasındaki reaktifliğini artırmak amacıyla uygulanan bir ön-işlem olup mekanik enerjinin yoğun biçimde aktarılabilirdiği yüksek enerjili öğütme değirmenlerinde gerçekleştirilmektedir. Mekanik aktivasyon sırasında mineralin kristal yapısı bozulur ve daha reaktif türler oluşur.

Mekanik aktivasyonun mineral üzerindeki birincil etkisi ufalanmadır. Mekanik aktivasyon sırasında, öğütmeyle mineralin tane boyu küçülürken, mekanik enerji yoğunluğuna bağlı olarak kristal yapısında dislokasyonlar oluşur. Böylece, daha önce hiçbir etkiye maruz kalmamış taze, temiz yüzeyler ve bunun sonucunda yarı-kararlı türler oluşur. Cevherler üzerine uygulandığında aşırı ince öğütmenin üç farklı mekanizmasından bahsetmek mümkündür. Bunlar, (1) Serbestleşme etkisi (2) Taneler üzerinde oluşacak olan pasifleştirici film tabakasının uzaklaştırılması ve (3) Mekanik aktivasyon[4-7].

Mekanik aktivasyon işlemi için çeşitli değirmenler kullanılır. Değirmenlerde gerçekleştirilen aktivasyon işleminde temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışmadır. Bunlar Şekil 3.2.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-Sıkıştırma, R2-Kesme, R3-Çarpma, R4-Çarpışma[4].

3.1. Öğütme Süreçlerini Etkileyen Faktörler

Mekanik aktivasyon amacıyla farklı ve değişik çalışma rejimlerine sahip yoğun- enerji aktarmalı değirmenler kullanılmaktadır. Ayrıca, öğütme süreçlerini etkileyen faktörler ve değirmenlerdeki çalışma değişkenlerinden başlıcaları aşağıda sıralanmaktadır:

- Öğütücü türü,
- Öğütme ortamı çeşidi (bilye, çubuk ya da diğer şekiller),
- Öğütme ortamı malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, alumina, porselen vb),
- Öğütme atmosferi (hava, inert gaz, indirgeyici gaz, vb),
- Öğütme biçimi (yaş, kuru),
- Bilye/mineral ağırlık oranı,
- Bilye/mineral boy oranı,
- Öğütme sıcaklığı,
- Öğütücü hızı,
- Öğütme süresi.

Mekaniksel öğütme işlemi sırasında ortaya çıkan en önemli problemlerden biri, alaşımı oluşturacak elementel tozların, işlem sırasında hazneye (hücreye) veya bilyelere yapışmasıdır. Bu problem nedeniyle, öğütme işlemi sona erdikten sonra kullanıma (incelemeye) hazır durumdaki elementel tozların miktarı önemli ölçüde azalmakla ve hatta bazı durumlarda hiç kalmamaktadır. Bu problem, işlem sırasında hazneye elementel tozlarla birlikte “işlem kontrol elemanı” olarak da adlandırılan bazı kimyasalların eklenmesi ile kısmen de olsa çözülmüştür.

İşlem kontrol elemanları, öğütme işlemi esnasında toz parçacıkların yüzeyine tutunarak parçacıkla arasındaki soğuk kaynamayı en aza indirir ve tozların bir araya gelerek topaklaşmasını önlerler. Metal parçacıkların yüzeyinde emilen bu kimyasallar katı malzemenin yüzey gerilimini düşürerek kaynaklanmayı önler[8-10].

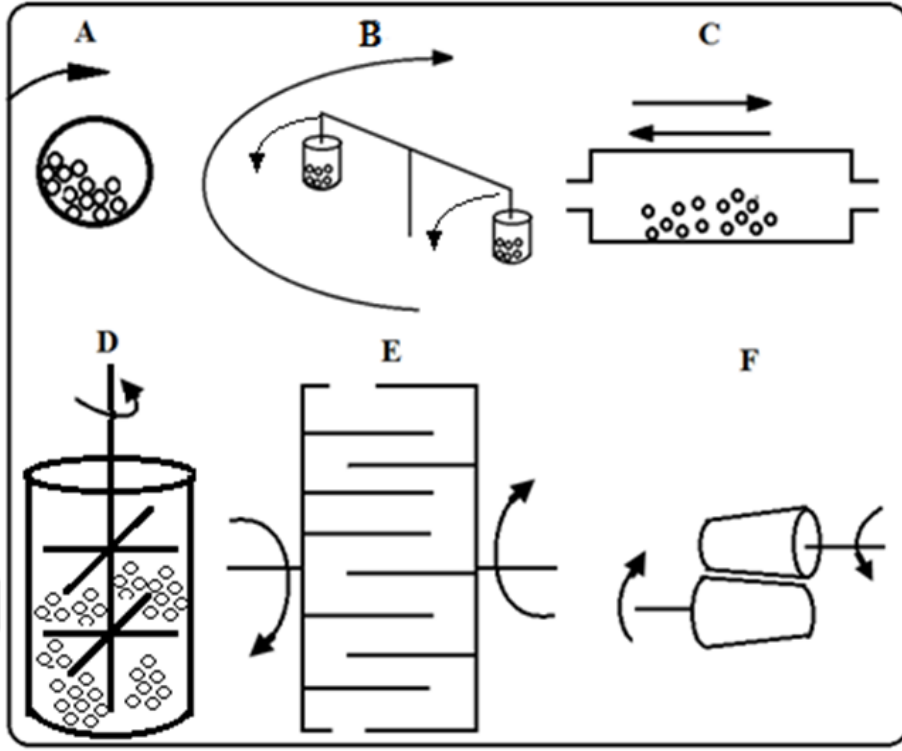
İşlem kontrol elemanlarının en önemlileri; stearik asit, hekzan, metanol ve etanoldür. Bu kimyasal bileşiklerin çoğu öğütme işlemi esnasında çözünerek kullanılan toz ile etkileşir ve bileşik oluşturur. Bu maddeler, toz parçacıkları içine karbon ve oksijen olarak girerek alaşım içerisinde homojen dağılmış olan karbür ve oksitleri meydana getirirler. Bu kimyasal bileşikler alaşım sistemi için çok zararlı değildir. Üstelik bu elemanlar, malzemenin mukavemetini arttırarak yüksek sertliğin oluşmasına yardımcı olabilirler.

3.1.1. Öğütücü Tipi

Mekaniksel öğütme işlemi için çok sayıda değişik öğütücü tipleri vardır. Bu öğütücülerin kapasiteleri, öğütme hızları ve işlem kontrol kabiliyetleri; numunenin safsızlığını en aza indirme ölçüsü ve öğütme sıcaklığıyla değişen farklılıkları vardır. Metal türüne, miktarına ve istenen en son bileşimine bağlı olarak uygun bir öğütücü seçilebilir[4].

Öğütücü olarak tasarlanan yoğun-enerji aktarmalı değirmenlerin mekanokimyasal süreçlerin uygulanmasında kullanılmasıyla, minerallerin mekanik aktivasyonu artık daha fazla incelenmeye başlanmıştır. Yoğun-enerji aktarmalı bir değirmende mekanik aktivasyon katıda bir stres bölgesi oluşturur. Stres gevşemesi: (1) Isı boşalması, (2) taneciklerin kırılma çatlaklarının bir sonucu olarak yüzey alanında artış, (3) çeşitli yapısal kusurlar ve (4) katıda kimyasal tepkimenin tetiklenmesi şeklinde kendini gösterir. Tüm gevşeme yolları, öğütülmekte olan mineralin reaktifliğinde değişime yol açar.

Mekanik aktivasyon işlemi için kullanılan değirmenler; (1) Vibrokinetik enerji değirmeni, (2) Gezegenel hareketli değirmenler, (3) Santrifüj değirmenler, (4) Eksantrik titreşimli değirmenler, (5) Karıştırma bilyeli değirmenler ve (6) Jet değirmenlerdir[7]. Bu değirmenlerden endüstriyel olarak kullanılanları Şekil 3.3’de yer almaktadır.



Şekil 3.3. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyeli değirmen, B-Gezegensel değirmen, C-Titreşimli değirmen, D-Karıştırmalı bilyeli değirmen (atritör), E-Mil değirmeni ve F-Haddeli değirmen [4].

3.1.2. Öğütme Haznesi

Mekaniksel öğütme işleminde kullanılacak olan haznenin yapıldığı malzeme önemlidir. Çünkü öğütücü bilyelerin haznenin iç duvarlarına çarpmasıyla buradan kopan malzeme metal tozun içerisine karışabilir. Bu da tozun safsızlığını değiştirir ve üretilecek alaşımın kimyasal bileşimini değiştirebilir. Öğütme haznesi malzemesi için genellikle sertleştirilmiş çelik, sertleştirilmiş krom çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, akik ve korundum kullanılmaktadır[4].

3.1.3. Öğütücü Malzeme

En çok kullanılan öğütücü bilyelerin yapı malzemesi; sertleştirilmiş çelik, sertleştirilmiş krom çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, akik ve korundumdur. Bilyelerin yoğunluğu, tozların üzerinde yeterli çarpma gücü oluşturabilmesi için yeterince yüksek olmalıdır. Metal parçacıkların fazla kirlenmesini önlemek amacıyla öğütme haznesi ile öğütme elemanının (bilye) aynı malzemelerden yapılmış olması gerekir. Öğütme elemanının boyutunun da

öğütme verimi üzerinde etkisi vardır. Genellikle öğütme elemanının boyutunun büyük ve yoğunluğunun yüksek olması istenir. Çünkü bilyelerin artan ağırlığı parçacıklara daha fazla vurma enerjisi aktarır. Fakat aşırı büyük bilyeler partikül boyutunun küçülmesini engelleyebilir. Bilyelerin seçiminde ve kullanımında, yüzey kaplama, farklı boyutlarda bilyeler kullanma gibi çok farklı yollar izlenir[4].

3.1.4. Öğütme Hızı

Mekaniksel öğütme işleminde öğütücü hazneler ne kadar hızlı hareket ederse, metal parçacıklara aktarılan enerji o kadar fazla olur. Ancak, öğütücünün tipine bağlı olarak uygulanabilecek maksimum hız için belirli sınırlamalar vardır. Örneğin, geleneksel bilyeli öğütücülerde artan dönme hızına bağlı olarak bilyelerin hareket hızları da artacaktır. Kritik bir hız değerinin üzerinde, bilyeler haznenin iç duvarlarında hareket ederler. Böylece, bilyeler haznenin tabanına düşmezler [3]. Dolayısıyla hız, bu kritik değerin hemen altında olmalıdır ki bilyeler, maksimum yükseklikten düşerek maksimum çarpışma enerjisini oluşturabilsinler. Maksimum hız değeri için bir diğer sınırlama da, yüksek hızlarda haznenin sıcaklığı yüksek değerlere ulaşabilir. Bazı durumlarda, örneğin metal tozlardaki homojenleştirmeyi arttırması ve aktivasyon işlemini hızlandırması açısından bir avantaj olabilir. Fakat bazı durumlarda da sıcaklıktaki bu artış, dönüşüm işlemini hızlandırır ve aşırı doymuş katı çözeltilerin veya öğütme sırasında oluşan yarı-kararlı fazların ayrışmasına neden olabilir [3]. Ayrıca meydana gelen yüksek sıcaklık, tozları kirletebilir ve öğütücü hazne yüzeyine yapışmasını sağlayabilir. Farklı öğütücü tiplerinde meydana gelen sıcaklıklar birbirlerinden farklıdır.

3.1.5. Öğütme Süresi

Mekaniksel öğütme işleminde en önemli parametre öğütme süresidir. Metal parçacıklarındaki kırılma ve kaynaklaşma kararlı hale gelene kadar öğütme süresi çok dikkatli seçilmelidir. Bu doğrultuda, uygun olan öğütme süresi; kullanılan öğütücü tipine, öğütme hızına, bilye-partikül oranına ve öğütme sıcaklığına bağlıdır. Yukarıdaki parametrelerin her bir kombinasyonu için ve her bir partikül sistemine özgü olarak, öğütme süresine karar verilmelidir. Fakat metal parçacıklar istenenden daha uzun sürelerde öğütülürse, bazı istenmeyen faz biçimlerinin oluşacağı ve partiküllerdeki safsızlık seviyesinin artacağı bilinmelidir [6]. Bu yüzden partiküller sadece belirlenen süreler kadar öğütülmelidir.

3.1.6. Bilye-Partikül Oranı

Bilye-partikül oranı, bilye ağırlığının metal partikül ağırlığına olan oranıdır. Bu oran, birçok araştırmacı tarafından 1:1 gibi küçük bir değerden, 220:1 gibi yüksek bir değere kadar kullanılmıştır[7]. Genellikle, SPEX öğütücü gibi küçük kapasiteli bir öğütücüde bilye-partikül oranı 10:1 dir. Fakat öğütme atritör gibi büyük kapasiteli bir öğütücüde yapıldığında 50:1 veya 100:1 gibi yüksek bilye-partikül oranı kullanılabilir.

Bilye-partikül oranı, üretilmek istenen alaşımdaki gerekli fazı elde etmek için gereken süre üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir. Bilye-partikül oranı ne kadar yüksek olursa istenen alaşımı elde etmek için gereken sürede o kadar kısa olur.

Örneğin SPEX öğütücüde Ti-%3Al kompozisyonlu bir amorf faz, bilye-partikül oranı 10:1 olduğunda 7 saat, 50:1 olduğunda 2 saat ve 100:1 olduğunda 1 saat öğütme sonucunda elde edilebilmektedir [7,8,9].

Yüksek bilye-partikül oranında bilyelerin ağırlık oranı artacağından birim zamandaki çarpışmalarının sayısı da artar ve böylece metal partikül parçacıklarına daha fazla enerji aktarılır ve alaşımlama işlemi daha hızlı gerçekleşir[4,5].

3.1.7. Öğütme Haznesinin Doluluk Oranı

Bilyeler tarafından metal parçacıklara etkiyen çarpma kuvvetinin oluşması için hazne içerisinde yeterli bir boşluğa ihtiyaç vardır. Bu yüzden öğütme haznesinin partikül ve bilyelerle doldurulma miktarı önemlidir. Bilye ve partikül miktarı ne kadar azsa üretilen alaşım miktarı da o oranda az olacaktır. Eğer bilye ve partikül miktarı çok fazla ise bu sefer üretim hızı çok yavaşlar. Bilyelerin hazne içerisinde dolaşması için yeterli alan olmayacak ve bu yüzden de tozlara etkiyen çarpma kuvveti düşük olacaktır. Bu nedenle, genelde haznenin %50'si boş bırakılır[4,5].

3.1.8. Öğütme Atmosferi

Mekaniksel öğütme işleminde öğütme süresince kullanılan atmosferin en önemli etkisi, alaşım üretmede kullanılan tozların kirlenmemesi veya oksitlenmemesi üzerinedir. Bu yüzden öğütme haznesinin; ya havası boşaltılarak vakumlu ortamı sağlanmalı ya da hazne argon,

helyum gibi başka maddelerle etkileşmeyen (reaksiyona girmeyen) inert bir gazla kontrol altında tutulmalıdır. Yüksek saflıktaki argon veya helyum, elementel tozların kirlenmesini ve oksitlenmesini engellemek için kullanılan en yaygın atmosfer ortamıdır. Azot atmosferi kullanılarak tozlardaki oksidasyonun önlenmesi ya da en aza indirilebilmesi mümkün olsa da, azda olsa elementel tozları ile reaksiyona girmesi ve tozların yapısını bozmasından dolayı genellikle kullanılmaz.

Öğütme işleminde kullanılacak olan elementel toz kompozisyonunda reaktif malzemeler varsa, öğütme işlemi başlamadan önce atmosfer kontrollü kap (glove-box) içerisinde numuneler hazırlanıp öğütücü haznelere yerleştirilmeli ya da öğütme işlemi tamamen havası boşaltılmış atmosfer kontrollü kaplar içerisinde gerçekleştirilmelidir [4,5].

3.1.9. Öğütme Sıcaklığı

Öğütme sıcaklığı, üretilmek istenen alaşımın mikro yapısını etkileyen diğer önemli bir parametredir. Çünkü sıcaklık değişimi üretilen alaşımda meydana gelen intermetalik, nanoyapı veya amorf fazların oluşumunu etkiler.

Mekaniksel öğütmede metal parçacıkların öğütülmesi esnasında yüksek difüzyon hızıyla beraber ortaya çıkan sıcaklık artışı fazla ise oluşan alaşımın yeniden kristalize olmasına neden olur ve kararlı intermetalik fazlar oluşur. Sıcaklıktaki artış az ise yeniden kristallenme söz konusu olmayacağından amorf veya nanokristal yapıların oluşumu mümkündür. Metal parçacıklarındaki bu sıcaklık artışının başlıca iki sebebi vardır. Bunlardan biri, bilyelerin hareketinden dolayı oluşan kinetik enerji diğeri ise öğütme esnasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlardır. Ayrıca bunlara ek olarak öğütme haznesinin yapıldığı malzemenin de sıcaklık artışına sebep olacağını söylemek mümkündür[4-12]. Bu sorun cihaz belirli bir süre çalıştırılıp belirli bir süre dinlenmeye bırakılarak azaltılabilmektedir.

Katı hal dönüşüm sıcaklığını ve sulu tepkime sıcaklığını düşürmesi, çözünürlük miktarında ve hızında artış sağlaması ve suda çözünürlüğü fazla bileşiklerin hazırlanmasına elverişli olması, mekanik aktivasyonun sağladığı üstünlüklerden bazılarıdır. Minerallerin mekanik aktivasyonu, yapısal düzensizlikler sağlayarak reaksiyon kinetiği üzerinde pozitif etkiler yapmaktadır. Yüksek enerjili öğütme ile sağlanan mekanik aktivasyon, normalde daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kimyasal reaksiyonların oda sıcaklığında bile

gerçekleşmesini sağlayabilmektedir [4,13]. Bu nedenle, mekanik aktivasyonun uygulandığı tesislerde, tepkimelerin artık daha kısa sürelerde gerçekleştiği, daha basit ve daha ucuz fırınlar kullanılmaktadır. Mevcut tesiste yapılan tek değişiklik, reaktör ya da fırından önce bir yoğun enerji aktarmalı değirmen yerleştirilmesinden ibarettir. İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir[13-15].

Mekanik aktivasyon işlemi için kullanılan başlangıç malzeme boyutları için literatürde 1-200 μm ölçülerinde olması gerektiği belirtilmektedir. Bununla birlikte öğütme bilyesinin ölçülerinden küçük olması şartıyla, parçacık toz boyutu çok önemli değildir. Çünkü parçacık toz boyutu zamanla üstel olarak azalacak ve sadece birkaç dakika öğütmeden sonra birkaç mikron boyutuna düşecektir[4,6,9].



4.METALOTERMİK REDÜKSİYON

Metal oksitlerin indirgenmesi, metalotermik redüksiyon ve karbotermik redüksiyon olmak üzere iki ayrı grupta incelenebilir.

Karbotermik redüksiyon metal oksitlerin karbon (C) ve karbon türevleriyle indirgenmesidir. Oluşan reaksiyonları kendi arasında direkt redüksiyon ve indirekt redüksiyon olarak iki ayrı grupta incelemek mümkündür. Direkt indirgenme, metal oksitlerin doğrudan karbon (C) ile indirgenmeleri durumunda oluşan ve (4.1) reaksiyonu ile gösterilen indirgenme biçimidir[16,18].



Karbonun (C) gazlaşmasıyla ortaya çıkan karbon monoksit (CO) ile metal oksitlerin indirgenmesi durumunda (4.2) reaksiyonuyla gösterilen indirekt indirgenme oluşur.



Metalotermik redüksiyon, metal oksitlerin, oksijene afinitesi daha fazla olan başka bir metal kullanılarak indirgenmesi işlemidir. Ellingham diyagramına göre kendisinden daha aşağıda yer alan bir metal tarafından daha üstteki metal oksit indirgenebilir(Şekil 4.3).

Metalotermik redüksiyon, metal oksit ve diğer bir metal arasında meydana gelen bir yer değiştirme reaksiyonudur ve aşağıdaki şekilde ifade edilir;



Bu reaksiyon Me_{II} metalinin oksijene karşı afinitesinin Me_I metalinkinden çok daha büyük olmasından kaynaklanır ki, bunun termodinamik olarak ifadesi

$$\Delta G_R = \Delta G_{\text{Me}_{II}\text{O}} - \Delta G_{\text{Me}_I\text{O}} < 0 \quad (4.4)$$

şeklindedir.

Metalotermik reaksiyonunun termodinamik potansiyeli (ΔG_R) düşük sıcaklıklarda negatif olsa bile reaksiyon hızları düşüktür. Bu nedenle örneğin oda sıcaklığında oluşan reaksiyonlarda birim zamanda açığa çıkan ısı miktarı sistemin sıcaklığını hissedilebilir bir

oranda yükseltebilmek için genellikle yeterli olmamaktadır. Bu nedenle şarjın çok iyi karıştırılması ve reaksiyonun yeterli bir hızda gelişebileceği minimum bir sıcaklığa ısıtılması gereklidir[16,19].

Bir metal, kendi oksidinden daha negatif değerli serbest enerjiye sahip oksit oluşturan bir element tarafından indirgenebilir. Ancak bazı oksitlerle, redüksiyon elementleri arasında, artan sıcaklıkla serbest enerji farkı azaldığından redüksiyon zorlaşmaktadır. Bazı önemli metallerin, artan serbest enerji değerlerine göre sıralanışı şöyledir: CaO, MgO, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiO₂, Cr₂O₃, FeO, MoO₃ vs. gösterilen bu oksitlerin her birinin metalik hali, sağdaki oksidi redükler ve bu redükleme reaksiyonu sonrasında ısı açığa çıkar. Redükleyici olarak Ca metali kullanıldığı zaman işlemin adı kalsiyotermik, Mg kullanıldığında magnezyotermik, Al kullanıldığında aluminotermik, Si kullanıldığında silisyotermik redüksiyon adını alır.

Bir metalotermik reaksiyonda, reaksiyon entalpisi, açığa çıkan ısıнын belirlenerek işlem esnasında metal ve cürufun ergitilmesi ve yoğunluk farkları yardımıyla birbirlerinden iyice ayrılmaları için yeterli sıcaklığın oluşup oluşmadığının belirlenmesinde kullanılan önemli bir göstergedir. Reaksiyon entalpisi reaksiyon ürünlerinin moleküler ağırlıklarının toplamına bölünerek şarj veya ürünün gramı başına üretilecek ısı hesaplanabilmektedir. Eğer bu değer 4500 J/g dan daha büyükse reaksiyon patlayıcılardaki kadar şiddetlidir. 2250 J/g dan daha düşük değerlerde ise açığa çıkan ısı ergitme ve metal-cüruf ayrımı için yeterli olmamaktadır. 2250 ile 4500 J/g arasındaki ısı değerlerinde ise metalotermik reaksiyon kontrollü ve kendiliğinden devam eden bir seyir gösterir.

Eğer ısıveren reaksiyon ile yeterli ısı sağlanamıyor ise şarj bir ön ısıtmaya tabi tutulabilir ve/veya reaksiyona CrO₃, KClO₃, NaClO₃ gibi ısı verici maddeler ilave edilebilir. Diğer bir alternatifte, üretim için elektrik ark fırınlarının kullanılmasıdır.

Başarılı bir aluminotermik proses için, düşük ergime sıcaklığına ve yüksek akışkanlığa sahip bir cüruf geliştirmek gerekir. Bu işlem kireç, flourspar ve kuvarsit gibi cürufılaştırıcılar kullanılarak sağlanabilir. Kireç ilavesinin faydalı etkisi yüksek alüminalı cürufların liküdüs sıcaklığını hızla düşürmesidir. Aşırı cürufılaştırıcı ilavelerinde ise bu inert maddeler termal gereksinimi arttırarak reaksiyonun yavaş ilerlemesine ve cüruf sıcaklığının artmasına neden olurlar.

Alüminotermik redüksiyon yüksek reaksiyon hızı ile karakterize edilir ve alüminotermik redüksiyonun hız kontrolü metal oksit ve alüminyumun değişik tane

boyutlarından etkilenir. Kaba partiküllü alüminyum içeren şarj, ince partiküllülere nazaran daha düşük reaksiyon hızına sahiptir ve yetersiz metal/cüruf ayırımına sebep olur, cüruf ve metalin ergime sıcaklıklarına güçlüklerle ulaşılır. İnce alüminyum taneleri ise kısa bir zaman diliminde yüksek sıcaklık piki verirler. Bundan dolayı kısa bir süre için kalan sıvı yüksek akışkanlık özelliğine sahip bir cüruf oluşumuna neden olurlar. Bu nedenle bir aluminotermik proses için alüminyumun tane boyutu çok önemli bir parametredir.

Alüminotermik redüksiyondan sonra herhangi bir işlem görmeden satılan ferroalaşımlar için alaşımdaki alüminyum içeriği, çelikte istenmeyen bir empürite olduğundan sınırlıdır. Alaşımın Al/metal oranının artması alaşımın yoğunluğunu düşürür ve cürufta kalma olasılığının yükselmesine sebep olur[17-21].

4.1. Bor Oksitin Metalotermik Redüksiyonu

Elementer bor üretiminde kullanılan geleneksel yöntem, metalotermik redüksiyon ile üretilir. Bu yöntemin ilk aşamasında, bor içeren bileşikler (B_2O_3 , H_3BO_3 , HBO_2 , $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7$ vb.) redükleyici bir madde ile yüksek sıcaklık ortamında indirgenerek, yüksek empürite içeren elementer bor oluşturulur. Kullanılan reaksiyon sıcaklığı $300-1200^\circ C$ arasındadır ve bazı prosesler basınç altında gerçekleştirilmektedir. Bu adımdan sonra genel olarak, sıcak asit liçi yapılarak, ürün empüritelerden arındırılır. Ancak, bu yöntem ile üretilmiş elementer bor yüksek safiyette ve kristal yapıda elde edilememektedir. Metalotermik redüksiyon sonucu elde edilen ara ürün %85-95 bor içerir ve amorf yapıdadır.

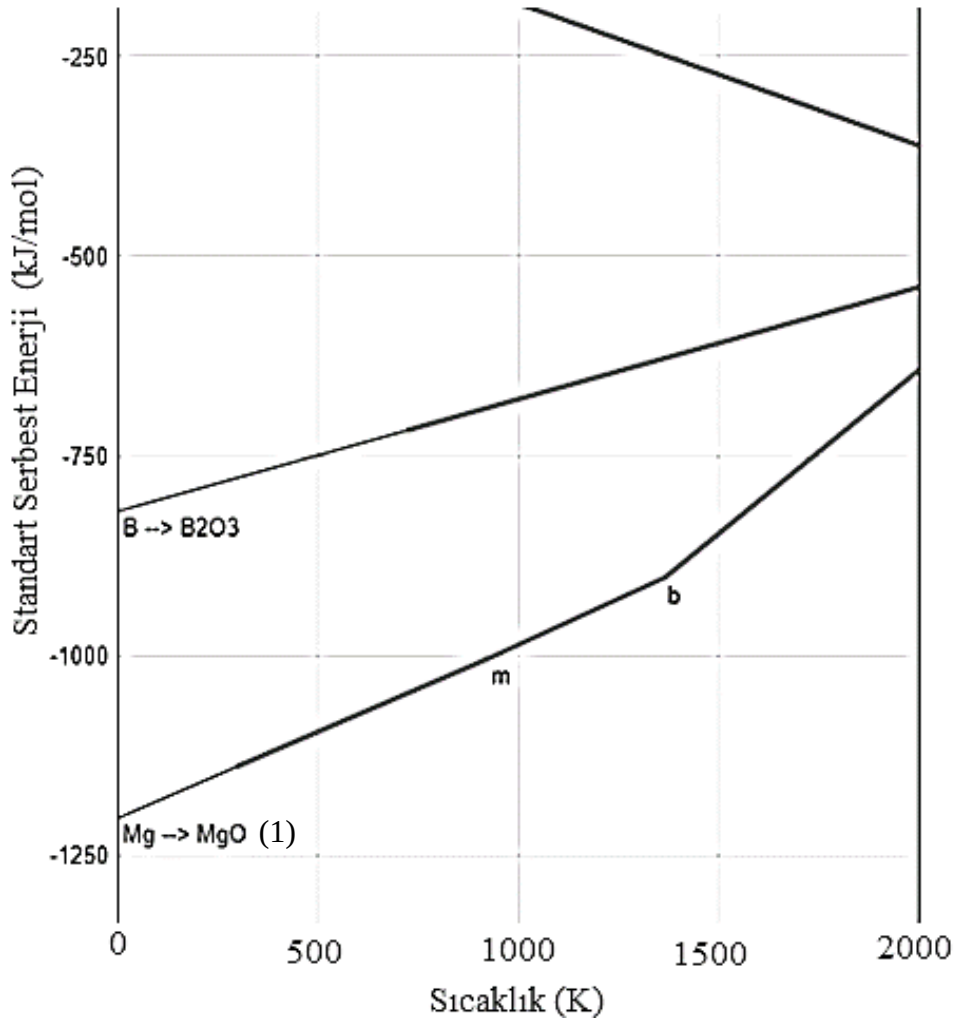
Metalotermik redüksiyon ile üretimde en fazla tercih edilen redükleyici eleman magnezyum olmuş ve bu yöntem “magnezotermik redüksiyon” olarak anılmıştır. Bor ve magnezyumun oksit oluşturma eğilimleri incelendiğinde (Şekil 4.1) magnezyumun oksit oluşturma eğiliminin daha fazla olduğu görülmektedir. Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı durumda Ellingham diyagramına göre (1) numaralı redüksiyon reaksiyonu gerçekleşir.



Magnezotermik redüksiyon ile üretime bir örnek Kroll ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada mevcuttur. Bu çalışmada, B_2O_3 'ün Mg tozu ile indirgenmesi çelik haznenin içinde ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün sıcak asit liçi ile empüriteleri giderilmiş ve ürün, Mg'un çözünebilir hale getirilmesi için $300 - 1000^\circ C$ arasında KF, HF, BF_3 , KHF_2 ve

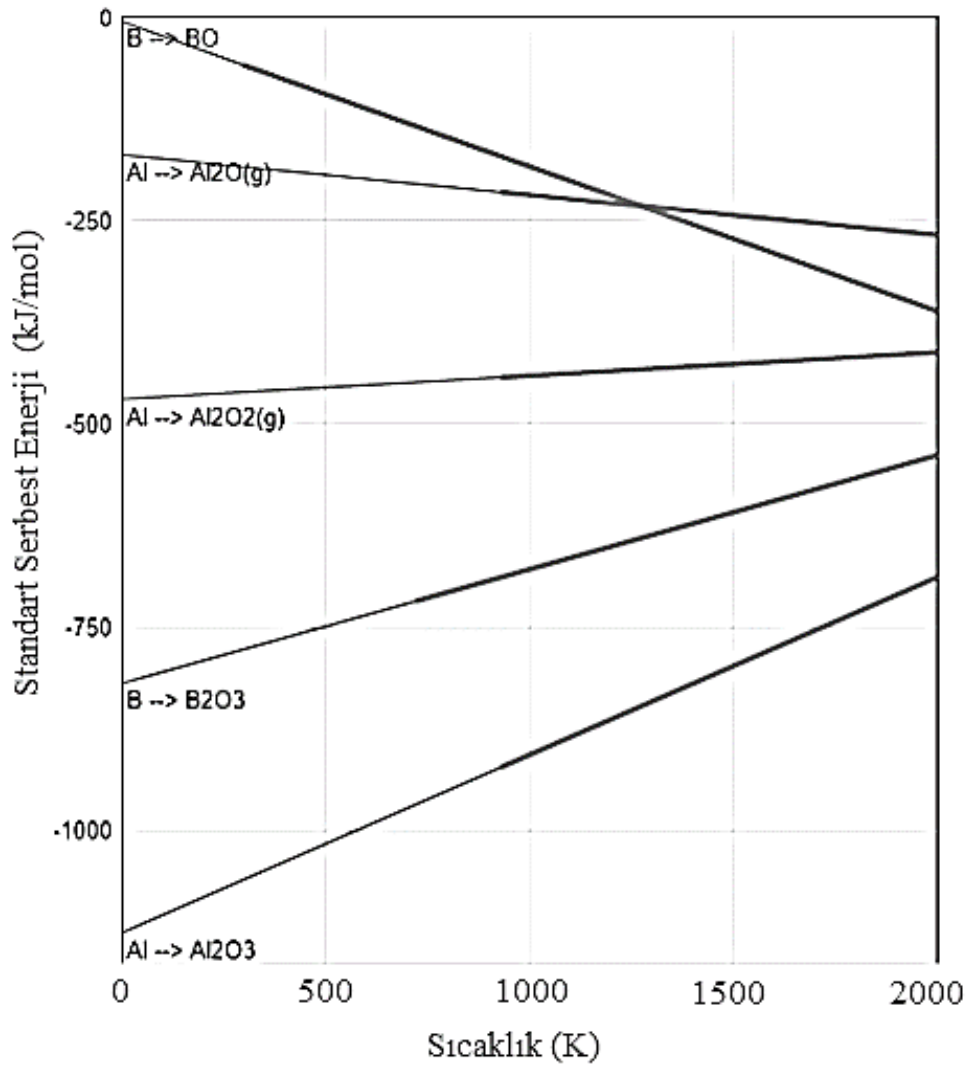
KBF₄ reaktiflerinin varlığında ısıtılmıştır. Üründen çözünebilir Mg'un uzaklaştırılması için sıcak asit liçi uygulaması yapılmıştır ve %91 saflıkta elementer bor elde edilmiştir.

Elementer borun; B₂O₃'ün alkali metaller, toprak alkali metaller ya da Ti, Zr, Hf ve Al metalleri ile yüksek sıcaklıkta indirgenmesiyle gerçekleştirilen üretim çalışmaları da mevcuttur. Bu elementlerin ısıtma işlemlerinden sonra HCl liçi uygulanarak ürün empüritelerinden arındırılmaktadır. Empüriteyi gidermek için kullanılan bir diğer yöntem de, 650-900°C sıcaklıkları arasında ürünün içinden klor gazının geçirilmesidir. Böylece metal empüriteler, metal klorür olarak uzaklaştırılabilmektedir. Bu yöntemle de yüksek safiyetle elementer bor üretmek mümkün olmaktadır[22-33,36].

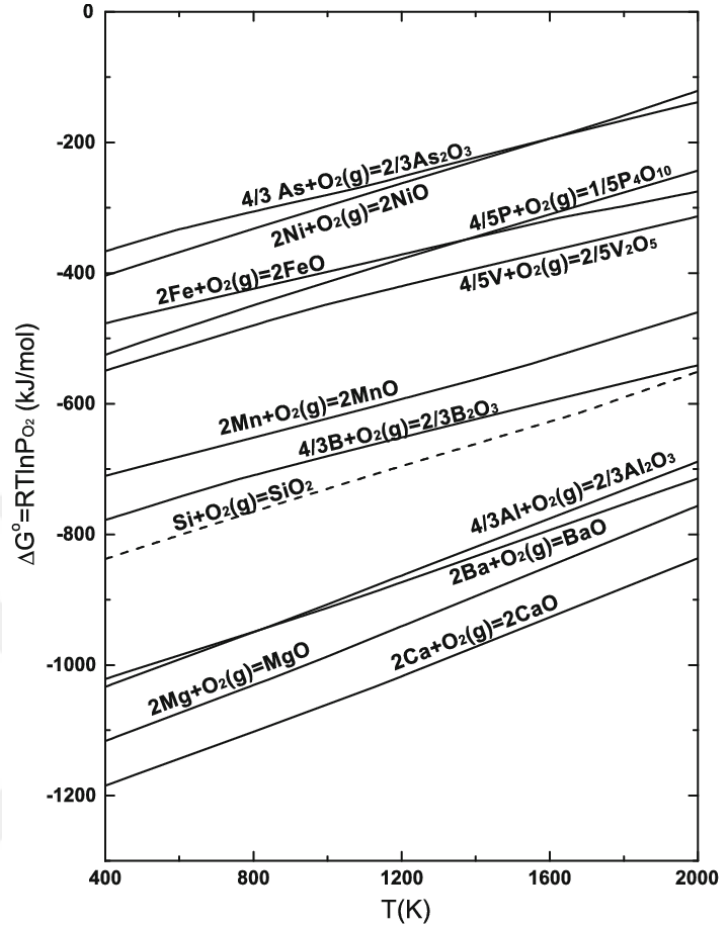


Şekil 4.1. Bor ve magnezyum oksitlerin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji dönüşümleri[34].

Bor içeren bileşiğin redükleyici bir ajan yardımıyla 300-1200°C sıcaklıkları arasında redüklenmesi prensibine dayanan metalotermik redüksiyon ile elementer bor üretim yönteminde ulaşılan safiyet sınırı en fazla %98'i bulmaktadır. Bu da, bu yöntem ile yüksek safiyette kristal yapıda bor tozlarının üretilmediği anlamına gelmektedir. Dolayısıyla bu proses ile üretilen bor tozlarının yüksek safiyet gerektiren alanlarda (elektronik yapı elemanları, atom reaktörlerindeki kontrol sistemleri vb. uygulamalarında) kullanımı mümkün olamamaktadır. Ancak %95-97 safiyetindeki amorf bor, çeşitli bor ürünlerinin (metal borür, bor nitrür, bor karbür vb.) eldesinde başlangıç hammaddesi olarak kullanılmaktadır[33,35].



Şekil 4.2. Bor ve alüminyum oksitlerin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji dönüşümleri[34].



Şekil 4.3. Bor ve farklı elementlerin oksitlerinin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji dönüşümleri[35].

4.2.Mekanokimyasal Yöntem ve Metalotermik Redüksiyon ile Bor Üretimi

Mekanokimyasal yöntemde hammadde, bir değirmen ya da öğütücü yardımıyla, bilye varlığında mekanik bir etki sonucunda istenilen içerik, mikro yapı ve tane boyutuna getirilir. Öğütme sırasında kimyasal ya da redüklenme reaksiyonları ile istenen ürün elde edilir. Sonra, elde edilen ürün liç işlemleri ile saflaştırılır. Bu süreçte, mekanik işlem sonucu oluşan istenmeyen yan ürünlerin asit liçi ile uzaklaştırılması sağlanır. Öğütme sonucunda elde edilen tozun yapısını etkileyen parametreler şunlardır: Değirmen tipi, öğütme için gerekli donanımlar, ortam atmosferi, öğütme süresi, öğütme hızı, bilye/toz ağırlık oranı ve proses kontrol ajanı. Bu yöntemde Spex, Gezegen Tipi ya da Atritör Değirmen kullanılır. Öğütülen tozları saflaştırmak ve yan ürünleri çözeltiye alabilmek için, liç işlemi uygulanır. Liç işlemini etkileyen faktörler ise şunlardır: Asit çeşidi, liç süresi, liç sıcaklığı, liç

konsantrasyonu ve katı-sıvı oranı. Bu yöntem, istenilen mikro yapı ve tane boyutunda toz elde edilebilmesi için nispeten daha avantajlı konumdadır[4,22-33].



5.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Elementer bor üretimi uzun bir süreden beri birçok bilim insanı tarafından farklı yöntemler kullanılarak çalışılmıştır. Bu çalışmaların tamamı en ekonomik teknikle %96'nın üzerinde bor elde etmeye yöneliktir.

Yapılmış çalışmalarda,

- Titanyum filaman üstüne BCl_3 ve H_2 gaz karışımları gönderilerek, yüzeyde kristal bor biriktirilmesi ve yüzeyde toplanan borun içindeki titanyumun klorlama yöntemi ile giderilmesi;
- Bir yayın çalışmasında yapmış oldukları yayında (1966), BCl_3 - H_2 gaz karışımı induktif ısıtılan kuvars tüplerin içine yerleştirilmiş grafit tüp içine gönderilmiştir. 1000-1600°C sıcaklık aralığında 12 saat yapılan deneylerde, altlık yüzeyinde kristalin bor toplandığı belirtilmektedir. En uygun bor triklorür akış debisi 0,5 – 0,7 g/dk olarak belirlenmiştir. Ayrıca çöktürülen bor tozlarının safiyetinin, direkt olarak, kullanılan bor triklorür safiyetine bağlı olduğunun altı çizilmektedir[29].
- Bir çalışmada BCl_3 ve H_2 gazlarının kontrollü karıştırılmasıyla elementer bor üretiminin gerçekleştirildiği bildirilmiştir. BCl_3 gazı ve sıvı BCl_3 'ün birlikte bulunduğu BCl_3 gazlaştırma tankından, H_2 gazı geçirilerek, BCl_3 – H_2 gaz karışımı H_2 gazının BCl_3 gazına hacimce oranı 1:6 olacak şekilde bor üretme reaktörüne gönderilmiş, reaktörün içinde, elektriksel olarak ısıtılmış metalik altlık yüzeyinde elementer bor toplandığı belirtilmiştir[27].
- Yapılan bir patent çalışmasında $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'nin hidrokarbon, alkali metal, toprak alkali metal ve metal hidrür gruplarından seçilmiş metal ya da bileşikler ile bir reaktörde redüklenmesi sonucu elementer bor üretimi gerçekleştirilmiştir[37].
- Akışkan yataklı sistemde kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yüksek saflıkta metalik bor üretiminin amaçlandığı bir patent çalışmasında, B_2H_6 gazı ve H_2 gazı içinde $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$; H_2 gazı ile birlikte karıştırılarak reaksiyon fırınının alt kısmından verilmiş; üst kısımdan ise 150-200 mikron tane boyutunda bor partikülleri gönderilmiştir. Gönderilen bor partikülleri bir nevi buhar tutunma yüzeyi

oluştururken, gazın kendi üzerine çökmesini sağlamak suretiyle, gönderilen bor partiküllerinden daha iri ve %99,9995 saflıkta metalik bor üretimine neden oldukları bildirilmektedir[38].

- Hibrit nano yapıları bor üretmeyi hedefleyen bir yayında, kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılmıştır. 1 mikron kalınlığında silisyum (Si) substratlar, kuvars reaksiyon tüpünün içine yerleştirilerek, üzerine B_2H_6 ve argon gaz karışımı gönderilmiş substrat yüzeyinde borun hibrit nano yapıları (tüp, tel ve partikül nano yapılar) sentezlenmiştir[39].
- Mekanokimyasal sentezleme-Metalotermik redüksiyon ve asit liçinin birlikte uygulandığı çalışmalarda, farklı stokiometrik oranlarda karıştırılan bor oksit ve oksijene afinitesi bor elementinden daha fazla olan bir metal karıştırılıp yüksek enerjili bir değirmende mekanik aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Öğütülen numunelerin 900-1100 °C arasındaki sıcaklıklarda redüksiyon işlemi uygulandıktan sonra farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış HCl başta olmak üzere çeşitli asit çözeltilerinde sıcaklık, katı/sıvı oranı, süre vb. değişkenlerin incelenmesi ile elementer bor üretimine çalışılmıştır[40-44].

Mekanokimyasal sentezleme ile elementer bor üretimi ile ilgili ulaşılabilir literatürdeki yayın sayısı oldukça azdır. Bu tez kapsamında Mekanokimyasal sentezleme-Metalotermik redüksiyon ve asit liçinin birlikte incelenmesi planlanmıştır. Metalotermik redüksiyon için alüminyumun kullanıldığı deneylerde çözündürme işlemleri hidrotermal cihazda ve basınç altında gerçekleştirilmiştir.

6.DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

6.1.Kullanılan Malzemeler

- **Bor Oksit (B_2O_3) tozları**

Kullanılan bor oksit (B_2O_3) tozu; %98min saflıkta (SO_4 :500 ppm max, Cl:10 ppm max, Fe:15ppm max) ve +315 μ m(%75min) tane boyutunda(granüle halinde) olup Eti Maden İşletmeleri'nden temin edilmiştir.

- **Alüminyum metal tozları**

Kullanılan alüminyum tozu; %99,5 saflıkta ve -150+45 μ m tane boyutunda olup satın alma yoluyla temin edilmiştir.

- **Magnezyum metal tozları**

Kullanılan magnezyum tozu; %99.95 saflıkta ve 100 μ m tane boyutunda olup satın alma yoluyla temin edilmiştir.

- **Etil alkol(C_2H_6O)**

%96 saflıkta ve 64-17-5 cas numaralı etil alkol satın alma yoluyla temin edilmiştir.

- **Hidroklorik asit(HCl)**

Merck marka %37 saflıkta ve 1.00317.2500 cas numaralı hidroklorik asit kullanılmıştır.

- **Sodyum hidroksit(NaOH)**

Merck marka %99 saflıkta ve 1.06462.1000 cas numaralı sodyum hidroksit kullanılmıştır.

- **Bilyeler**

Mekanik aktivasyon için kullanılan Speks değirmen deneylerinde 0010-02, 4,7625mm çapında, 440C SS paslanmaz çelik bilyeler kullanılmıştır.

- **Speks haznesi**

Mekanokimyasal sentezleme işleminin gerçekleştirildiği speks haznesi, Şekil 6.1'de gösterilen, tungsten karbürden özel olarak imal edilen 56 mm derinliğinde, 48 mm iç çapında ve 7 mm et kalınlığında olan bir haznedir. Gerektiğinde gazlı ortam sağlamak için alt kısmına vana yaptırılmıştır.



Şekil 6.1. Speks haznesi

- Speks değirmen

Mekanik aktivasyon işlemi için Şekil 6.2'de gösterilen MTI Corporation SFM-3 Desk-Top High Speed Vibrating Ball Miller markalı, yüksek enerjili bilyeli değirmen olan speks değirmeni kullanılmıştır.



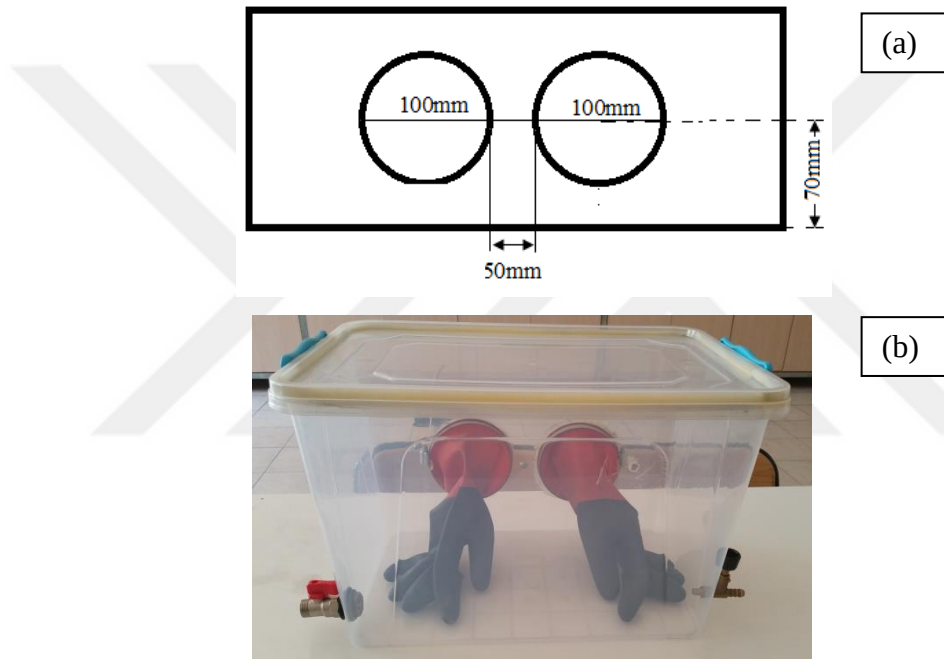
Şekil 6. 2. Speks değirmen

- Atmosfer koşullarından izole edilmiş kutu (Glove-box)

Speks değirmeni işleminden sonra speks haznesi, Şekil 6.3'de gösterilen glove box içerisinde, azot gazı atmosferinde alkole alınmıştır.

Glove box; 400 mm uzunluğunda, 270 mm genişliğinde, 280 mm derinliğinde ve 30 litre hacminde bir plastik saklama kabından özel olarak tasarlanmıştır. Plastik kabın bir yüzüne, kabın tabanının 70 mm yukarısında, aralarındaki mesafe 50 mm olacak şekilde, 100mm çapında iki adet delik açılmıştır (Şekil 6.3). 100 mm çaplı PVC borudan 30mm eninde iki parça kesilerek bu deliklere yerleştirilmiştir. Daha sonra hava sızdırmazlığını sağlamak için PVC boru ve plastik kabın temas yerlerinin hem iç hem de dış kısmı silikonla kaplanmıştır. Silikon kuruduktan sonra kutunun iç tarafında bir çift eldiven PVC borulara takılmış ve eldivenler kelepçeler yardımıyla sabitlenmiştir.

Plastik kutuya gaz girişini sağlamak için bir adet gaz vanası takılmış ve gaz çıkışını sağlamak için 15mm iç çapında bir su vanası takılmıştır. Vanaların hem iç tarafına hem de dış tarafına plastik contalar takılmıştır. Kutunun kapak kısmına tek tarafı yapışkanlı kapı bandı yapıştırılmıştır. Kutu içinde yapılan işlemlerin tamamı azot gazı atmosferinde yapılmıştır. İşlem öncesi, öğütmenin yapıldığı tungsten karbür hazne, kutu içerisine alınmış, kutunun ağzı kapatıldıktan sonra 5 dakika süreyle azot gazı ile süpürme işlemi gerçekleştirilmiş ve daha sonra tungsten karbür hazne açılarak hazne içerisindeki tozlar, içerisinde 25 ml alkol bulunan kaplara konularak redüksiyon işlemi için bekletilmişlerdir.



Şekil 6.3. Glove box

- ***Metalotermik redüksiyon fırını***

Metalotermik redüksiyon işlemi, 1600 °C'ye çıkabilen, zaman ve sıcaklık olarak 30 farklı adımlı programlanabilen 8 litrelik Nevola 160/7 markalı, Şekil 6.4'de gösterilen kül fırınında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4. Nevola Reis 160/7 kül fırını

- Kullanılan potalar

Metalotermik redüksiyon işlemi için 78 mm derinliğinde, 35 mm iç çapında ve 12 mm et kalınlığında Şekil 6.5'de gösterilen, 2080 çeliğinden imal edilen pota kullanılmıştır.



Şekil 6.5. Metalotermik redüksiyon potası

- Hidrotermal cihazı

Alüminyumla yapılan metalotermik redüksiyon sonrası gerçekleştirilen liç işlemleri için Fytronix Elektronik Teknolojileri A.Ş. firması tarafından temin edilen Şekil 6.6'da gösterilen Fytronix marka hidrotermal cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz; bir adet sıcaklık ve zaman kontrollü kontrol paneli, bir adet hidrotermal reaktörü ve bir adet manyetik karıştırıcıdan oluşmaktadır.

Hidrotermal reaktörü paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Reaktörün iç kısmı 100 ml'lik bir teflon kabın girebileceği şekilde tasarlanmıştır. Reaktörün kapak kısmında, gaz giriş ve çıkışını sağlamak için, iki adet vana ve bir adet dijital basınç göstergesi bulunmaktadır.

Reaktörün karıştırma işlemi, teflon kap içerisine atılan manyetik balığın, manyetik karıştırıcı tarafından döndürülmesiyle gerçekleştirilmektedir.



Şekil 6.6. Hidrotermal cihazı

Hidrotermal cihazdan alınan çözeltiler Filter-Lab marka 1240 numaralı filtre kâğıtları kullanılarak süzölmüştür.

- Etüv

Tozların içinde olduğu alkolü buharlaştırmak ve liç işleminden sonra elde edilen çözeltilerin süzüldüğü filtre kağıtlarını kurutmak için Şekil 6.7'de gösterilen Elektro-Mag M5040P marka etüv kullanılmıştır.

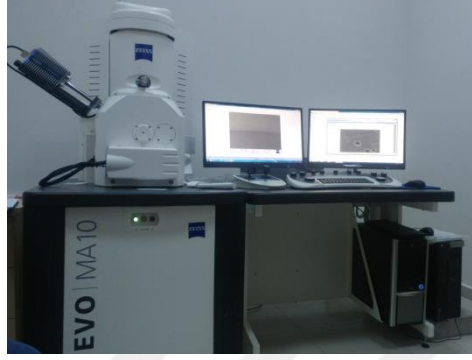


Şekil 6.7. Numunelerin kurutulduğu etüv

6.2.Yapılan Analizler ve Analiz cihazları

- SEM Analizi

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen numunelerin SEM ve EDX analizleri Şekil 6.8’de gösterilen Zeiss EVO MA10 marka SEM cihazında yapılmıştır.



Şekil 6.8. Numunelerin SEM ve EDX analizlerinin yapıldığı Zeiss EVO MA10 marka SEM cihazı.

- XRD Analizleri

Alüminyum tozlarıyla yapılan çalışmalarda, hem mekanik öğütme sonrası hem de liç işlemi sonrası numunelerin şekil 6.9’da görülen Bruker D8 Advance marka X-Işını Difraktometresinde XRD görüntüleri alınmış, ancak magnezyum tozları ile yapılan çalışmalarda XRD görüntülerine bakılamamıştır.



Şekil 6.9. Numunelerin XRD analizlerinin yapıldığı Bruker D8 Advance marka Difraktometresi.

X-Işını

6.3. Magnezyum Tozlarıyla Yapılan Deneyler

Bu tez kapsamında, Mekanik alaşımlama-metalotermik redüksiyon-liç işlemi peş peşe uygulanarak elementer bor üretiminin gerçekleştirilmesine çalışılmıştır.

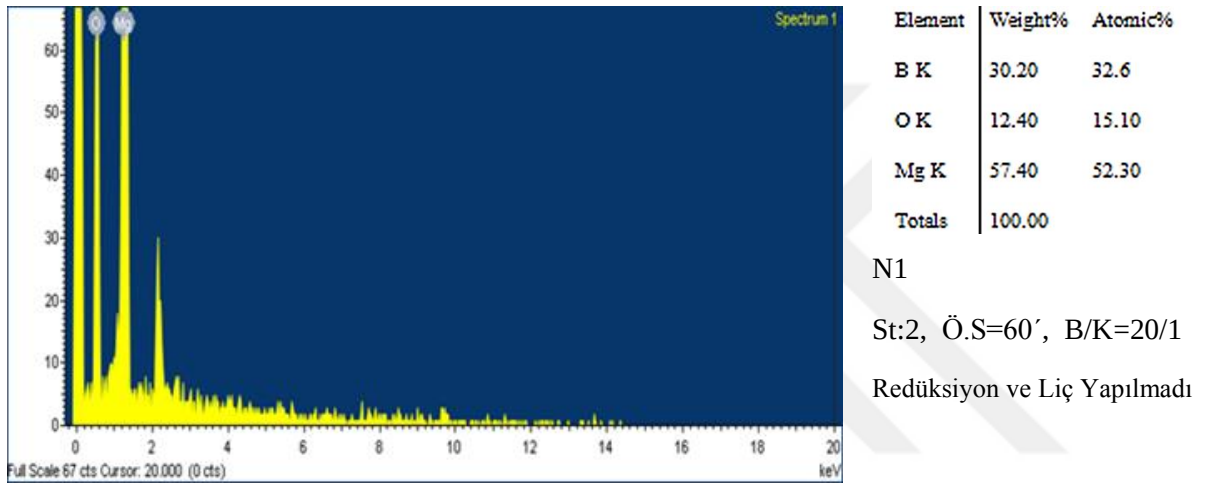
$B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$ reaksiyonuna göre yapılan stokiometrik hesaplamalara uygun bir şekilde magnezyum metal tozları ve B_2O_3 tozları karıştırılarak bir speks değirmen içerisine konuldu. Speks değirmen içerisinde Bilye/cevher oranı 20/1 olarak belirlendi ve 60 dakika öğütme süresi seçildi. Öğütme işleminden sonra malzeme glove box içerisinde, azot gazı atmosferinde açılarak, içinde 25 ml alkol bulunan numune kaplarına alındı. Daha sonra alkolün buharlaştırılması amacıyla belirli bir süre (kekleşme oluncaya kadar) 40 °C' sıcaklıkta inert ortamda bekletildi. Kek haline gelen numune, Şekil 6.5'de görülen özel pota içerisine konularak oda sıcaklığındaki kül fırın içerisine konuldu. Fırın çalıştırılmadan argon gazı ile 5 dakika süresince 6 lt/dak hızında argon gazı fırına beslenerek süpürme işlemi yapıldı. Fırın, 45 dakikada 1000 °C'ye çıkacak ve bu sıcaklıkta 60 dakika bekleyip kendiliğinden soğuyacak şekilde çalıştırıldı. Fırın işleminin başından itibaren fırına 6 lt/dak hızında argon gazı beslenmiştir ve fırın sıcaklığı 500 °C'nin altına düştüğünde argon gazı kapatıldı. Fırın oda sıcaklığına geldiğinde tozların içinde olduğu pota fırından çıkarılıp, potanın kapağı açılarak içindeki tozlar spatül ve temiz bir fırça yardımıyla sıyrılıp liç işlemine tabi tutuldu. Liç işlemi için daha önceden hazırlanmış içinde 6M HCl çözeltisi ve bir adet manyetik balık bulunan beher içerisine katı/sıvı oranı 1/20 olacak şekilde tozlar konuldu. Beher 300°C sıcaklıktaki hotplate üzerine bırakıldı ve 6 saat boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Liç işleminden sonra, çözelti süzme işlemine tabi tutuldu. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı partiküllerin kuruması için 60 °C'de 12 saat boyunca bir etüvde kurutuldu. Kurutulmuş numunelerin (filtre keki), SEM ve EDX analizlerine bakılmıştır. Yapılan işlemler Çizelge 6.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 6.1. Magnezyum metal tozları ile gerçekleştirilen deneyler.

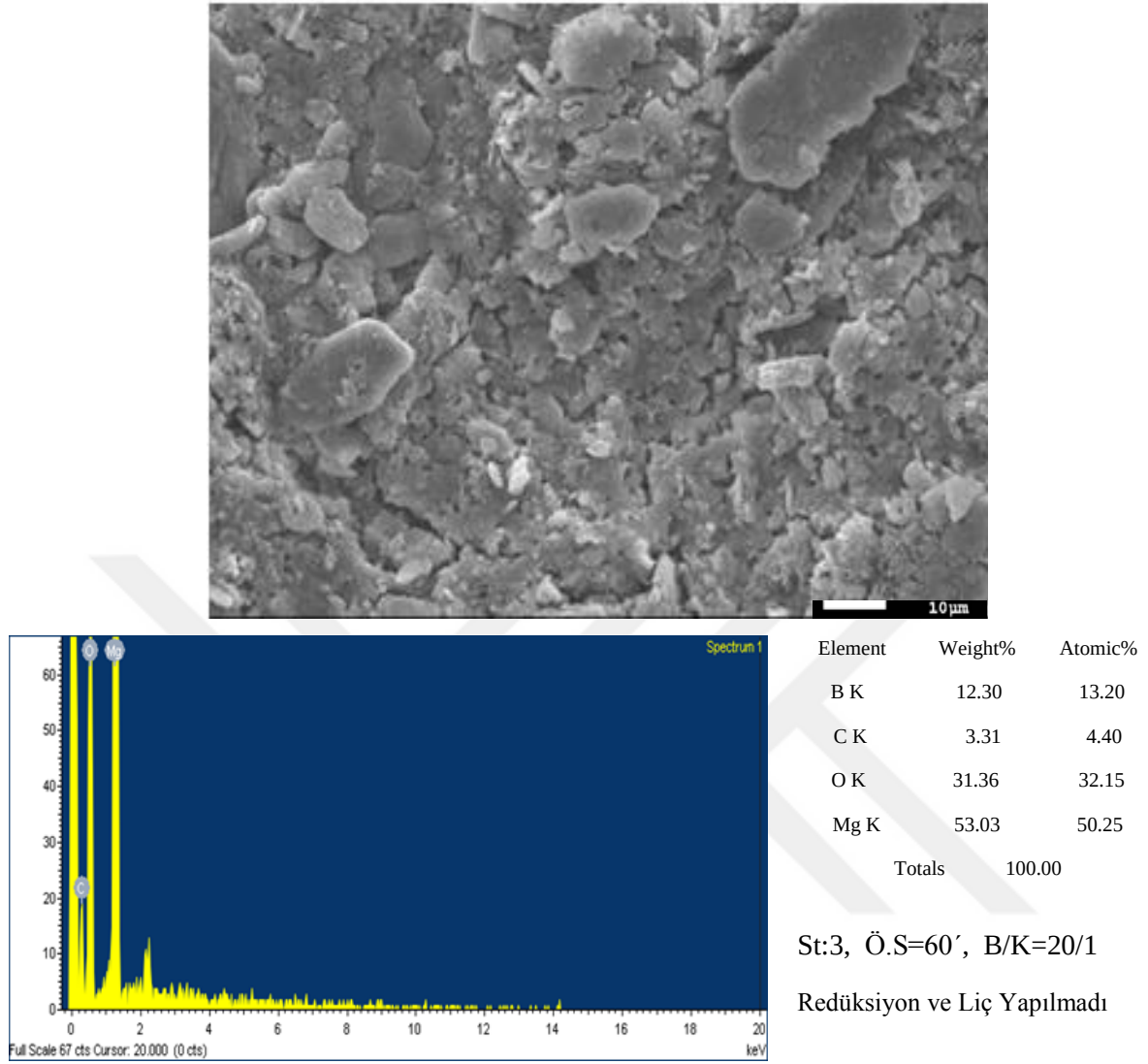
Numune Adı	St.	Ö.S. (Dak.)	B/K	Red.Sıcaklığı (°C)	Red.Süresi (Dak.)	HCl kons. (mol/L)	Liç Süresi (Dak.)	Liç Sıcaklığı (°C)	Basınç (Atm)
N1	2	60	20/1	-	-	-	-	-	-
N2	3	60	20/1	-	-	-	-	-	-
N3	4	60	20/1	-	-	-	-	-	-
N4	4	60	20/1	1000	60	6	360	300	1
N5	6	60	20/1	-	-	-	-	-	-
N6	6	60	20/1	1000	60	6	360	300	1

St: Stokiometrik Oran, Ö.S=Öğütme Süresi, B/K=Bilye/Karışım

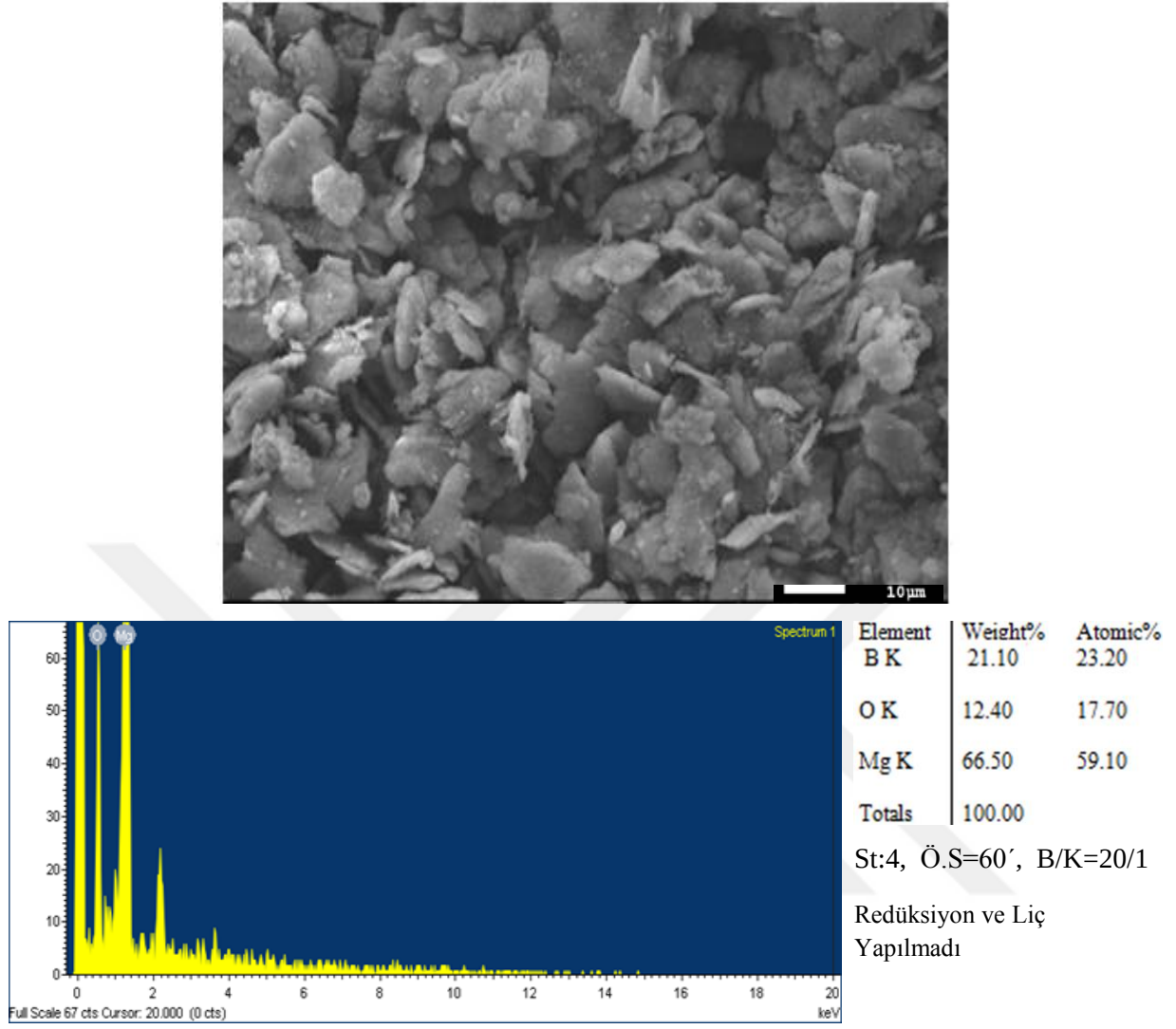
N1, (stokiyometrik oranın 2 katı) N2 (stokiyometrik oranın 3 katı), N3 (stokiyometrik oranın 4 katı) ve N5 (stokiyometrik oranın 6 katı) numaralı numunelerin 60 dakika öğütme işleminden sonra SEM ve EDX görüntülerine bakılmıştır(Şekil 6.10, Şekil 6.11, Şekil 6.12 ve Şekil 6.13). SEM ve EDX analizlerinde öğütme sonrası malzemenin kristal yapısı öğütme nedeniyle bozulmuş ve değirmen haznesi içerisinde gerçekleştirilmiş olan kısmi alaşımlamadan dolayı, metalik magnezyum miktarında kısmen azalma gerçekleşmiştir.



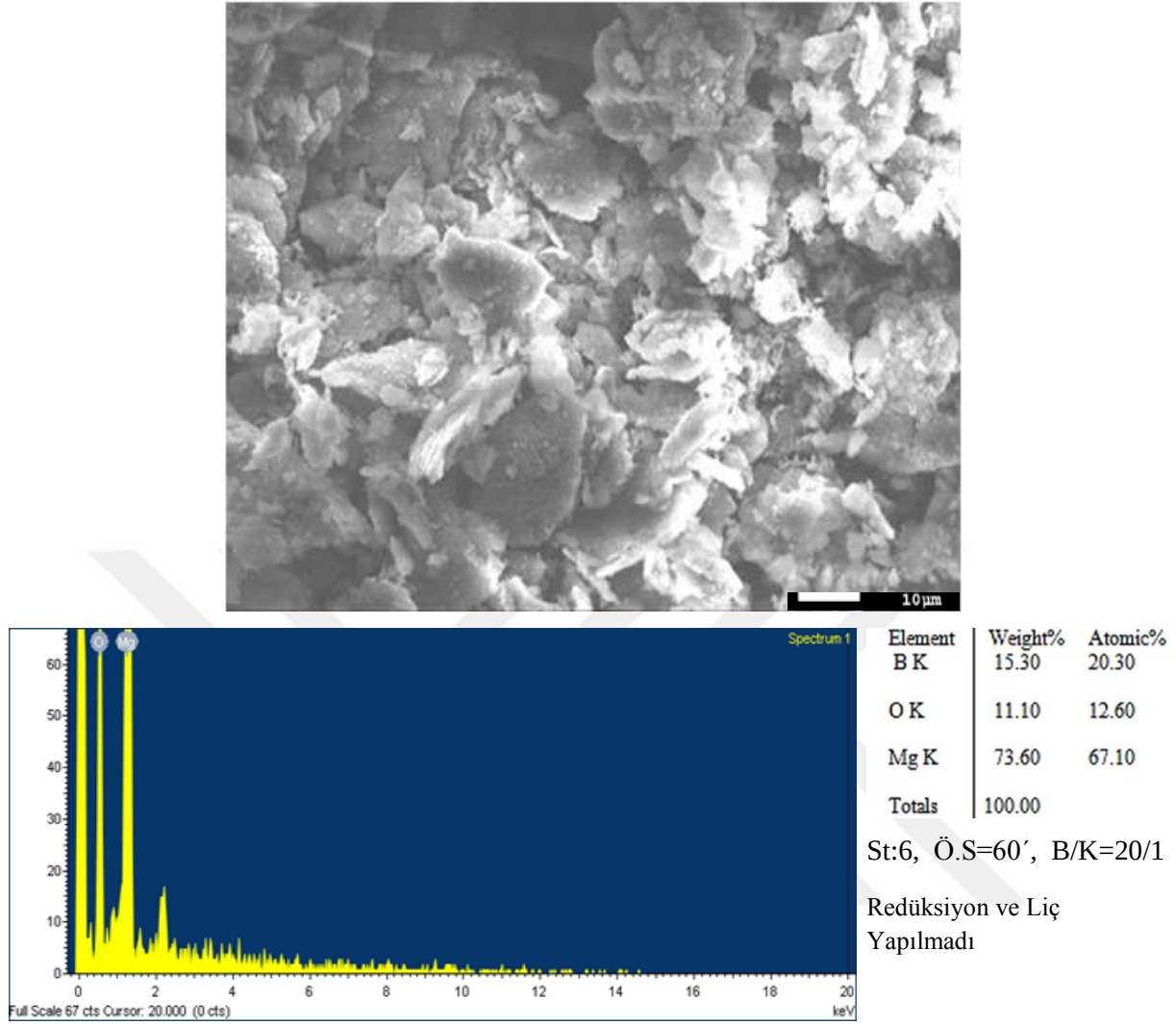
Şekil 6. 10. N1 numaralı numunenin SEM görüntüsü



Şekil 6.11. N2 numaralı numunenin SEM ve EDX görüntüleri

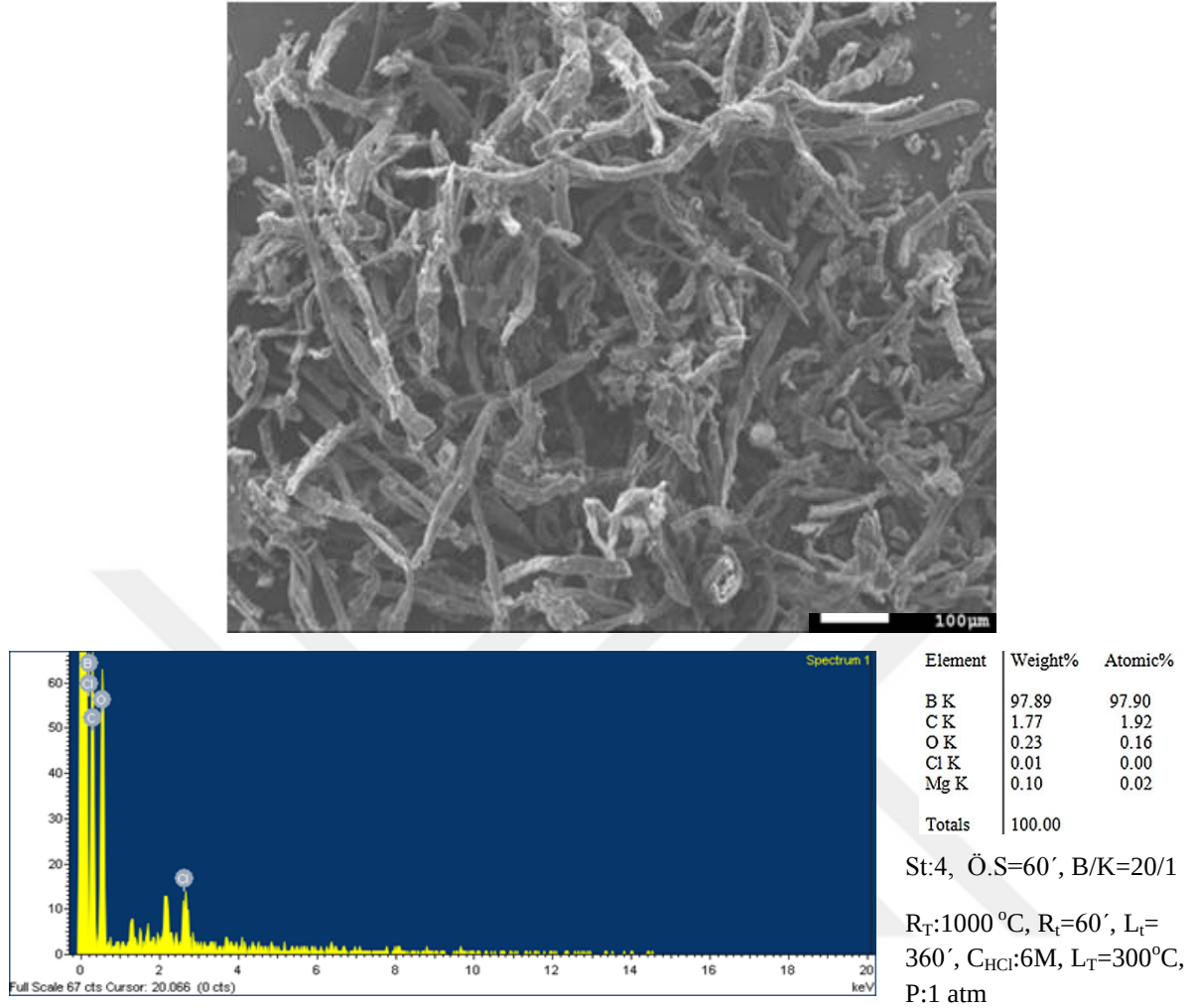


Şekil 6.12. N3 numaralı numunenin SEM ve EDX görüntüleri



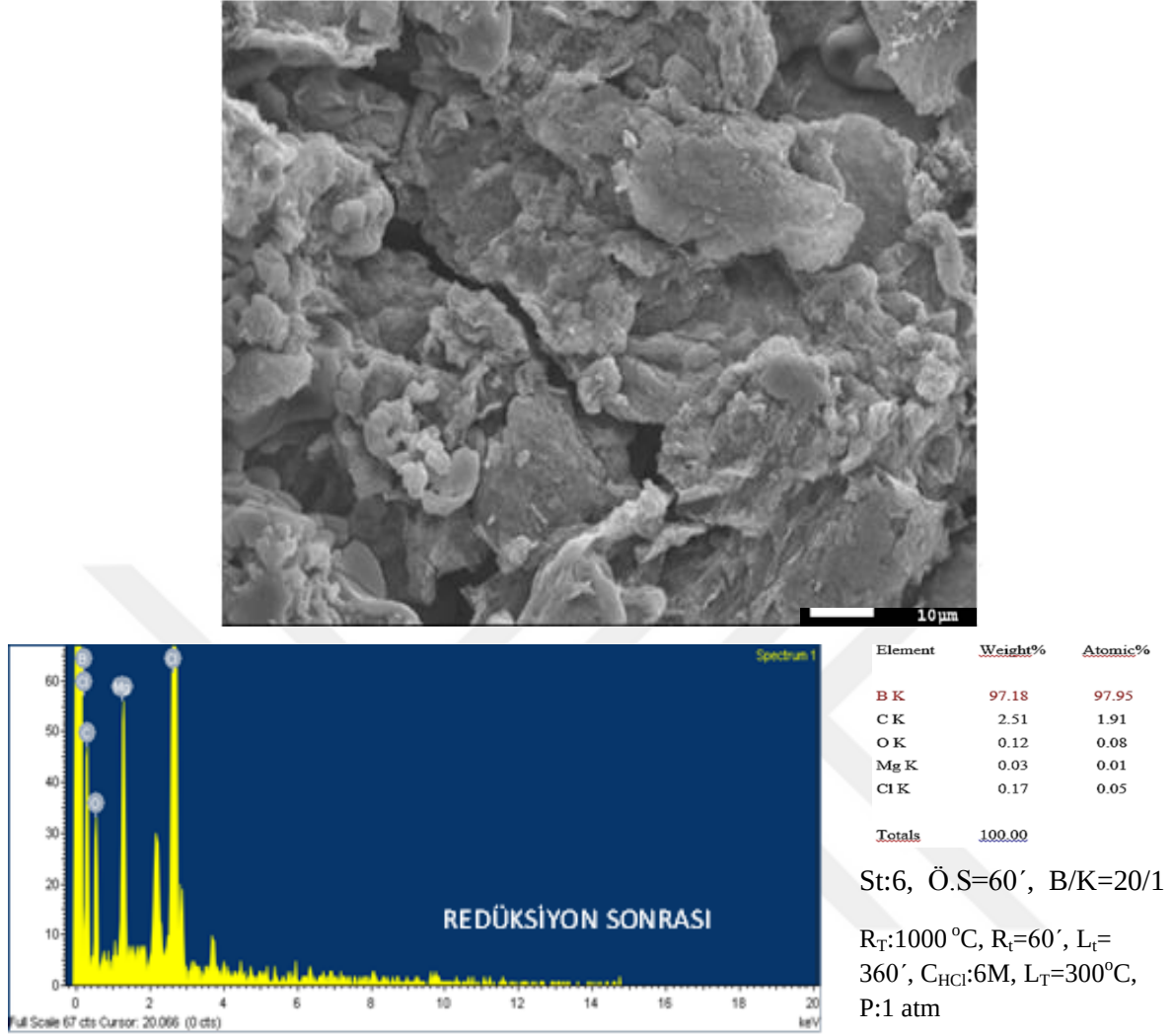
Şekil 6.13. N5 numaralı numunenin SEM ve EDX görüntüleri

N4 ve N6 numaralı numuneler 1000°C’de 60 dakika süreyle yapılan redüksiyon işlemini müteakip, 6M HCl çözeltisinde, 300°C sıcaklıkta 360 dakika süreyle gerçekleştirilen liç işleminden sonra, çözelti süzme işlemine tabi tutuldu. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı partiküllerin (filtre kekinin) EDX analizinde, farklı bölgelerden alınan görüntülerin ortalama % 94-97 oranında elementer bor ihtiva ettiği görülmüştür(Şekil 6.14 ve Şekil 6.15).



Şekil 6.14. N4 numaralı numunenin SEM ve EDX görüntüleri

(R_T :Redüksiyon Sıcaklığı, R_t =Redüksiyon Süresi, L_t = Liç Süresi, C_{HCl} :HCl Konsantrasyonu, L_T =Liç Sıcaklığı, P=Liç işleminin yapıldığı basınç değeri)



Şekil 6.15. N6 numaralı numunenin SEM ve EDX görüntüleri

(R_T:Redüksiyon Sıcaklığı, R_t=Redüksiyon Süresi, L_t= Liç Süresi, C_{HCl}:HCl Konsantrasyonu, L_T=Liç Sıcaklığı, P=Liç işleminin yapıldığı basınç değeri)

N6 numaralı numunenin SEM görüntüleri ve EDX görüntülerine bakıldığında, elementer borun atomik yüzdesi %97,95 oranında gerçekleşmiştir. Yine EDX analizinde metalik magnezyum oranının hemen hemen sıfır olduğu görülmüştür. Bu durum, redüksiyon sonrası gerçekleştirilen liç işleminde magnezyumun neredeyse tamamının çözeltiye alındığı anlamına gelmektedir.

Yüksek enerjili değirmenler içerisinde gerçekleştirilen mekanik öğütme işlemi sırasında lokal sıcaklıkların 10000 °C' yi bulabileceği belirtilmektedir[4]. B₂O₃-Mg karışımının speks değirmende 60 dakikalık öğütme işlemine tabi tutulması ile meydana gelen kısmi redüksiyonlar (mekanik öğütme nedeniyle) sonucunda metalik Mg/B₂O₃ oranında düşüş olduğu EDX analizlerinden anlaşılmaktadır. Yine literatür araştırmalarında, mekanik öğütme

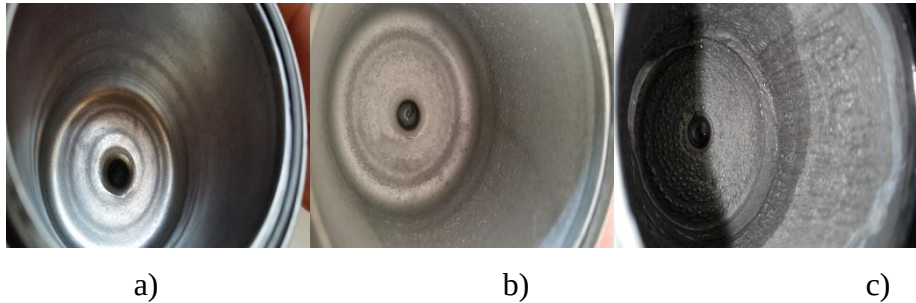
işlemi olmadığından dolayı, redüksiyon sonrası liç işlemi 96 saate çıkarılmasına rağmen[45], burada elde edilen değerlere ulaşılammıştır. HCl ile liç işlemi sırasında, HCl ile reaksiyona giren MgO'nun yüzeyinde hidroksit tabakasının oluştuğu literatürde bazı çalışmalarda belirtilmektedir[46-48]. Yine bazı çalışmalarda, MgO'in çözünmesinde tane boyutu ve sıcaklığın etkisinin çok önemli olduğu vurgulanmaktadır[49,50]. Magnezyumu çözmek için literatürde HCl, H₂SO₄, HNO gibi asitlerin yanı sıra HCOOH ve CH₃COOH gibi zayıf asitlerde kullanılmıştır[47,51].

6.4. Alüminyum Metal Tozlarıyla Yapılan Deneyler

$B_2O_3 + 2Al = 2B + Al_2O_3$ reaksiyonuna göre, stokiyometrik oranın 1,2, 3 ve 4 katı oranlarında alüminyum tozları alınıp, Bilye / Toz(B₂O₃+Al) oranı 20 /1 olacak şekilde ayarlanıp speks değirmende farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar yapılırken speks haznesine konulacak malzeme miktarı, haznenin 1/3' ünü dolduracak şekilde hesaplanmıştır. Bu nedenle toz miktarı 6,7 ile 6,9 gram, bilye miktarı ise 134 ile 138 gram olacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır. Speks işlemi her bir karışım için 15, 30, 45, 90, 720 ve 960 dakika olarak gerçekleştirilmiştir.

Speks deneyinden sonra, speks haznesi glove box içerisinde, azot gazı atmosferinde açılarak, toz ve bilye karışımının üzerine alkol basılmıştır.

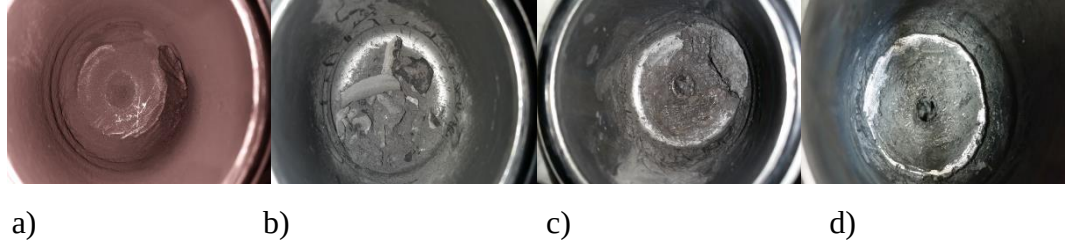
Speks deneyleri sırasında, alüminyum miktarı ve deney süresi arttıkça, speks haznesinin tabanında ve alt yan cidarlarında oldukça sert, tomurcuklu ve parlak yapıların oluştuğu görülmüştür. Aynı şekilde bilyelerin yüzeylerinde de benzer özellikler meydana gelmiştir. Ancak bu durum 720 ve 960 dakikalık deneylerde değişmiş ve oluşan bu yapılar yok olmuşlardır. Speks haznesindeki değişim Şekil 6.16'da gösterilmiştir.



Şekil 6.16. Speks işleminden sonra çekilen pota resimleri

a) Temiz pota b) St:3Al, Ö:S:45' c) St:3Al, Ö:S:90'

720 ve 960 dakikalık deneylerde tozların, bilye darbeleriyle, speks haznesinin tabanına ve yan cidarlarına yapıştığı görülmüştür. Ayrıca bu deneylerde bilyelerin yüzeylerinin temiz olduğu ancak renklerinin değiştiği ve siyaha yakın bir renk aldıkları da gözlenmiştir. Bu deneylerin speks haznelerinin resimleri Şekil 6.17'de gösterilmiştir.



Şekil 6.17. 960 dakikalık speks deneylerinin speks hazneleri

a) St:1Al, b) St:2Al, c) St:3Al d) St:4Al

Mekanik aktivasyon işleminden sonra speks haznesi, Şekil 6.3'de görülen glove box içerisinde, azot gazı atmosferinde açılarak toz ve bilyelerin oluşturduğu karışım, tozların oksijenle reaksiyonunu önlemek için, içinde 25 ml alkol bulunan kapaklı kaplara konulmuştur. Daha sonra bu kaplar içindeki alkol etüv içerisinde argon gazı atmosferinde buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma işleminden sonra tamamen kuruyan tozların bir kısmı hemen analizler için ayrılırken kalan kısmı havayla temas etmeyecek şekilde, sonraki işlemler için vakumlu kaplarda saklanmıştır.

Kurutulmuş tozlar Şekil 6.5'de görülen kapaklı metal pota içerisinde kül fırına konularak argon gazı atmosferinde 1000 °C'de 60 dakika süre ile metalotermik redüksiyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Kül fırın çalıştırılmadan önce 4-5 dakika süresince 6 lt/dak hızında argon gazı fırına beslenmiştir. Fırın, 45 dakikada 1000 °C'ye çıkacak ve bu sıcaklıkta 60 dakika bekleyip kendiliğinden soğuyacak şekilde çalıştırılmıştır. Fırın işleminin başından itibaren fırına 6 lt/dak hızında argon gazı beslenmiştir ve fırın sıcaklığı 500 °C'nin altına düştüğünde argon gazı kapatılmıştır. Fırın oda sıcaklığına geldiğinde tozların içinde olduğu pota fırından çıkarılmış, potanın kapağı açılarak içindeki tozlar spatül ve temiz bir fırça yardımıyla sıyrılıp kilitli poşetlere konulmuşlardır. Bu poşetler vakumlu kaplar içerisinde muhafaza edilmişlerdir.

Redüksiyon işleminden sonra elde edilen ürün, 6 molarlık hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ile birlikte hidrotermal cihaz içerisinde bulunan teflon kaba konularak liç işlemi gerçekleştirilmiştir.

Liç işlemlerinde, katı/sıvı oranı 1/20 olacak şekilde 60 ml çözelti hazırlanmıştır. Çözelti hazırlanırken teflon kap içerisine önce manyetik balık, sonra fırından alınan tozlar, daha sonra 6 molarlık HCl ilave edilmiştir. Hidrotermal cihazı 20 dakikada 180 °C'ye çıkacak ve bu sıcaklıkta 1080 dakika bekleyip oda sıcaklığına soğuyacak şekilde programlanmıştır.

Hidrotermal cihaz içerisinde gerçekleşen liç işlemi sırasında sıcaklık artışından dolayı basınç kendiliğinden yükselmiştir.

Liç işlemi sırasında, stokiometrik olarak alüminyum miktarı artan numunelerde, hidrotermal cihazındaki basıncın daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bu durumun (6.1) reaksiyonu gereğince ortaya çıkan hidrojen gazından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir.



En düşük basınç stokiometrik oranda alüminyum içeren ve 15 dakikalık speks işlemine tabi tutulan numunede görülmüş ve 10 bar olarak ölçülmüştür. En yüksek basınç ise stokiometrik oranın 4 katı alüminyum içeren ve 90 dakika öğütmeye tabi tutulan numunede görülmüş ve 32 bar olarak ölçülmüştür.

Liç işleminden sonra, oda sıcaklığına soğuyan hidrotermal cihazından çözelti alınarak filtre kağıdından geçirilmiştir. Daha sonra bu filtre kağıdı etüvde kurutulmuştur. Kuruyan filtre kağıdından numuneler alınarak XRD ve SEM analizlerine bakılmıştır.

Al tozlarıyla yapılan mekanik aktivasyon işlemlerinde, öğütme süreleri, magnezyum tozlarıyla yapılan deneylerden farklı olarak daha uzun tutulmuş 960 dakikaya kadar öğütme yapılmıştır. Öğütme işlemi sonrası elde edilen toz karışımlarının morfolojik ve özellikle topaklanma eğilimindeki tozların boyut dağılımlarının tespit edilebilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları ve XRD analizleri yapılmıştır.

A1-A10 arasındaki numunelerin ve A16, A18, A20, A22, ve A24 numaralı numunelerin mekanik aktivasyon işleminden hemen sonraki SEM görüntüleri Şekil 6.18 ile Şekil 6.20 arasında, deney koşulları ise Çizelge 6.3'de görülmektedir.

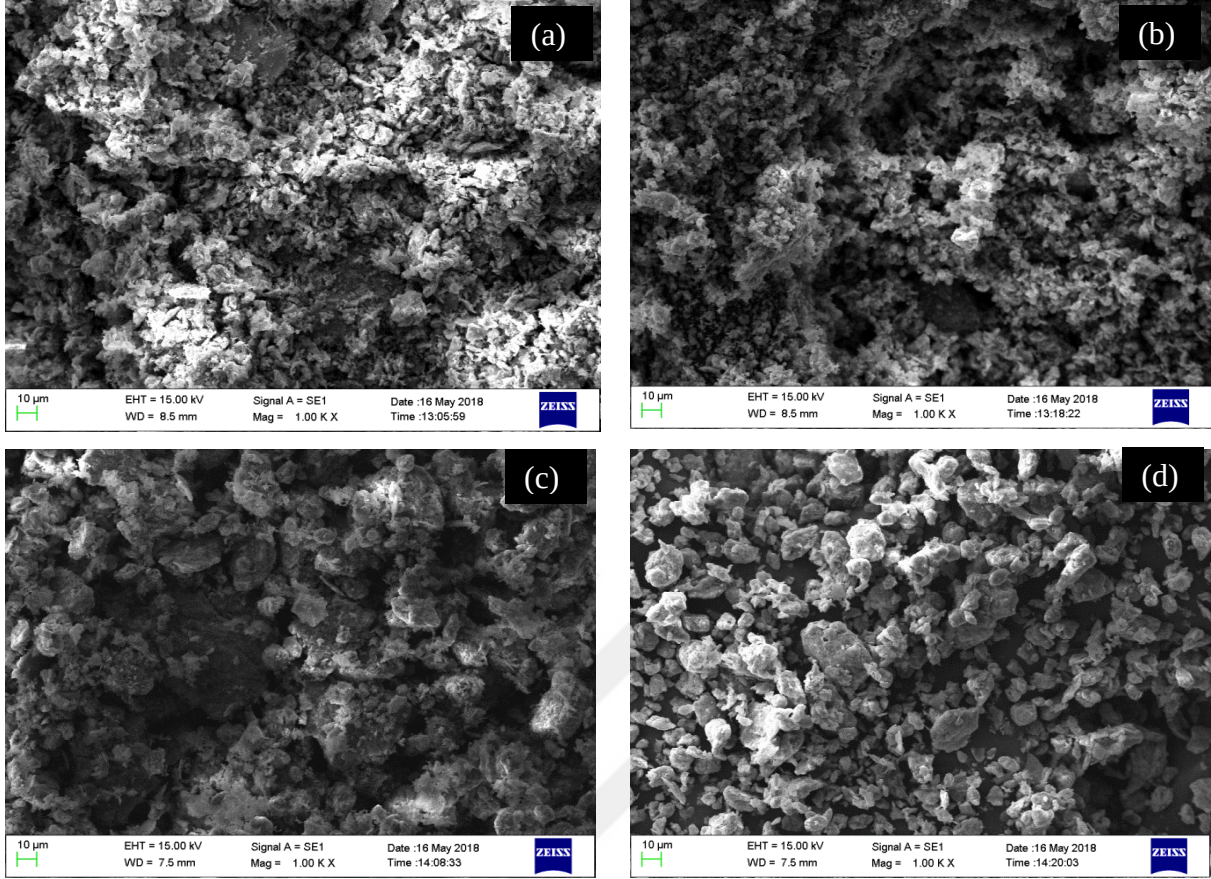
Çizelge 6. 2. Alüminyum tozlarıyla yapılan tüm deneyler

Numune Adı	St.	Ö.S (Dak.)	B/K	R _T (°C)	R _t (Dak.)	HCl kons. (mol/L)	L _t (Dak.)	L _T (°C)	P (Bar)
A1	1	15	20/1	1000	60	6	360-1080	180	13
A2	1	30	20/1	1000	60	6	360-1080	180	13
A3	1	45	20/1	1000	60	6	360-1080	180	10
A4	1	90	20/1	1000	60	6	1080	180	14
A5	2	15	20/1	1000	60	-	-	-	-
A6	2	30	20/1	1000	60	-	-	-	-
A7	2	45	20/1	1000	60	-	-	-	-
A8	2	90	20/1	1000	60	6	1080	180	18
A9	3	15	20/1	1000	60	-	-	-	-
A10	3	30	20/1	1000	60	-	-	-	-
A11	3	45	20/1	1000	60	-	-	-	-
A12	3	90	20/1	1000	60	-	-	-	-
A13	4	15	20/1	1000	60	-	-	-	-
A14	4	30	20/1	1000	60	6	1080	180	18
A15	4	45	20/1	1000	60	-	-	-	-
A16	4	90	20/1	1000	60	6	1080	180	32
A17	1	720	20/1	-	-	-	-	-	-
A18	1	960	20/1	1000	60	6	1080	180	18
A19	2	720	20/1	-	-	-	-	-	-
A20	2	960	20/1	1000	60	6	1080	180	12
A21	3	720	20/1	-	-	-	-	-	-
A22	3	960	20/1	1000	60	6	1080	180	12
A23	4	720	20/1	-	-	-	-	-	-
A24	4	960	20/1	1000	60	6	1080	180	24

Çizelge 6. 3. A1-A10 arasındaki ve A16, A18, A20, A22, A24 numunelerin deney şartları

Numune Adı	St.	Ö.S (Dak.)	B/K
A1	1	15	20/1
A2	1	30	20/1
A3	1	45	20/1
A4	1	90	20/1
A5	2	15	20/1
A6	2	30	20/1
A7	2	45	20/1
A8	2	90	20/1
A9	3	15	20/1
A10	3	30	20/1
A16	4	90	20/1
A18	1	960	20/1
A20	2	960	20/1
A22	3	960	20/1
A24	4	960	20/1

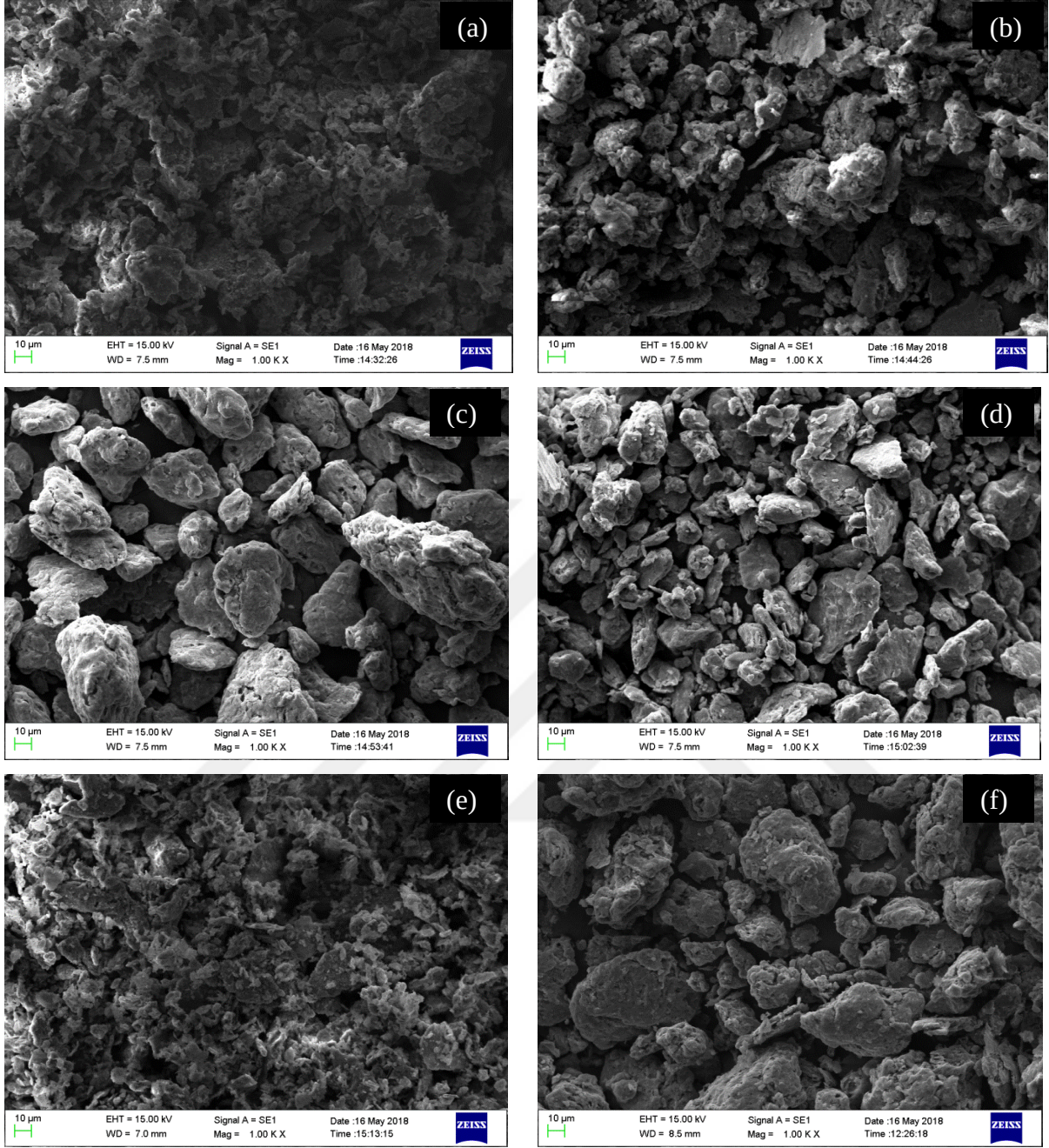
A1-A10 arasındaki ve A16, A18, A20, A22, A24 numuneleri sadece öğütme işlemine tabi tutulduktan sonra bu numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 6.18. A1,A2,A3, ve A4 numaralı numunelerin SEM görüntüleri (1000X)

(a) A1 (St:1, Ö.S=15', B/K=20/1), **(b)** A2 (St:1, Ö.S=30', B/K=20/1), **(c)** A3 (St:1, Ö.S=45', B/K=20/1) **(d)**A4 (St:1, Ö.S=90', B/K=20/1)

Stokiyometrik oran 1 olarak alınıp, 15-90 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin görüntüleri incelendiğinde, 15 dakikalık öğütme işleminden sonra taneler arasında önce bir topaklaşma olduğu, 90 dakika öğütme sonrası ise bu topakların parçalandığı ve tanelerin ayrıldığı görülmektedir.

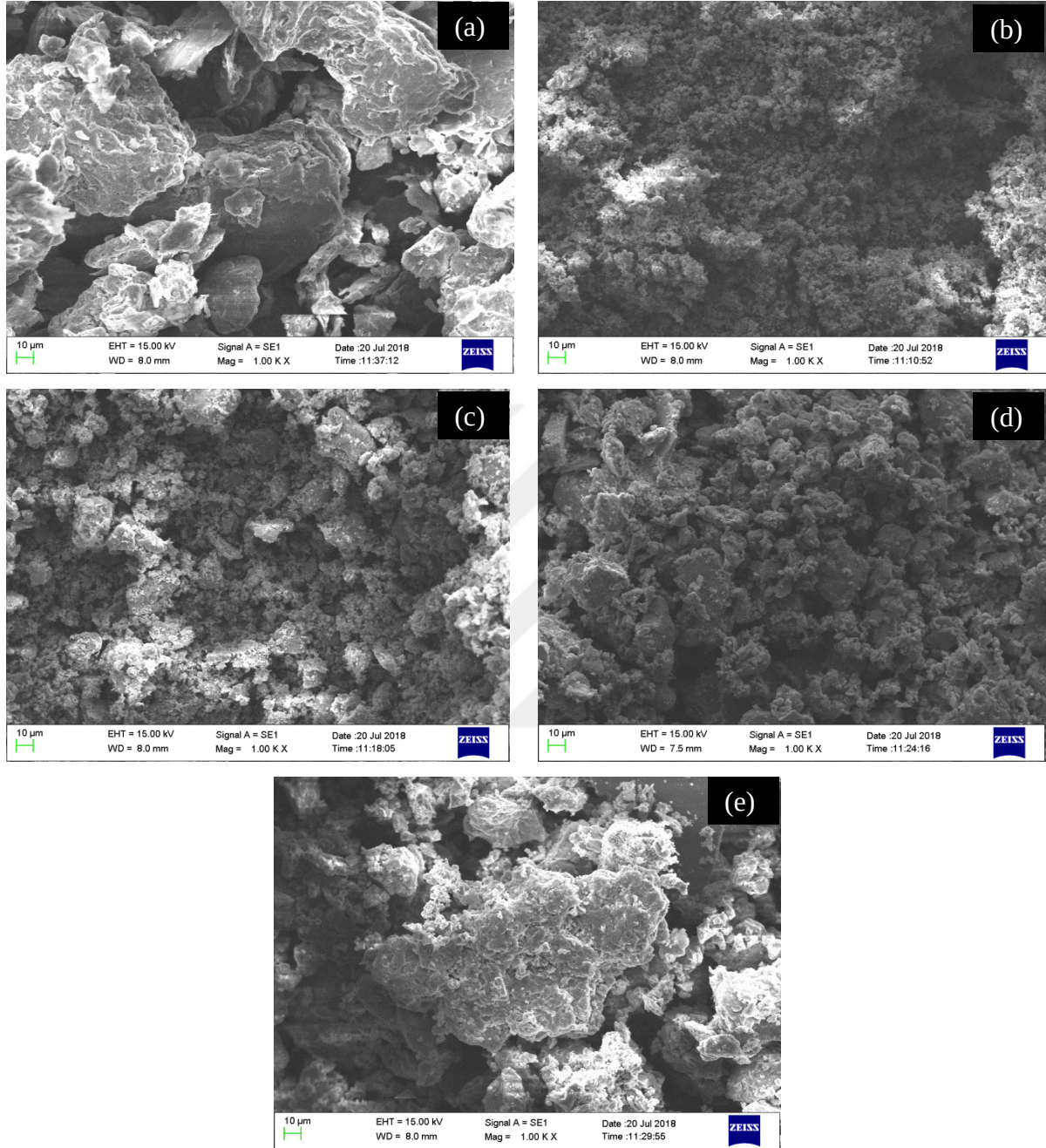


Şekil 6. 19. A5,A6,A7, A8,A9 ve A10 numaralı numunelerin SEM görüntüleri (1000X)

(a) A5 (St:2, Ö.S=15', B/K=20/1), **(b)** A6 (St:2, Ö.S=30', B/K=20/1), **(c)** A7 (St:2, Ö.S=45', B/K=20/1) **(d)** A8 (St:2, Ö.S=90', B/K=20/1), **(e)** A9 (St:3, Ö.S=15', B/K=20/1) **(f)** A10 (St:3, Ö.S=30', B/K=20/1)

Farklı stokiometrik oran ve farklı sürelerde uygulanan mekanik aktivasyon işlemlerinden sonra numunelerin görüntüleri incelendiğinde Şekil 6.19 (a), (b), (c) ve (d)'de tanelerin, öğütme süresine bağlı olarak önce topaklaştığı ve öğütme süresi uzadıkça tanelerin birbirinden ayrıldığı anlaşılmaktadır. Bu durum, 15 dakikalık öğütme işleminden sonra numunelerin sürtünmeden kaynaklı statik elektriklenmeden dolayı topaklaştığı, öğütme süresinin uzaması ile sürtünen taneciklerin sıcaklık artışlarından dolayı, tekrar birbirinden

ayrıldığı, olarak açıklanabilir. Şekil 6.19 (e) ve (f)'deki görüntüler de bu durumu desteklemektedir.



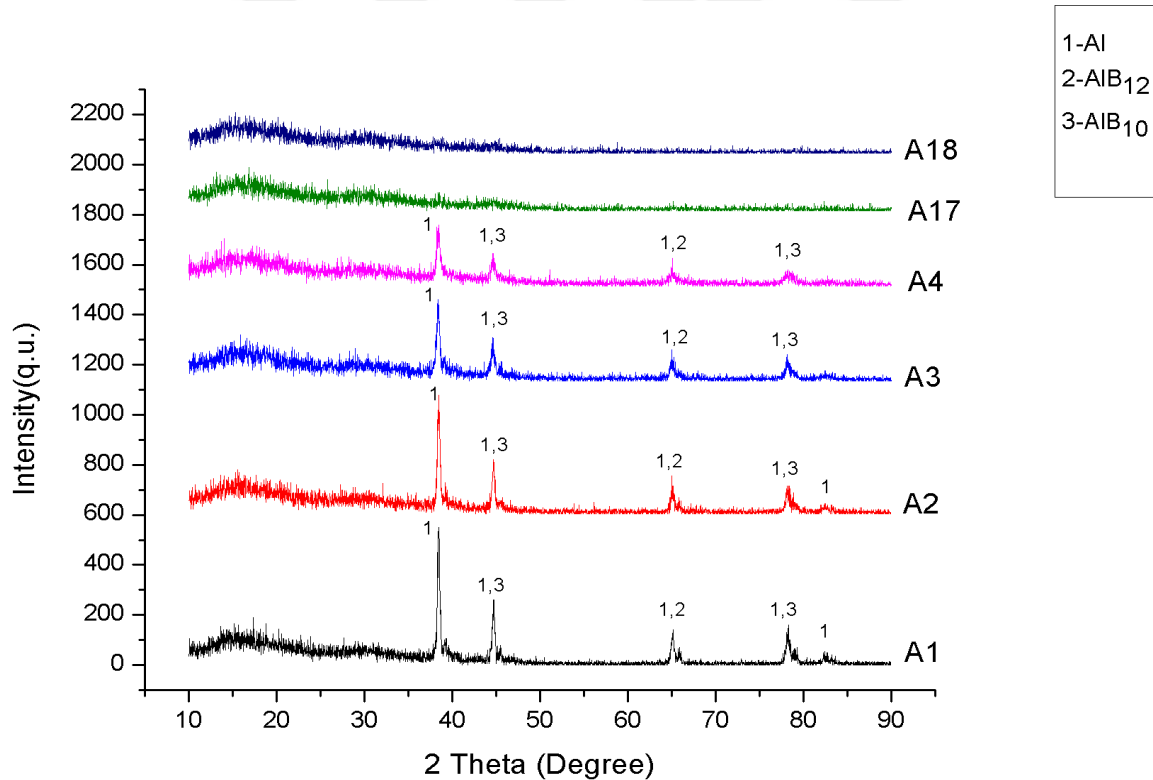
Şekil 6. 20. A16,A18,A20,A22 ve A24 numaralı numunelerin SEM görüntüleri (1000X)

(a) A16 (St:4, $\ddot{O}.S=90^\circ$, B/K=20/1), **(b)** A18 (St:1, $\ddot{O}.S=960^\circ$, B/K=20/1), **(c)** A20(St:2, $\ddot{O}.S=960^\circ$, B/K=20/1)
(d) A22 (St:3, $\ddot{O}.S=960^\circ$, B/K=20/1), **(e)**A24 (St:4, $\ddot{O}.S=960^\circ$, B/K=20/1)

Speks kullanılarak ortama aktarılan enerjinin, B_2O_3 'ün azalan miktarı ve aynı zamanda boyutunun küçülmesi ve özellikle dönüşümü noktasında mekanokimyasal öğütme açısından etkinliğini göstermiştir. Dönüşümle birlikte, toz boyutunun küçülmesi ve SEM

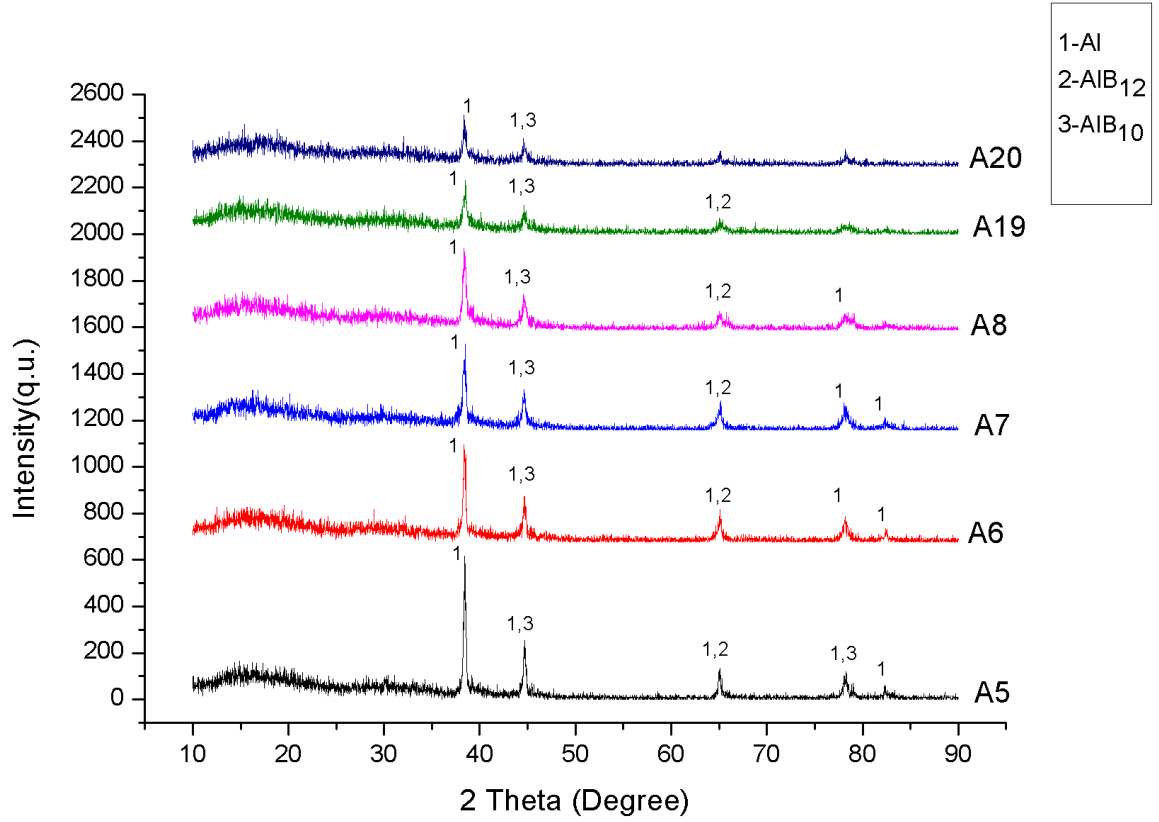
görüntülerinden de görüldüğü gibi topaklanma eğilimi, yapısal hataların birikmesi ve amorf yapısındaki fazların artan sürelerde ortaya çıkması, bilinen olumsuzluklar arasında yer almaktadır. Bunun yanı sıra öğütme ortamından kaynaklı yan ürünlerden de bahsedilebilir. Nihayetinde 960 dakikalık süre zarfında öğütülen toz karışımına ait XRD analizi sonucunda da bu durum açıkça ortaya konulmaktadır.

Mekanik aktivasyon işleminden sonra A1-A24 arasındaki tüm numunelerin XRD görüntüleri alınmış ve Şekil 6.21, Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.24’de verilmiştir. Özellikle Şekil 6.21’de verilen XRD görüntülerinde öğütme süresine bağlı olarak, numunenin kristal yapısındaki değişim çok net görülmektedir. A1, A2, A3, A4, A17 ve A18 numaralı numunelerde giderek artan oranda bir amorflaşma görülmektedir. Amorf bileşiklerin X-ışını modeli önemli bir pik içermez. Bu numunelerin pikleri literatür pikleri ile karşılaştırıldığında bazı Al-B bileşiklerine karşılık geldiği de görülmüştür. Öğütme işlemi esnasında lokal sıcaklıkların 10000 °C’lere çıktığı bilinmektedir. Bu sıcaklıklarda kısmi redüksiyonların ve bazı Al-B alaşımlarının oluşması beklenebilir bir durumdur.



Şekil 6.21. Stokiyometrik oranda alüminyum içeren numunelerin speksden sonraki XRD grafikleri

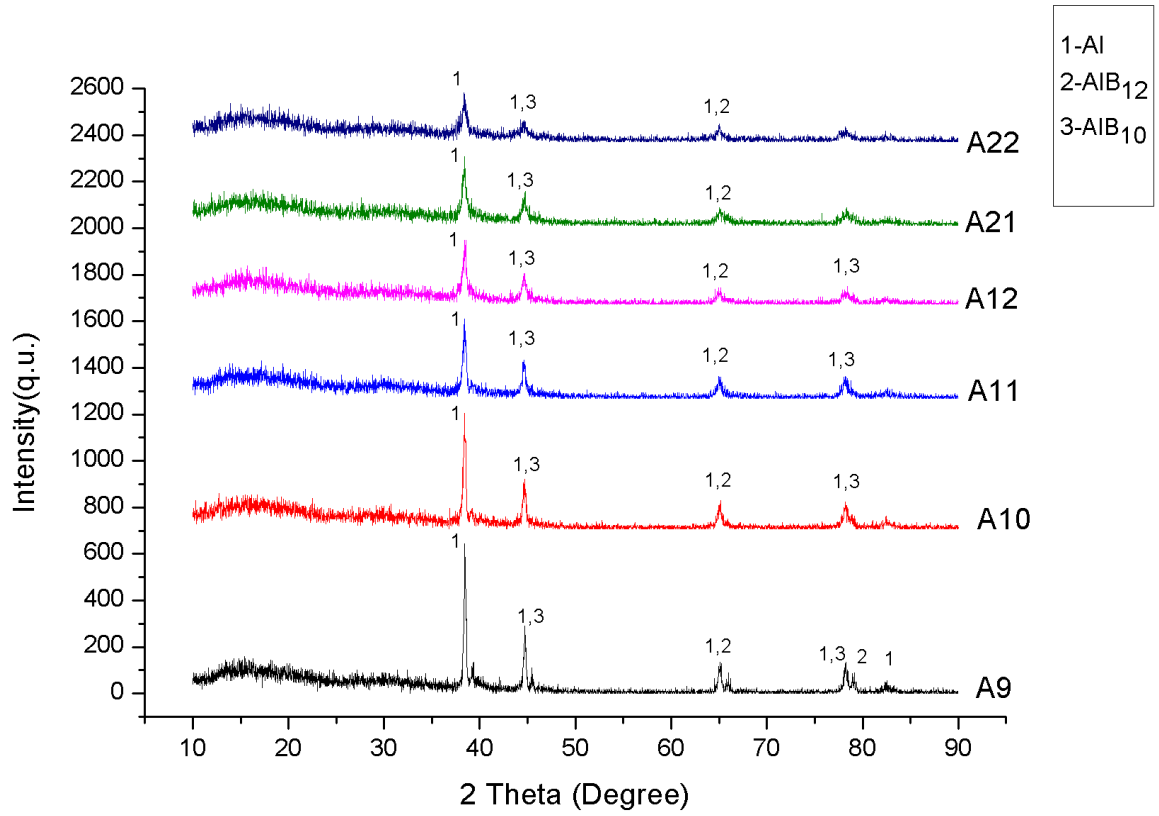
A1 (St:1, Ö.S=15', B/K=20/1), **A2** (St:1, Ö.S=30', B/K=20/1), **A3** (St:1, Ö.S=45', B/K=20/1), **A4** (St:1, Ö.S=90', B/K=20/1), **A17** (St:1, Ö.S=720', B/K=20/1), **A18** (St:1, Ö.S=960', B/K=20/1),



Şekil 6.22 Stokiyometrik oranın 2 katı alüminyum içeren numunelerin speksden sonraki XRD grafikleri

A5 (St:2, Ö.S=15', B/K=20/1), **A6** (St:2, Ö.S=30', B/K=20/1), **A7** (St:2, Ö.S=45', B/K=20/1), **A8** (St:2, Ö.S=90', B/K=20/1), **A19** (St:2, Ö.S=720', B/K=20/1), **A20** (St:2, Ö.S=960', B/K=20/1),

Şekil 6.22'de verilen görüntüler incelendiğinde yine öğütme süresine bağlı olarak, numunelerin kristal yapısındaki değişim açık bir şekilde görülmektedir. A5, A6, A7, A8, A19 ve A20 numaralı numunelerde öğütme süresi arttıkça kristal yapıda amorflaşma olduğu ve Al pik şiddetinin gittikçe azaldığı görülmektedir. Yine bu pikler literatür pikleri ile karşılaştırıldığında bazı öğütme işlemlerinden kaynaklı sıcaklık artışlarına bağlı olarak Al-B bileşiklerine karşılık geldiği düşünülen pikler ortaya çıkmıştır.

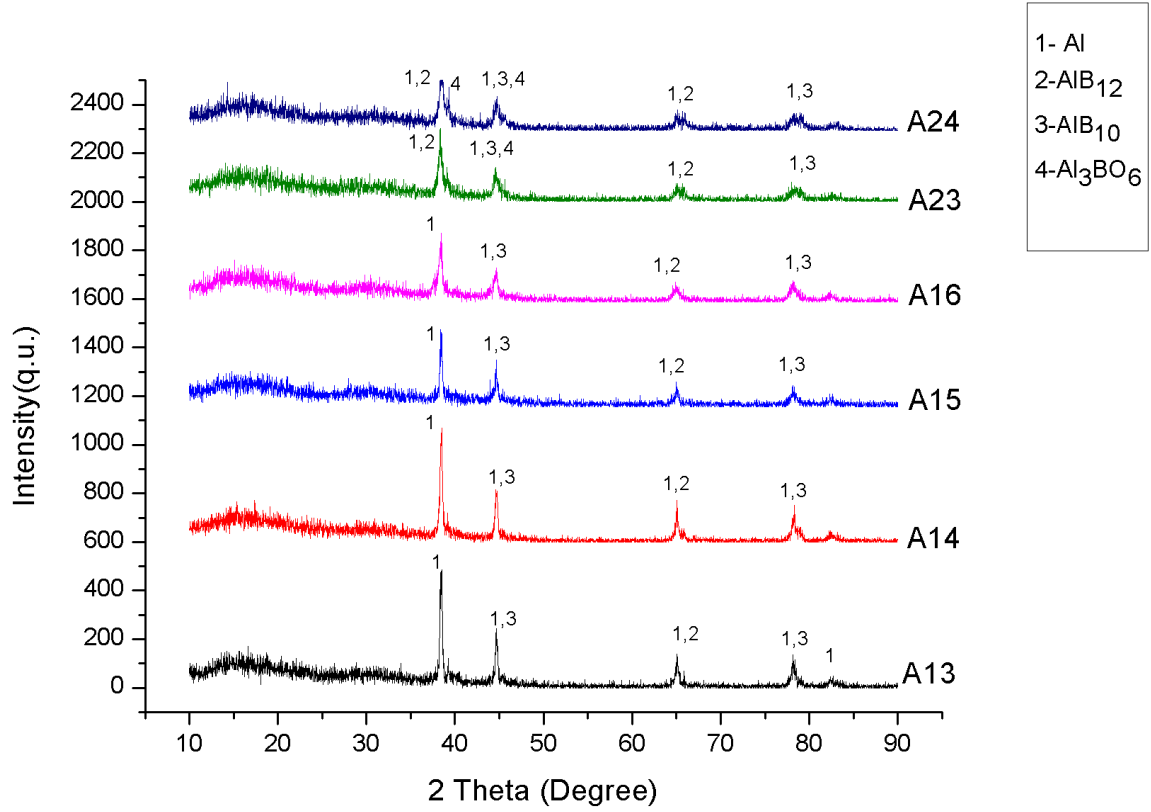


Şekil 6.23. Stokiyometrik oranın 3 katı alüminyum içeren numunelerin speksden sonraki XRD grafikleri

A9 (St:3, Ö.S=15', B/K=20/1), **A10** (St:3, Ö.S=30', B/K=20/1), **A11** (St:3, Ö.S=45', B/K=20/1), **A12** (St:3, Ö.S=90', B/K=20/1), **A21** (St:3, Ö.S=720', B/K=20/1), **A22** (St:3, Ö.S=960', B/K=20/1),

Şekil 6.23 ve Şekil 6.24'deki görüntülerde de mekanik aktivasyon işleminden kaynaklı numunelerin kristal yapısındaki değişim görülmektedir. Şekil 6.21 ve 6.22'deki görüntülere benzer görüntüler Şekil 6.23 (A9, A10, A11, A12, A21 ve A22 numaralı numuneler) ve Şekil 6.24 'de de (A13, A14, A15, A16, A23 ve A24 numaralı numuneler) elde edilmiştir. Spekte yapılan yüksek enerjili öğütme işleminde, dislokasyon yoğunluğuna bağlı deformasyonların meydana geldiği görülmüştür.

Deneyisel çalışmaların devamında mekanik aktivasyon işlemini takip eden redüksiyon ve liç işleminden sonra bazı numunelerin yine SEM ve XRD görüntüsü alınmıştır. A1-A4 arasındaki ve A18, A20, A22, A24 numaralı numunelerin deney koşulları Çizelge 6.3'de, aynı numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 6.25 ile Şekil 6.28 arasında verilmiştir.



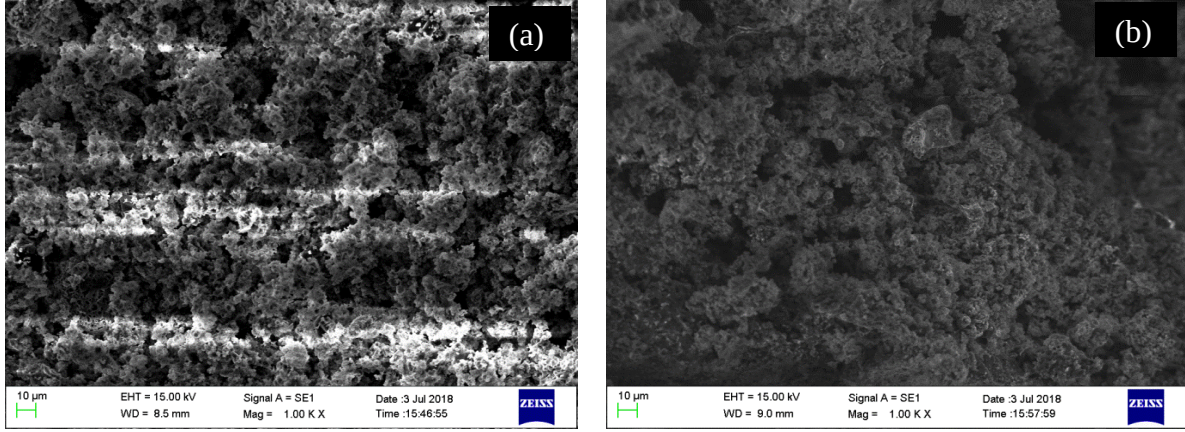
Şekil 6.24. Stokiyometrik oranın 4 katı alüminyum içeren numunelerin speksden sonraki XRD grafikleri

A13 (St:4, Ö.S=15', B/K=20/1), **A14** (St:4, Ö.S=30', B/K=20/1), **A15** (St:4, Ö.S=45', B/K=20/1), **A16** (St:4, Ö.S=90', B/K=20/1), **A23** (St:4, Ö.S=720', B/K=20/1), **A24** (St:4, Ö.S=960', B/K=20/1),

Çizelge 6. 4. A1-A4 arasındaki ve A18, A20, A22, A24 numunelerin deney şartları

Numune Adı	St.	Ö.S (Dak.)	B/K	R _T (°C)	R _t (Dak.)	HCl kons. (mol/L)	L _t (Dak.)	L _T (°C)	P (Bar)
A1	1	15	20/1	1000	60	6	360-1080	180	13
A2	1	30	20/1	1000	60	6	360-1080	180	13
A3	1	45	20/1	1000	60	6	360-1080	180	10
A4	1	90	20/1	1000	60	6	1080	180	14
A18	1	960	20/1	1000	60	6	1080	180	18
A20	2	960	20/1	1000	60	6	1080	180	12
A22	3	960	20/1	1000	60	6	1080	180	12
A24	4	960	20/1	1000	60	6	1080	180	24

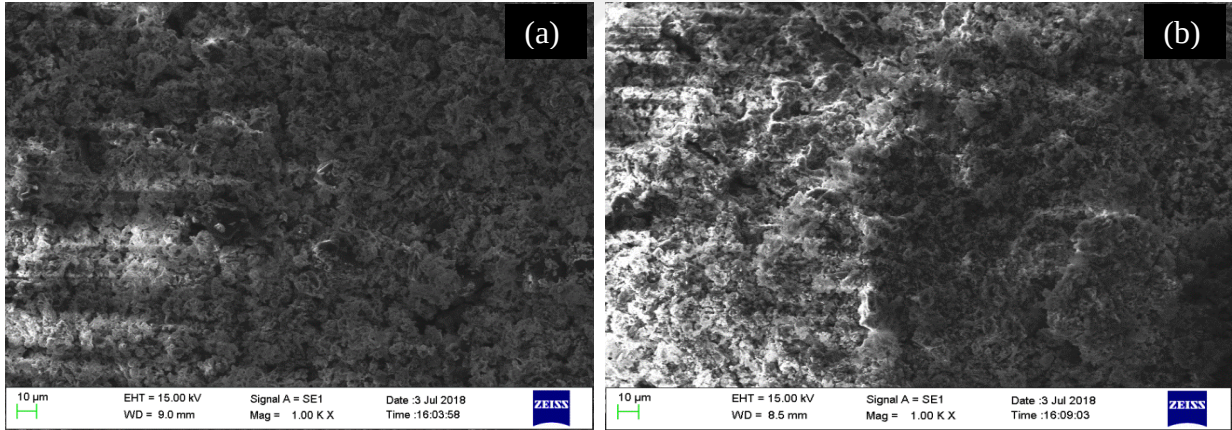
(R_T:Redüksiyon Sıcaklığı, R_t=Redüksiyon Süresi, L_t= Liç Süresi, C_{HCl}:HCl Konsantrasyonu, L_T=Liç Sıcaklığı, P=Liç işleminin yapıldığı basınç değeri)



Şekil 6. 25. A1 numaralı numunenin SEM görüntüleri (1000X)

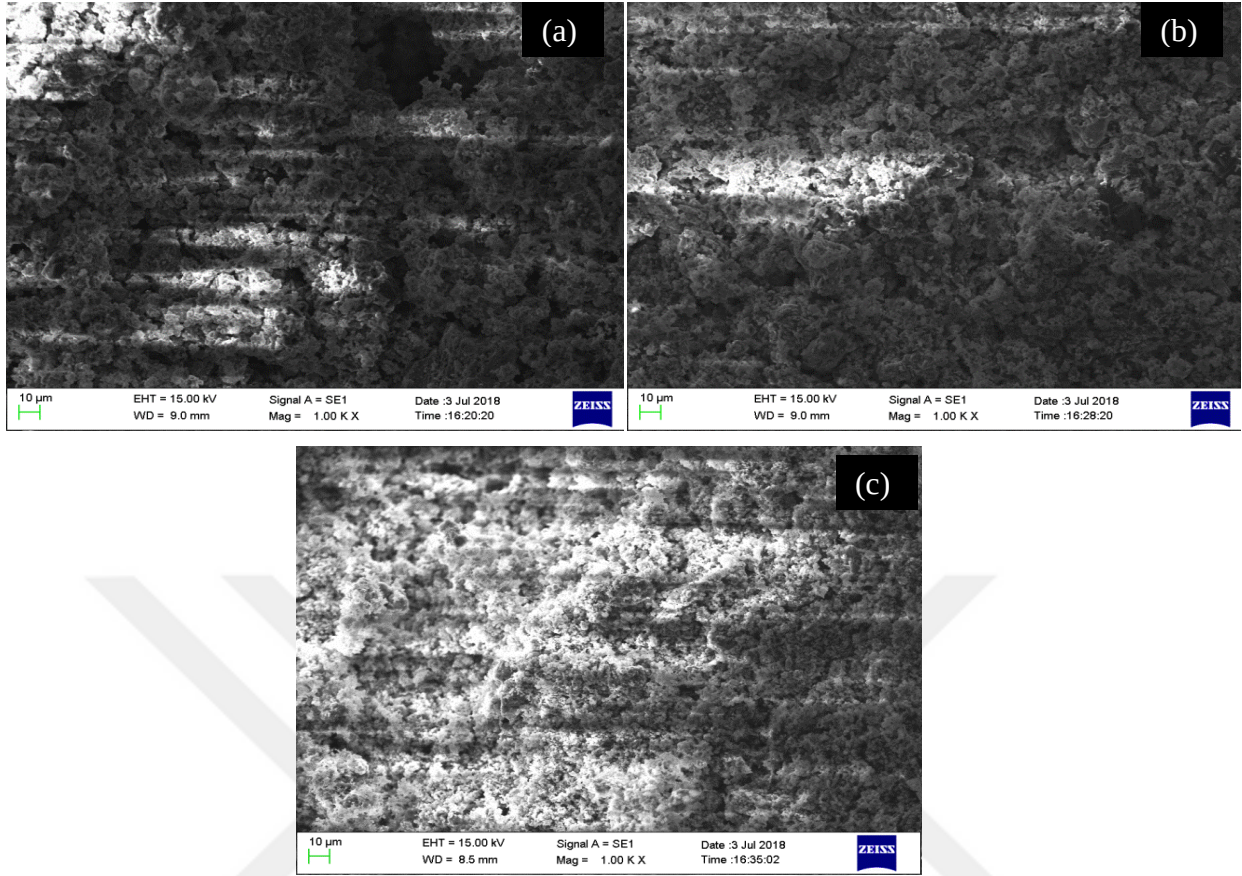
- (a) St:1, Ö.S=15', B/K=20/1, R_T :1000 °C, R_t =60', L_t = 360', C_{HCl} :6M, L_T =180°C, P:13 Bar
 (b) St:1, Ö.S=15', B/K=20/1, R_T :1000 °C, R_t =60', L_t = 1080', C_{HCl} :6M, L_T =180°C, P:13 Bar

Şekil 6.25'de görülen görüntülerde sadece liç süresindeki farkın bile numunede meydana getirdiği değişim açık bir şekilde görülmektedir.



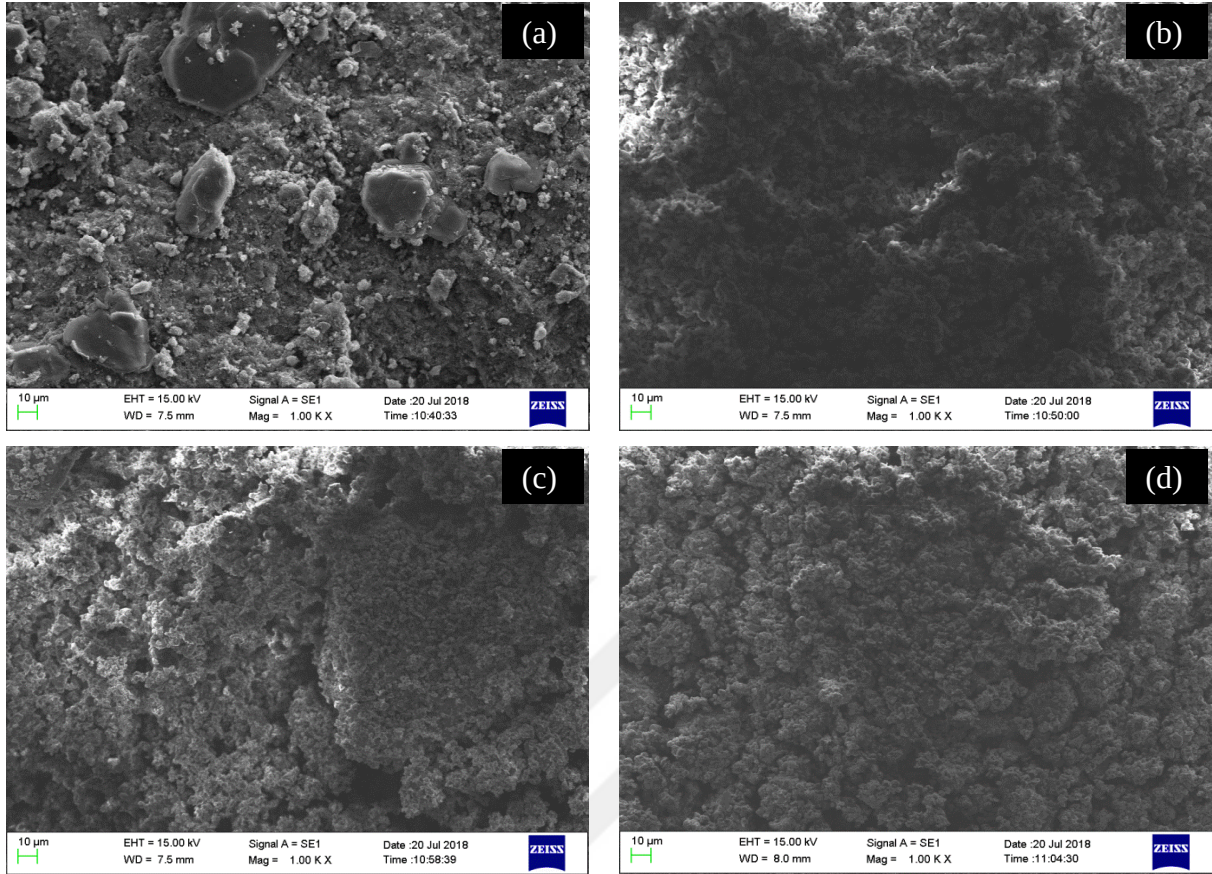
Şekil 6. 26. A2 numaralı numunenin SEM görüntüleri (1000X)

- (a) St:1, Ö.S=30', B/K=20/1, R_T :1000 °C, R_t =60', L_t = 360', C_{HCl} :6M, L_T =180°C, P:13 Bar
 (b) St:1, Ö.S=30', B/K=20/1, R_T :1000 °C, R_t =60', L_t = 1080', C_{HCl} :6M, L_T =180°C, P:13 Bar



Şekil 6. 27. A3 ve A4 numaralı numunelerinin SEM görüntüleri (1000X)

- (a)** A3 (St:1, Ö.S=45', B/K=20/1, R_T :1000 °C, R_t =60', L_t = 360', C_{HCl} :6M, L_T =180°C, P:10 Bar)
(b) A3 (St:1, Ö.S=45', B/K=20/1, R_T :1000 °C, R_t =60', L_t = 1080', C_{HCl} :6M, L_T =180°C, P:10 Bar)
(c) A4 (St:1, Ö.S=90', B/K=20/1, R_T :1000 °C, R_t =60', L_t = 1080', C_{HCl} :6M, L_T =180°C, P:14 Bar)

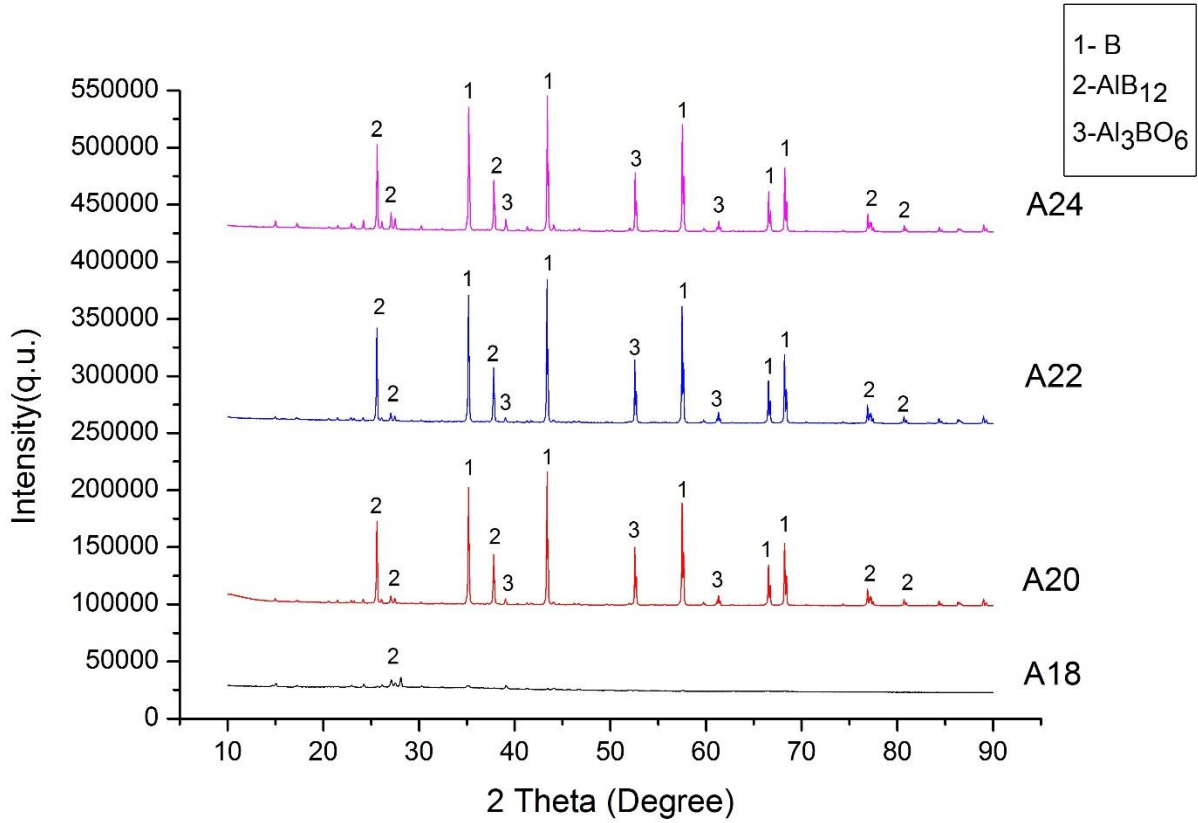


Şekil 6. 28. A18, A20, A22 ve A24 numaralı numunelerin SEM görüntüleri (1000X)

- (a) A18 (St:1, Ö.S=960', B/K=20/1, R_T:1000 °C, R_f=60', L_t= 1080', C_{HCl}:6M, L_T=180°C, P:18 Bar
 (b) A20 (St:2, Ö.S=960', B/K=20/1, R_T:1000 °C, R_f=60', L_t= 1080', C_{HCl}:6M, L_T=180°C, P:12 Bar
 (c) A22 (St:3, Ö.S=960', B/K=20/1, R_T:1000 °C, R_f=60', L_t= 1080', C_{HCl}:6M, L_T=180°C, P:12 Bar
 (d) A24 (St:4, Ö.S=960', B/K=20/1, R_T:1000 °C, R_f=60', L_t= 1080', C_{HCl}:6M, L_T=180°C, P:24 Bar

Başlangıç malzemelerinin, mekanokimyasal işlem sonrası gerçekleşen redüksiyonlarından sonraki nihai ürünlerin ve öğütme açısından reaksiyon başlangıç ve oluşumunun etkilerini tespit edebilmek için, XRD analizi çalışmaları yapılmıştır. Oluşan yeni fazların daha iyi sonuçlandırılabilmesi ve reaksiyon ürünü toz karışımlarının saflaştırılması için, HCl asit çözeltisinde liç işlemi yapılmıştır.

Mekanik aktivasyon işlemini takip eden redüksiyon ve liç işleminden sonra A18, A20, A22 ve A24 numaralı numunelerin XRD görüntüleri alınmış ve Şekil 6.29'da verilmiştir.



Şekil 6.29. A18, A20, A22 ve A24 numaralı numunelerin liç işleminden sonraki XRD grafikleri

Elde edilen pik değerlerine bakıldığında A18 numaralı numunede AlB_{12} fazının oluştuğu, bu faz pikinin dışında herhangi bir şey oluşmadığı görülmektedir. Stokiyometrik orana göre değerlendirme yapılırsa, Alüminyumun ortamda olmaması gerektiği ancak, deneysel hatadan dolayı pik görüntüsünün böyle olduğu söylenebilir.

Pik değerleri incelendiğinde A20, A22 ve A24 numaralı numunelerde B fazının oluşumu tespit edilmiş ve Al_3BO_6 fazının da yapı içerisinde dönüşüme bağlı oluştuğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra öğütme işlemi sırasında, özellikle artan öğütme süresinin de bir sonucu olarak ortaya çıkan AlB_{12} fazı tespit edilmiştir. Al tozlarıyla yapılan mekanik aktivasyon işlemlerinde, öğütme süresine bağlı olarak işlem sırasında oluşabilecek Al_2O_3 reaksiyon ürünü, hidrotermal cihazda basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilen liç işlemi ile birlikte yapıdan uzaklaştırılmıştır. Yine Şekil 6.29'da A18, A20, A22 ve A24 numaralı numunelerin XRD analizleri incelendiğinde, elementer borun elde edildiği görülmektedir.

7. GENEL SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, mekanik alaşımlama-metalotermik redüksiyon-liç işlemi peş peşe uygulanarak elementer bor üretiminin gerçekleştirilmesi amacıyla magnezyum ve alüminyum metal tozları gibi iki farklı redükleyici amil kullanılmıştır.

Magnezyum tozlarıyla yapılan çalışmalarda;

Stokiyometrik hesaplamalara uygun bir şekilde magnezyum metal tozları ve B_2O_3 tozları karıştırılarak bir speks değirmen içerisine konulmuş, bilye/toz oranı 20/1 olacak şekilde 60 dakika öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra bir kül fırınında argon gazı atmosferinde 1000 °C sıcaklıkta 60 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulmuş, elde edilen redüksiyon ürünü 6M HCl çözeltisi içinde 300°C sıcaklıktan 6 saat süre ile karıştırma liçi gerçekleştirilip, filtreleme işlemi yapıldıktan sonra filtre ürünlerinin SEM ve EDX analizlerine bakılmıştır.

- N1, (stokiyometrik oranın 2 katı) N2 (stokiyometrik oranın 3 katı), N3 (stokiyometrik oranın 4 katı) ve N5 (stokiyometrik oranın 6 katı) numaralı numunelerin 60 dakika öğütme işleminden sonra, malzemenin kristal yapısı öğütme nedeniyle bozulmuş ve öğütme esnasında meydana gelen sıcaklık artışlarından dolayı metalik magnezyum miktarında kısmen azalma olduğu görülmüştür.
- N4 ve N6 numaralı numuneler 1000°C'de 60 dakika süreyle yapılan redüksiyon işlemini müteakip, 6M HCl çözeltisinde, 300°C sıcaklıkta 360 dakika süreyle gerçekleştirilen liç işleminden sonra, süzgeç kağıdı üzerinde kalan katı partiküllerin EDX analizinde, farklı bölgelerden alınan görüntülerin ortalama % 94-97 oranında elementer bor ihtiva ettiği görülmüştür.
- N6 numaralı numunenin SEM görüntüleri ve EDX görüntülerine bakıldığında, elementer borun atomik yüzdesi %97,95 oranında gerçekleşmiştir. Yine EDX analizinde metalik magnezyum oranının hemen hemen sıfır olduğu görülmüştür. Bu durum, redüksiyon sonrası gerçekleştirilen liç işleminde magnezyumun neredeyse tamamının çözeltiye alındığı anlamına gelmektedir.

Alüminyum tozları ile yapılan çalışmalarda ise;

Stokiyometrik oranın 1,2, 3 ve 4 katı oranlarında alüminyum tozları alınıp, Bilye / Toz(B_2O_3+Al)oranı 20 /1 olacak şekilde ayarlanıp speks değirmende farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Mekanik aktivasyon işleminden sonra speks haznesi, glove box içerisinde, azot gazı atmosferinde açılarak kapaklı bir metal pota içerisinde bir kül fırınında argon gazı atmosferinde 1000 °C'de 60 dakika süre ile metalotermik redüksiyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Redüksiyon işleminden sonra elde edilen ürün, içerisinde 6 molarlık HCl çözeltisi bulunan bir hidrotermal cihazda 180 °C sıcaklıkta, farklı basınç değerlerinde liç işlemi gerçekleştirilmiştir.

- Liç işlemi sırasında, stokiometrik olarak hesaplanan alüminyum miktarına bağlı olarak, hidrotermal cihazındaki basıncın arttığı görüldü. bunun sebebinin, metallerin asitlerle tepkimesinde açığa çıkan H_2 gazından dolayı olduğu düşünülmektedir.
- Al tozlarıyla yapılan mekanik aktivasyon işlemlerinde, öğütme süreleri, magnezyum tozlarıyla yapılan deneylerden farklı olarak daha uzun tutulmuş 960 dakikaya kadar öğütme yapılmıştır.
- Stokiometrik oran 1 olarak alınıp, 15-90 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin görüntüleri incelendiğinde, 15 dakikalık öğütme işleminden sonra tanelerin topaklanma eğiliminde olduğu, 90 dakika öğütme sonrası ise bu topakların parçalandığı ve tanelerin serbest hale geldiği görülmüştür. Bu durum, 15 dakikalık öğütme işleminden sonra numunelerin sürtünmeden kaynaklı statik elektriklenmeden dolayı topaklaştığı, öğütme süresinin uzaması ile sürtünen taneciklerin sıcaklık artışlarından dolayı, tekrar birbirinden ayrıldığı, olarak düşünülmüştür.
- Speks kullanılarak ortama aktarılan enerji, B_2O_3 'ün azalan miktarı ve aynı zamanda boyutunun küçülmesi ve özellikle dönüşümü noktasında mekanokimyasal öğütme açısından etkinliğini göstermiştir. Dönüşümle birlikte, toz boyutunun küçüldüğü ve kısa süreli öğütmelerde topaklanma eğiliminin artması, yapısal hataların birikmesi ve amorf yapıdaki fazların artan sürelerde ortaya çıktığı görülmüştür.
- Mekanik aktivasyon işleminden sonra A1-A24 arasındaki tüm numunelerin XRD görüntülerinde öğütme süresine bağlı olarak, numunenin kristal yapısındaki değişim ve giderek artan oranda bir amorflaşma görülmüştür. Spekte yapılan yüksek enerjili öğütme işleminde, dislokasyon yoğunluğuna bağlı deformasyonların meydana geldiği görülmüştür.
- Bazı numunelerin pikleri literatür pikleri ile karşılaştırıldığında Al-B bileşiklerine karşılık geldiği de görülmüştür. Öğütme işlemi esnasında lokal sıcaklıkların 10000

$^{\circ}\text{C}$ 'lere çıktığı bilinmektedir. Bu sıcaklıklarda kısmi redüksiyonların ve bazı Al-B alaşımlarının oluşması beklenebilir bir durumdur.

- Mekanik aktivasyon işlemini takip eden redüksiyon ve liç işleminden sonra bazı numunelerin SEM ve XRD görüntüleri incelendiğinde, A18 numaralı numunede AlB_{12} fazının oluştuğu anlaşılmaktadır.
- Pik değerleri incelendiğinde A20, A22 ve A24 numaralı numunelerde B fazının oluşumu tespit edilmiş ve Al_3BO_6 fazının da yapı içerisinde dönüşüme bağlı oluştuğu sonucu çıkarılmıştır.
- Al tozlarıyla yapılan mekanik aktivasyon işlemlerinde, öğütme süresine bağlı olarak işlem sırasında oluşabilecek Al_2O_3 reaksiyon ürünü, hidrotermal cihazda basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilen liç işlemi ile birlikte yapıdan uzaklaştırılmıştır.

8.KAYNAKLAR

- [1] <http://www.etimaden.gov.tr/bor-urunleri-hakkinda-genel-bilgi-193s.htm> (Erişim tarihi: Haziran 2015)
- [2] **Habashi F. 1997.** Handbook of Extractive Metallurgy, 4, pp. 1985-2026, WILEY-VCH, Germany.
- [3] **Göktaş, M.,** 2013, Mermer Sanayi Atıklarından Yapay Kalsiyum Silikat Üretiminde Aşırı Öğütmenin Etkilerinin Seramik Malzemeler Üzerinde Araştırılması, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya
- [4] **Suryanarayana, C.,** 2001. Mechanical alloying and milling. Progress in Material Science. Vol. 46, pp. 1-184.
- [5] **Uçar G.,** 2010, Bazı Metal Sülfidlerin Mekanokimyasal Yöntemle Çözündürülmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 2010
- [6] **Alp, A., Yıldız, K., Taşkın, E., Cebeci, A., Aydın, S.,** 2008, Diasporitik boksitlerden alumina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması, TÜBİTAK MAG Projesi, No: 106M121, s:129.
- [7] **Palaniandy, S., Azizli, K. A. M., Hussin, H., Hashim, S. F. S.,** 2008, Mechanochemistry of silica on jet milling, J. Mater. Process Technol., 205, 119-127.
- [8] **Juhasz, A.Z.,** 1974, Mechanochemical activation of silicate minerals by dry fine grinding, Aufbereitungs-Technik 10, pp; 558-562.
- [9] **Welham, N.J.,** 2002, Activation of the carbothermic reduction of manganese ore, Int. J. Miner. Process., 67, 187-198
- [10] **Balaz, P.,** 2003, Mechanical activation in hydrometallurgy, Int. J. Of Mineral Processing, 72, 341-354
- [11] **Beolchini, F., Petrangelipapini, L., Toro, I., Trifoni, M.,** 2001, Acid leaching of manganiferous ores by sucrose: kinetic modeling and related statistical analysis, Minerals Engineering 14 (2), 175–184.

- [12] **Demir, F.**, 2014, Mekanik Alaşımlama Yöntemi İle FeCrC Takviyeli Ni Esaslı Kompozit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ
- [13] **Padden, S.A. ve Reed, J.S.**, 1993, Grindings Kinetics and Wear During Attrition Milling, Am. Cer. Soc. Bull., vol 77, pp. 101-103
- [14] **Balaz, P., Ebert, I.**, 1991, Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite, Hydrometallurgy 27, 141-150
- [15] **Pour Ghahramani, P., Forssberg, E.**, 2007, Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate, Int. J. Miner. Process. 82, 96–105
- [16] **BOR, F. Y.**, “*Ekstraktif Metalurji Prensipleri II*”, İTÜ, 1989
- [17] **Yücel, O., Şahin, F.Ç., Tekin, A.**, “*The Preparation of Ferroboron and Ferrovanadium by Aluminothermic Reduction*”, High Temperature materials and Processes, Vol. 15, Nos.1-2, 1996, P: 103-109
- [18] **Yücel, O., Keskin, A.O, Şahin, F.Ç.**, “*Manganez Alaşımlarının Metalotermik Yöntemle Üretimi*”, X. Proceeding of the International Metallurgy and Materials Congress, 24-28 May 2000, İstanbul, Türkiye, P: 109-116.
- [19] **O. Yücel, A. Özçelebi**, “*Reduction smelting of bursa-uludağ tungsten concentrates by the aluminothermic process*”, Scandinavian J. of Metallurgy, 29, 3: 108, 2000
- [20] **Gökdağ D., Gürü M., Toğrul, T.**, 2016, Mekanokimyasal Yöntemle Bor Oksitten Elementel Bor Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 31, No 2, 425-433, 2016
- [21] **Ricceri R., Matteazzi P.**, 2003. Mechanochemical Synthesis of Elemental Boron. The International Journal of Powder Metallurgy. Vol. 39, no.3, pp.
- [22] **Seifolazadeh A., Mohammadi S.**, 2016, Synthesis and characterization of nanoboron powders prepared with mechanochemical reaction between B₂O₃ and Mg powders, Bull. Mater. Sci., Vol. 39, No. 2, April 2016, pp. 479–486.
- [23] **Zhou J., Bai P.**, 2015, A review on the methods of preparation of elemental boron, Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2015;10: 325–338 DOI: 10.1002/apj.1892

- [24] **Balcı Ö., Ağaoğulları D.,** Çeşitli metal Borürlerin Mekanokimyasal Sentezleme ve Mekanik Alaşımlama Yöntemleri İle Üretimi” Teknik yazı, https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi156/d156_1117.pdf Erişim Tarihi:14.07.2018
- [25] **Jain A., Anthonysamy S., Ananthasivan K., Ranganathan R., Mittal V., Narasimhan S.V., Vasudeva Rao P.R.,** 2008. Characterization of electrodeposited elemental boron, *Materials Characterization*, Vol.59, pp.890-900.
- [26] **Kroll W.,J., Nies N.P., Fajans E.W.,** 1959. Production of elemental boron, United States Patent, No: 2893842 dated 07.07.1959.
- [27] **Kuehl D.K.,** 1970. Boron production, United States Patent, No:3488152 dated 06.06.1970.
- [28] **Mazza H., Sawyer D.L., Baier R.W.,** 1955. Process for producing amorphous boron of high purity, United States Patent, No: 2866688 dated 22.08.1955.
- [29] **Mierzejewska S., Niemyski T.,** 1966. Vapour growth of boron crystals. *Journal of the Less-Common Metals*. Vol. 10, no.1, pp.33-37.
- [30] **Newkirk A.E.,** 1961. Preparation and Chemistry of Elementary Boron, *Borax to Boranes*, 32, pp.27-41,
- [31] **Nies P.N., Fajans E.W., Thomas L.L., Hiebert L.E., Morgan V.,** 1958. Electrolytic production of elemental boron, United States Patent, No: 2832730 dated 29.04.1958.
- [32] **Ricceri R., Matteazzi P.,** 2003. Mechanochemical Synthesis of Elemental Boron. *The International Journal of Powder Metallurgy*. Vol. 39, no.3, pp. 48-52.
- [33] **Robb W.L.,** 1963. Process for boron production, United States Patent, No: 3115393 dated 24.12.1963.
- [34] https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php Erişim tarihi:15.07.2018
- [35] **Johnston M.D., Khajavi L.T., Li M., Sokhanvaran S., Barati M.,** 2012. High-Temperature Refining of Metallurgical-Grade Silicon: A Review. *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society* · August 2012

- [36] **Schumacher J.C., Baier R.W.**, 1961. Production of high quality boron, United States Patent, No: 3001855 dated 26.09.1961
- [37] **Chin, A.A.**, 2008. Preparation of boron and sodium tetraborate by reduction, *European Patent*, No:1887092 dated 13.02.2008
- [38] **Allen R.H., Ibrahim J.**, 1991. Preparation of high purity boron, *United States Patent*, No: 5013604 dated 07.05.1991
- [39] **Xu T.T, Nicholls A.W, Ruoff R.S**, 2006. Boron nanowires and novel Tube-Catalytic Particle-Wire hybrid boron nanostructures. *NANO: Brief Reports and Reviews*. Vol. 1, no. 1, pp. 55-63.
- [40] **Boily, S., Alamdari H., D., Dubuc, R., Gaudet, J.**, 2003. Process for the production of elemental boron by solid state reaction, World Intellectual Property Organization Patent, No: 03051773
- [41] **Oganov A.R., Chen J., Gatti C., Ma Y., Glass C.W., Liu Z., Yu T., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L.**, 2009. Ionic high pressure form of elemental boron. *Nature*. Vol. 457, no. 12, pp. 863-867.
- [42] **Yıldiran, H., Güler S.D.**, 2006. The production of elemental boron (amorphous and crystallic) in a simple and economical method, *World Intellectual Property Organization Patent*, No:135350 dated 21.12.2006
- [43] **Ricceri R., Matteazzi P.**, 2003. Mechanochemical Synthesis of Elemental Boron. The International Journal of Powder Metallurgy. Vol. 39, no.3, pp. 48-52.
- [44]**Cooper H.S., Heights S.**, 1961. Deposition of boron from fused salt baths, *United States Patent*, No: 2984605 dated 16.05.1961
- [45] **Cantaş Ç.,2007,** 'Magnezyum İndirgenmesiyle Susuz Borik Asitten Elementel Bor Üretimi ' Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Sunulmuştur .
- [46] **Taylor K., and Lansing S. W.**,1938, Studies Of Heat Of Solution Of Calcium And Magnesium Oxides And Hydroxides, Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards, Volume 21, August 1938
- [47] **Teir S., Revitzer H., Eloneva S., Fogelholm C.J., Zevenhoven R.**,2007, Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids, *Int. J. Miner. Process.* 83 (2007) 36–46

- [48] **Sua' rez M.F., Compton R. G.**,1998, Dissolution of Magnesium Oxide in Aqueous Acid: An Atomic Force Microscopy Study, J. Phys. Chem. B1998,102,7156-7162
- [49] **Yıldırım M.**, 2008, Dissolution Kinetics of Icel-Aydincik Dolomite in Hydrochloric Acid, S. Afr. J. Chem., 2008,61, 127–132
- [50] **Ćurković L., Kurajica S., FudurićJelača M., Marinković M.**, Corrosion Behaviour Of Alumina Ceramics In Aqueous HCl Solution, 12. Conference on materials, Processes, Friction and Wear, MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007
- [51] **Digby D. Macdonald And D. Owen**,1971, The Dissolution of Magnesium Oxide in Dilute Sulfuric Acid, Canadian Journal of Chemistry · February 2011, DOI: 10.1139/v71-561



ÖZGEÇMİŞ

Emrah ÇELİK

KİŞİSEL BİLGİLER

ADRES :	ELAZIĞ
TELEFON :	+90 (5 38)2644288
EPOSTA :	Umut_62_62_23_23@hotmail.com
DOĞUM YERİ/TARİHİ:	TUNCELİ / 25.03:1986
MEDENİ HALİ:	

EĞİTİM BİLGİLERİ

LİSANSÜSTÜ	2014-2018, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, ELAZIĞ
LİSANS :	2008-2013, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, ELAZIĞ
LİSE :	2002-2006, Korgeneral Hulusi SAYIN Lisesi, ELAZIĞ

İŞ DENEYİMİ

2005 - 2010	
2000 - 2005	

BİLDİĞİ YABANCI DİLLER

	İngilizce (E)
--	---------------

ARAŞTIRMA DENEYİMİ

✓	Kül Fırınlr, Öğütücü Değirmenler, Hidrotermal Chazı, Liç İşlemleri
✓	Autocad, Solidworks

İLGİLENDİĞİ DİĞER BİLİMLER

✓	Makine, Fizik
---	---------------