

Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'nin Durumu

Boron Products and Turkey

O. Addemir

İTÜ, Yüksek Teknoloji Seramik ve Kompozitleri Araştırma Merkezi, 80626, İSTANBUL

ÖZET: Bu çalışmada bor ürünleri ve üretim teknolojileri hakkında genel bilgiler yer almaktadır. Yüzyılın hammaddesi olma özelliği bulunan borun dünyadaki ürün teknolojileri ve Türkiye'deki durum irdelenmektedir.

ABSTRACT: In this study, boron products and and production technologies are reviewed in general. Boron which is one of the most crucial raw material of the century, and technologies of its products in the world and Turkey are discussed.

1 GİRİŞ

Bor bileşikleri günümüzde yaygın olarak yeni kullanım alanları bulmaktadır. Bu bileşikler yüzyıla damgasını vuracak değerdedir ve en büyük hammadde kaynağına sahip olan Türkiye için çok büyük önem arz etmektedir. Türkiye'nin refahı için bu kaynakların rasyonel olarak değerlendirilmesi geleceğimiz için çok önemlidir.

Yüksek Teknoloji Seramik ve Kompozitleri Araştırma Merkezi'nde (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 KBF₄ ile beraber ergimiş tuz rafinasyon elektrolizi ile elde edilmektedir.

Kristalin Bor: Wolfram filament üzerinde bor tın klorürün 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 berillerin hazırlanmasında kullanılır. Yan iletkenlerde dapont elemet olarak ve laser teknolojisinde kullanılmaktadır. Kristalin borun fiyatı 5000\$ / kg'dır.

Bor karbür. Geçtiğimiz on yıl içerisinde BHABHA atom araştırma merkezi Hindistan malzeme grup başkanı CK.Gupta'nın önderliğinde borkarbür üretimi teknolojilerinin geliştirilmesi ve pilot tesisin kurulması amacı ile yoğun çalışmalar yapılmıştır. Borun en stratejik ve ara hammaddesi niteliğinde olan bu malzemenin en önemli özellikleri, elmaştan sonra ikinci sertliğe sahip olması, nötron absorpsiyon kabiliyetidir. Yüksek sıcaklığa dayanımı diğer bor bileşiklerinin sentezlenmesinde ara hammadde özelliğine sahip olmasıdır. Örneğin TIB₂ üretebilmek için çok yüksek sıcaklıkta TiCVin B₄C ile reaksiyona sokulması gerekmektedir.

Özellikleri:

- Yoğunluğu : 2.51 g/cm³
- Kristal yapısı: Rombohedral
- Ergime noktası, yaklaşık 2.450°C

- * Çok yüksek sertliği. Elmas ve cBN'den sonra üçüncü sıradadır
- * Termal genleşme katsayısı: $5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- Kimyasal ataklara karşı direnci
- * Bor karbür çok yüksek nötron absorpsiyon kabiliyetine sahiptir.
- * Elektrik iletkenliği: 25°C , $0.1-10 \text{ ohmcm}$
- * Maksimum kullanıma sıcaklığı (oksitleyici şartlarda) 600°C
- * Isı iletim katsayısı $33.5 \text{ W/m}^\circ\text{K}$ 25°C

Başlıca kullanım alanları

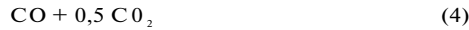
- * Refrakter endüstrisinde antioksidan olarak
- * Nükleer reaktörlerde kontrol çubuklarında, radyasyondan koruyucu duvarlarında
- * Lepleme sanayiinde aşındırıcı olarak
- * Tel haddelerinde kılavuz olarak
- * Ekstrüzyon kalıplarında
- * Metal matrisli kompozitlerde, düşük yoğunluklu sermetlerde, alüminyum matrisli kompozitlerde
- * Katı füze yakıtlarında
- * Yüzey borlama reaktiflerinde
- * Diğer borürlerin (TiB_2 , SiB_2 , MoB_2 v.b.) üretiminde kullanılmaktadır

Başlıca Üreticileri ESK - Almanya ve Mudanjiang - Çin başlıca üreticileridir.

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.

2 ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

Ark ocağında veya rezistanslı fırınlarda borik asidin veya B_2O_3 'ün karbonla birlikte aşağıdaki reaksiyona sokularak elde edilmektedir.



Toplam reaksiyon



Teorik olarak enerji gereksinimi,

$$\text{AÜ25C} = 1812 \text{ KJ/mol veya } 9,1 \text{ kWh/kgB}_2\text{C}$$

Borik asitten üretim için, borik asidin parçalanma enerjisi bu değere ilave edilmelidir. Görüleceđi gibi bor karbür üretiminde enerji önemli bir parametredir. Alüminyum üretiminde teorik olarak $6,53 \text{ kWh/Kg Al}$ 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'sirasında CO ile birlikte H_2O gaz çıkışı sebebi ile patlayıcı özellikte su gazı oluşumu söz konusu olduğu için üretimde direnç tipi fırınlar tercih edilmektedir. Borik asit bir karıştırıcıda petrol koku ile beraber iyice karıştırılarak grafit direnç fırınına beslenir. Kontrollü elektriksel parametrelerle 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 kırıcılarla 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 ayrnt 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 Öđütme ortamından kirliliğin bulaşmaması için otojen öğütme tercih edilir. Bununla beraber demir bilyalı ortamlarda da öğütme yapılabilir. Bu durumda, öğütülmüş tozun manyetik aynına ve kimyasal arındırma işleminden geçirilmesi gereklidir.

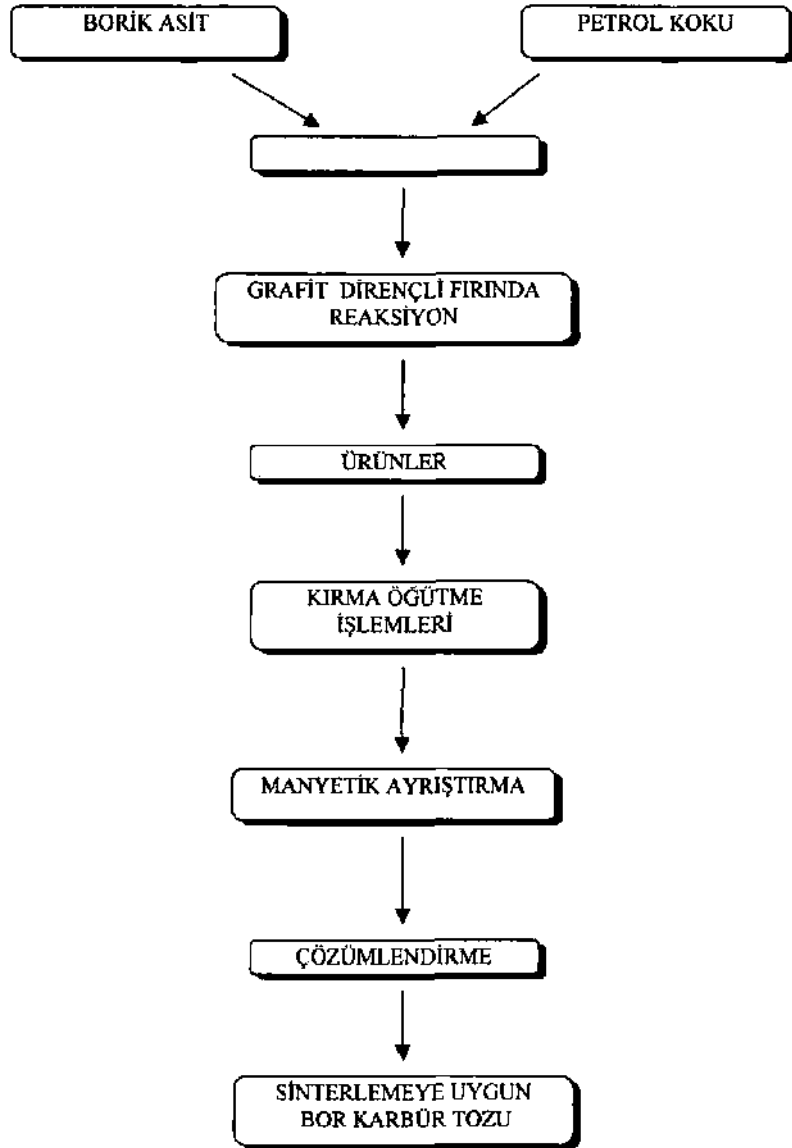
Üretilen toz malzeme her zaman tane boyutuna göre sınıflandırma işleminden geçirilir.

Bor karbür tozunun (-100 , -250 , -325 mesh) kimyasal bileşiminde $< \% 2$ serbest karbon $< \% 0,5 \text{ B}_2\text{O}_3$, $< \% 0,6 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, $< \% 0,5$ serbest bor, $< \% 0,5$ silisyum, $> 76.5\%$ toplam bor, toplam karbon $> 18.5\%$ toplam bor karbür $> 93.0\%$ aranır. Bu değerler kalitenin artması ile,

minimumlarda daha ařađı, toplamlarda daha
yüksek deđerlerdedir.

2. / Bor karbür üretim şeması

Bor karbür üretim şeması şekil 1'de
verilmektedir.



Şekil 1. Bor karbür üretim şeması

2.2 Bomitür

Hekzagonal ve kübik polimorfu olan bir bor bileşimidir. 21. asrın maddesi olmaya şimdiden aday bir malzemedir. Hekzagonal bor nitür YTSKAM laboratuvarlarında pilot çapta borik asitten ve/veya bor kabürden yüksek sıcaklıkta sentezlenmesi ile üretilmektedir.

2.2.1. Özellikleri

hBN

- Yoğunluğu : 0,4g/cm³
- Kristal yapısı: hegzagonal
- Ergime noktası: yaklaşık 2,450°C
- Sertliği Yumuşak, beyaz grafit olarak anılır
- Termal genişleme katsayısı: $5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- Kimyasal ataklara karşı dirençli
- Elektrik iletkenliği
- İsi iletim katsayısı

2.2.2 Başlıca kullanım alanları

* Hekzagonal bor nitür, günümüzde beyaz grafit adı ile anılmaktadır. Yüksek sıcaklığa dayanıklı oksidasyon direnci yüksek bir malzemedir. Toz olarak üretilen hegzagonalboraitür yüksek sıcaklıkta yağlama malzemesi olarak çok geniş kullanım alan bulabilmektedir. Diğer bazı silikat tozları ve ilavelerle süpansiyon halinde spray olarak satılmaktadır. Kullanılacak malzeme yüzeyine sıkılarak uygulanmaktadır. Örneğin kalıpların yağlanmasında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınçta presleme (hotpress ve sinterbarhıp) ile üretilen takozlar kolayca işlenebilir Cam, metalürji sektöründe nozul olarak kullanılmaktadır. 6x6x6 cm boyutlarında bir bomitür takoz 3000 USD fiyatındadır.

* hBN - TiB₂ kompozitleri termal buharlaştırma kayıkçıklarında kullanılır

* Kübikbomitür; Elmas sertliğinde mükemmel bir malzemedir. Suni elmas olarakta anılmaktadır. Hekzagonalbomitürün yüksek basınç ve sıcaklıkta preslenmesi ile üretilmektedir. 1320°C'ye kadar özelliklerim korur. Bütün aşındırıcılarda elmasın yerini almaktadır. Merkezimiz, İ.T.Ü.-KOSGEB Teknoloji geliştirme merkezi ile beraber bu malzemenin nano boyutlarında üretimi ve

teknoloji transferi konusunda çalışmalar yürütmektedir. Çalışmalarımızda ürettiğimiz kübik bomitür 5-10 nanometre boyutlardadır . Fiyatı 1 gramı 4 USD'dir.

Yeni çalışmalarda içi boş tüb halinde, yüzey alanı 300 m²/g üzerinde olan gaz absorblama özelliğine sahip türleri de yapılmaktadır. İleride bu malzemenin hidrojen v.b. gazları taşıyıcı ortam olarak kullanılması gündemdedir.

Zımparalama ve cilalama işlemlerinde, sondaj başlıklarının dişlilerinde, granit ve mermer sanayiinde, metallerin işlenmesinde kullanılmaktadır. Bu yüzölçümü kesici takım ucu olarak kullanılan WC-Co sert metallerin yerini bor nitür kompozitleri yerim alacaktır 18 mm x 12 mm x 1 mm boyutlarındaki bomitür kompozitinin fiyatı 112 USD'dir.

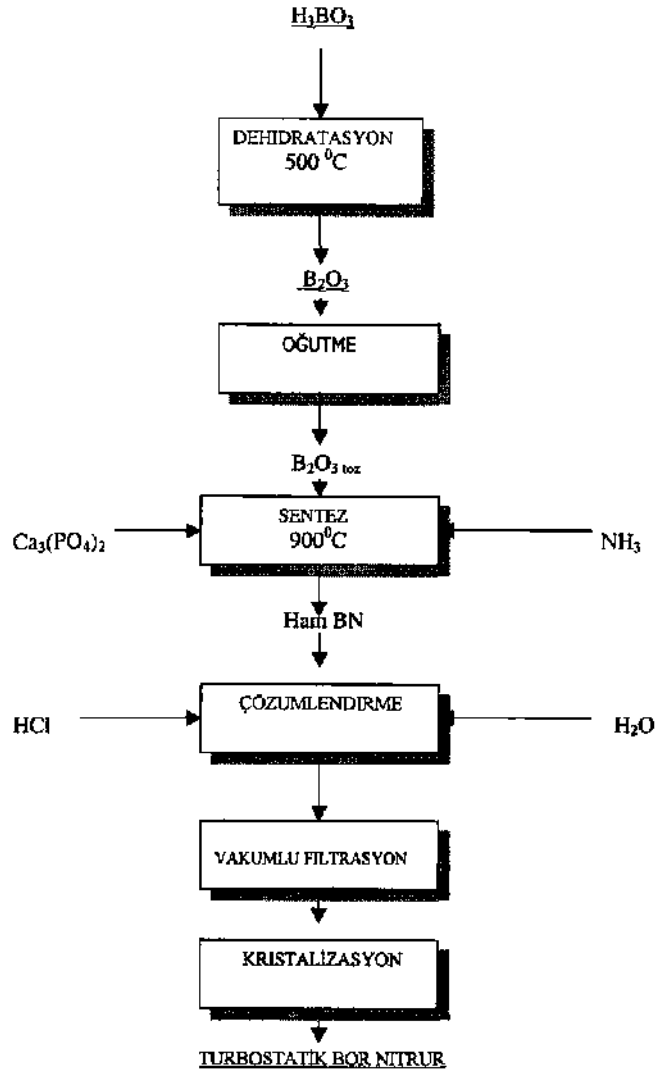
2.2.3 Üretim Teknolojileri

Hekzagonal bor nitür hBN üretim şeması Şekil 2'de verilmektedir. H3BO3 girişiyle Turbostatik Bor Nitür çıkışı arasındaki işlemler bu şekilde yer almaktadır.

3 BOR ALAŞIMLARI

Borun geçiş elemenden olan demir, nikel ve kobalt ile yapmış olduğu alaşımlardır. Bu alaşımlar çeliğin horlanmasında, bor esaslı amorf malzeme üretiminde ana malzeme niteliğindedir.

* Ferrobor, nikel bor kobalt bor: bu alaşımlar YTSKAM'da mevcut geliştirilmiş derin daldırmalı ark ocağında, borik asidin karbo termal redüksiyonu ile üretilmektedir. Feno bor çeliğe bor alaşımlandırma amacı ile verilmektedir. En önemli kullanım alan, trafo çekirdeklerinde amorf malzeme olarak kullanılmasıdır. Borlu amorf çekirdekler, olağanüstü düşük çekirdek kaybına sahip malzemelerdir. Bu malzemelerin kobaltlı, nikelli (bor alaşımı olarak üretilebilir) cinsleri özellikle yüksek frekanslı trafo çekirdeklerinde vazgeçilemez bir malzemedir. Daha üstün manyetik özellikte olanları nano boyutlarında kristaliteli cinsleri neodimyum, kullanılmaya başlamıştır. Fiyatı 50 USD / kg'dır.



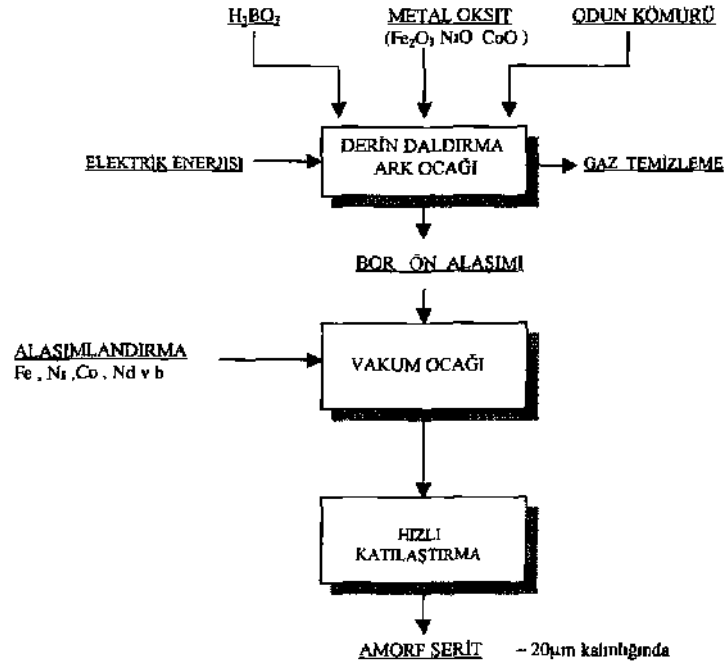
Şekil 2 Turbostatik bor nitrür Üretim şeması

* Bu malzemenin üretilen saç kılı inceliğindeki amorf tellerden EKG v b cihazlarının sensörleri imal edilmektedir. Bu telin fiyatı 200 USD/kg'dır

* Nikel-bor alaşımından üretilen toz malzeme cam kalıpların yüzeyinin sertleştirilmesinde kullanılmaktadır. Fiyatı 40 USD/kg'dır

3.1 Üretim Teknolojileri

H3BO3 ve Fe₂O₃, NiO, CoO ile elde edilen ürün için gerekli olan üretim sistemi, Şekil 3'te şema halinde verilmektedir. Üretim sürecinde ~ 20µm kalınlığında, şekilsiz sent halinde ürün elde edilmektedir.



Şekil 3' H₃B₃ ve Fe₂O₃, NiO, CoO alaşımı

4 SONUÇ VE ÖNERİLER

* ileri teknoloji Ürünü olan başlıca yukarıda sıralanan malzemelerin birim fiyatlarından da anlaşılacağı gibi bu malzemelerin katma değeri borik aside göre çok yüksektir. Bu malzemelerin dünya ticaretindeki payının ne kadar miktarda olduklarının belirlenmesi güçtür. Ancak yaklaşık olarak borun yukarıda ki ürünlerde kazandığı katma değer en az borik asidin ortalama 100 katı düzeyindedir. Türkiye'nin 700 bin ton ham ve rafine bor satışından elde ettiği gelir 220 milyon USD'dır (Ekonomist, 2001). Bu şekilde batı ülkelerinin Türkiye'den kaynaklanan borik asit kullanarak üretmiş oldukları bor bileşiklerini ticaretinde yarattıkları katma değer 22 milyar USD / yıl dolaylarında olması beklenmelidir. Özellikle hegzagonal ve kübik bor nitrür, bor karbür, TiB₂ gibi bileşikler başta olmak üzere bor bileşiklerinin önümüzdeki yıllarda gittikçe artan miktarlarda kullanılacağı kesindir. Bu sebeple ham ve rafine bora talep artacaktır. Mevcut tesis kapasitelerinin yükseltilmesi gerekecektir.

* YTSKAM laboratuvarında geliştirilen yukarıdaki bor bileşiklerinin teknoloji transferi üzerinde çalışmalar I.T.Ü.KOSGEB teknoloji merkezi ile birlikte devam etmektedir. Bu bileşiklerin üretimi yanında, ileri teknoloji ürünleri içerisinde kullanılması için araştırma-geliştirme faaliyetlerinde bulunmaktadır. Bu çerçevede uç ürünleri geliştirecek ve piyasaya sürebilecek yeni şirketlerin oluşturulması çalışmaları yapılmaktadır.

* Kübik bor nitrür kompozitleri önümüzdeki yıllarda sert metallerin yerini alacaktır. O zaman bu malzemelerin Türkiye'de yapılması durumunda, Türkiye dünya sert metal piyasasında söz sahibi olacaktır. Bu fırsatlar kaçırılmamalıdır. Bu fırsatları yakalayacak politik ve ekonomik ortamlar yaratıldığı zaman Türkiye'nin hızla kalkınacağını ve gelişmiş ülkelerin düzeyine ulaşacağı hep birlikte görebilecektir.

* Türkiye dünya bor rezervlerinin % 60'ına sahip olmasına rağmen, ileri teknoloji malzemeleri yönünden dünya ticaretinde bir katkısı

bulunmamaktadır. Türkiye'nin borik asit yönünden rekabet gücünün yüksek olması, buna karşılık batı ülkelerinin yukarıda sıralanan ileri teknoloji ürünlerine bağımlılığı, bilhassa kriz dönemlerinde bor madenlerinin özelleştirilmesini her zaman gündeme getirmektedir. Bu sebeple borun uç ürünlerinin üretimi ve ileri teknoloji ürünlerindeki özelliklerinin geliştirilmesi yönünden araştırma ve teknoloji transferi faaliyetlerinde bulunulması, bu konularda gelişmiş ülkelerle işbirliğinde bulunulması gereklidir.

O. Yücel, F. Çınar, O. Addemir, A. Tekin, "Investigating the Effect of Raw Material on Ferroboron Production", accepted for presentation at TMMOB, Chamber of Metallurgical Engineers' Meeting, 4-8 May 1993, Ankara, Turkey.

O. Yücel, G. Goller, O. Addemir, A. Tekin, "The Production of Boron Carbide as one of High Technology Ceramics", 4th International Congress on Technical Ceramics, TMMOB, The Chamber of Chem. Eng., December 10-14 1990, Ankara, Turkey.

G. Göller, O. Yücel, Ç. Toy, O. Addemir, A. Tekin, "The Catalyzing Effect of Salt on Boron Carbide Formation", - 5th National Nuclear Science Congress, May 22-24 1991, Izmir, Turkey.

KAYNAKLAR

Karacanji., Şirin,B, Yücel.O., Addemir.O., "Nikelbor ön Alaşımının Üretim Koşullarının DC Ark Fırınında İncelenmesi", TÜBİTAK, Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences. Vol. 20, 225-231,1996.

Yücel.O , Çınar.F, Addemir.O, Tekin.A. "The Preparation of Ferroboron and Ferro vanadium by Aluminothermic Reduction", High Temperature Materials and Processes, Vol.15, Nos.1-2, 103-109, 1996.

Yücel.O., Çınar.F., Addemir.O., Tekin.A., "The Preparation of Ferroboron and Ferrovandium by Aluminothermic Reduction", High Temperature Materials and Processes, Vol.15, Nos.1-2, 103-109, 1996.

Yücel.O., Çınar.F., Addemir.O., Tekin.A., "The Preparation of Ferroboron and Ferrovandium by Aluminothermic Reduction", High Temperature Materials and Processes, Vol. 15, Nos.1-2, 103-109. 1996.

N.C. Birla, O. Addemir. T. Baykara, A. Tekin, O. Yücel, S. Onurlu, "Effect of impurities on amorphous ribbon forming and rystallization characteristics in Fe-B-Si system", Proc. of 7th Int. Metallurgy and Materials Cong., UCTEA Chamber of Metallurgical Engineers, (1993)

O. Yuuel, B. Kerti, O. Addemir. A.Tekin, "CrytaUization and Phase Analysis of Amorphous Fe₇g-Bu-Sii," , 1st Conference on Glass and Ceramics, Varna Bulgaria, October 25-27 1993.

N. C. Birla, K. Gultekin, O. Addemir, A. Tekin. "Effect of Impurities on Amorphus Ribbon Forming and Crystallization Characteristics In the Fe-B-Si System", Canadian Metallurgical Quarterly. 35.1,93-100,(1996)

O. Yücel, F. Çınar, O. Addemir, A. Tekin, "Mechanism of Ferroboron Formation in a DC Arc Furnace", INFACON 7, 11-15 June 1995, Trondheim, Norway.

O. Yücel, F. Çınar, O. Addemir, A. Tekin, "Optimization of production parameters for ferroboron in a DC electric arc furnace", Seminar on New Materials and their Application in Engineering Industries, United Nations Economic Commision for Europe, Kiev, UKRAINE, (1992).

O. Yücel, F. Çınar, O. Addemir, A. Tekin, "Optimization of production parameters for ferroboron in a DC electric arc furnace", Seminar on New Materials and their Application in Engineering Industries. United Nations Economic Commision for Europe, Kiev, UKRAINE, (1992).