

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR ATIKLARININ PİRİNÇ DÖKÜMÜNDE TANE  
İNCELTİCİ OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Met. Müh. E.Ayberk MUHARREMOĞLU**

**FBE Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Üretim Metalürjisi Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Muhlis N. SARİDEDE (YTÜ)**

**İSTANBUL, 2009**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. PİRİNÇ ALAŞIMLARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ .....	2
2.1 Pirinç Alaşımlarının Sınıflandırılması.....	2
2.1.1 Alfa Pirinçleri .....	6
2.1.1.1 Fişek Pirinci (%70Cu-%30Zn) .....	6
2.1.1.2 Kırmızı Pirinç (%85Cu-%15Zn) .....	7
2.1.2 Alfa-Beta Pirinçleri.....	7
2.2 Pirinçlerde Alaşım Elementlerinin Etkisi .....	9
2.2.1 Kurşunun Etkisi .....	10
2.2.2 Kalayın Etkisi .....	10
2.2.3 Silisyumun Etkisi.....	11
2.2.3 Nikelin Etkisi .....	11
2.2.3 Alüminyumun Etkisi.....	11
2.2.3 Manganın Etkisi.....	11
2.4 Çinko Oranının Pirinç Özelliklerine Etkisi.....	11
3. BOR ATIKLARININ OLUŞUMU VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	13
3.1 Ülkemizdeki Bor Tesisleri.....	13
3.1.1 Etibank Kırka Boraks Zenginleştirme Tesisi.....	14
3.1.2 Emet Kolemanit Zenginleştirme Tesisi .....	15
3.1.3 Bigadiç Kolemanit Zenginleştirme Tesisi .....	16
3.2 Türkiye’de Ortaya Çıkan Bor Atıkları ve Değerlendirilmesi .....	17
4. PİRİNÇ TANE YAPISININ İNCELTİLMESİ.....	19
4.1 Tane Küçültme İşlemi.....	20
4.1.1 Homojen Çekirdeklenme .....	23
4.1.2 Heterojen Çekirdeklenme .....	24
4.2 Pirinçte Kullanılan Tane İncelticiler.....	25
4.2.1 Bakır-Çinko Alaşımlarında Alaşım Elementlerinin Tane İnceltmeye Etkileri.....	28

4.2.2	Bakır-Çinko Alaşımlarında Borun Tane İnceltmeye Etkisi.....	31
4.3	Borun Diğer Uygulamalarda Tane İnceltici Olarak Kullanılması.....	33
5.	TERMAL ANALİZ YÖNTEMİ İLE TANE BOYUTU TAYİNİ.....	35
5.1	Termal Analiz Cihazı.....	36
5.2	Termal Analiz Tekniği.....	37
5.3	Termal Analiz Yöntemi ile Tane Küçültmenin Belirlenmesi.....	38
5.4	Bakır-Çinko Alaşımlarında Termal Analizin Kullanımı.....	40
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
6.1	Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	45
6.3	Deneylerin Yapılışı.....	47
6.3.1	Bor Atığı Katkı Oranı Bakımından Karşılaştırılan Numunelerin Üretimi.....	50
6.3.2	İlave Yöntemi Bakımından Karşılaştırılan Numunelerin Üretimi.....	50
6.3.3	İlave İçeriği Bakımından Karşılaştırılan Numunelerin Üretimi.....	50
6.3.4	İlave Sonrası Bekleme Süresi Bakımından Karşılaştırılan Numunelerin Üretimi.....	51
7.	DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	52
7.1	Bor Atığı Katkı Oranı Bakımından Karşılaştırılan Numuneler.....	52
7.2	İlave Yöntemi Bakımından Karşılaştırılan Numuneler.....	59
7.3	İlave İçeriği Bakımından Karşılaştırılan Numuneler.....	60
7.4	İlave Sonrası Bekleme Süresi Bakımından Karşılaştırılan Numuneler.....	63
8.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
	KAYNAKLAR.....	65
	ÖZGEÇMİŞ.....	69

## SİMGE LİSTESİ

$\Delta F_v$	Serbest Hacim Enerjisi
$\Delta G$	Serbest enerji
$\Delta G_v$	Katılma için gerekli enerji
$\Delta H_f$	Metalin gizli ergime ısısı
$\Delta H_f$	Katılma entalpisi
$\gamma_{sl}$	Katı- sıvı arayüzeyinin arayüzey enerjisi
$\Delta T$	Altsoğuma
$T_m$	Denge katılma sıcaklığı
g	Gram
S	Saniye
F	Düzlemsel
R	Silindirik
P	Boru(pipe)
W	Tel(wire)
S	Şekli(shapes)
T	Tüp(tube)

## KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu
XRD	X Işınları Kırınımı
BSI	Back-Scatter Diffraction
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectrometer

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Bakır-çinko ikili denge diyagramı.....	3
Şekil 2.2 Bakır ve çinko oranlarının pirinç alaşımlarında mekanik özelliklere etkisi.....	4
Şekil 2.3 Bakır-çinko denge diyagramında bileşime göre pirinç alaşımları ve özellikleri .....	5
Şekil 2.4 Pirinç mikroyapısı .....	6
Şekil 2.5 İnküzyonların X-ışını analizi.....	6
Şekil 2.6 Tavlanmış durumdaki fişek pirincinin mikroyapısı .....	7
Şekil 2.7 Sıcak haddelenmiş Muntz metalinin mikroyapısı. ....	8
Şekil 2.8 EN standartlarına göre pirinçlerde izin verilen bakır ve kurşun oranları .....	10
Şekil 2.9 Çinko miktarının pirinç alaşımının dayanım değerlerine etkisi. ....	12
Şekil 3.1 Emet Kolemanit Zenginleştirme Tesisi akım şeması .....	15
Şekil 3.2 Bigadiç Kolemanit Tesisi akım şeması .....	16
Şekil 4.1 (a) Kaba taneli, (b) ince taneli pirinç makroyapıları .....	19
Şekil 4.2 Saf bir metal için, sıcaklığa karşı hacim-serbest enerji değişimi .....	20
Şekil 4.3 Sıvıdan katıya geçişte meydana gelen arayüzey .....	21
Şekil 4.4 Embriyo veya çekirdek çapına bağlı olarak serbest enerjideki değişim .....	22
Şekil 4.5 Altlık üzerinde küresel katı oluşumu, temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin şematik gösterimi .....	23
Şekil 4.6 Empürite üzerinde gerçekleşen çekirdeklenme .....	24
Şekil 4.7 Silikon bronzuna 117 ppm zirkonyum ilavesinden sonra oluşan tane yapıları .....	25
Şekil 4.8 Tane inceltilmiş sarı pirinçte oluşan sert noktaların ve parlatma işlemi sonrası oluşan izlerin görünümü.....	26
Şekil 4.9 Sarı pirinç tane inceltme sırasında yapıda oluşan sert noktaların değerlendirilmesi	28
Şekil 4.10 Cu-%36 Zn alaşımının (a)makroyapı, (b)mikroyapı görüntüleri .....	29
Şekil 4.11 Cu-%36Zn alaşımına %0,36 Sn ilavesinin ardından (a)mikroyapı, (b)makroyapı görüntüleri .....	29
Şekil 4.12 Cu-%36 Zn alaşımına, %0,36 Sn ve %0,35 Al ilavesi sonucu oluşan, (a)makroyapı, (b)mikroyapı görüntüleri.....	30
Şekil 4.13 Cu-%36 Zn alaşımına, %0,36 Sn, %0,35 Al ve %1,4 Pb ilavesi sonucu oluşan, (a)makroyapı, (b)mikroyapı görüntüleri. ....	30
Şekil 4.14 Sırasıyla bor ve demir katkısının sarı pirinç tane yapısına etkisi. ....	32
Şekil 4.15 Sırasıyla demir ve bor katkısının sarı pirinç tane yapısına etkisi. ....	33
Şekil 4.16 K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> + KBF <sub>4</sub> flaksları kullanılarak tane küçültme işlemi uygulanmış Al-%8Mg-%1Zr alaşımında üniform olarak dağılmış TiB <sub>2</sub> partikülleri .....	34
Şekil 4.17 Çubuk formunda üretilen Al-Ti-B mikro yapısı. ....	34
Şekil 5.1 Termal analiz ile ikili faz diyagramı oluşumunun şematik gösterimi .....	35
Şekil 5.2 Al-%7Si alaşımı için soğuma eğrisi ve ilk türev eğrisi .....	36
Şekil 5.3 Termal analiz hücresinin şematik gösterimi .....	37
Şekil 5.4 Soğuma eğrileri (a) Saf metal için (b) Katı çözünen alaşım için. ....	38
Şekil 5.5 Al-Si alaşımlarında katılaşmanın soğuma eğrisi .....	39
Şekil 5.6 Altsoğuma sıcaklığı ve altsoğuma zamanına göre tane boyutundaki değişim.....	40
Şekil 5.7 Sarı pirinç örneğine ait sıcaklık zaman grafiği .....	41
Şekil 5.8 Sarı pirinç örneğine ait dT/dt- zaman grafiği. ....	41
Şekil 5.9 Cu-%35Zn alaşımına ilave edilen alaşım elementleri sonucunda ortaya çıkan makroyapı görüntüleri .....	42
Şekil 5.10 Cu-%35Zn alaşımına ilave edilen alaşım elementleri sonucunda ortaya çıkan soğuma eğrileri.....	43
Şekil 6.1 Bor atıklarının ön işlemleri için kullanılan Ecocell marka etüv.....	46
Şekil 6.2 Bor atıklarının preslenmesinde kullanılan presleme cihazı.....	46

Şekil 6.3 Pirinç talaşının ergitilmesinde kullanılan SiC pota.....	46
Şekil 6.4 Ergitmede kullanılan Lepel marka indüksiyon fırını. ....	47
Şekil 6.5 Deneylerde kullanılan termal analiz kabı.....	47
Şekil 6.6 ASTM standardı tarafından belirlenen pirinç tane boyutu dereceleri .....	49
Şekil 7.1 D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait soğuma eğrisi ve türevi. ....	53
Şekil 7.2 D3 numaralı (%5 bor atığı) numuneye ait soğuma eğrisi ve türevi. ....	53
Şekil 7.3 D4 numaralı (%7 bor atığı) numuneye ait soğuma eğrisi ve türevi. ....	54
Şekil 7.4 Bor atığı oranı bakımından karşılaştırılan numunelerin makroyapı görüntüleri .....	55
Şekil 7.5 D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait SEM mikroyapı görüntüsü .....	56
Şekil 7.6 D3 numaralı (%5 bor atığı) numuneye ait SEM mikroyapı görüntüsü .....	56
Şekil 7.7 D4 numaralı (%7 bor atığı) numuneye ait SEM mikroyapı görüntüsü. ....	57
Şekil 7.8 D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait BSI modunda SEM görüntüsü. ....	57
Şekil 7.9 D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait BSI modundaki SEM mikroyapı görüntüsünde belirtilen 1 numaralı noktaya ait EDS analizi grafiği.....	58
Şekil 7.10 D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait BSI modundaki SEM mikroyapı görüntüsünden elde edilen faz haritası görüntüsü.....	58
Şekil 7.11 İlave yöntemi bakımından karşılaştırılan numunelerin makroyapı görüntüleri. ....	59
Şekil 7.12 D6 numaralı (%0,65 Bor atığı %0,35 tuz) numuneye ait soğuma eğrisi ve türevi. 61	
Şekil 7.13 D7 numaralı (%1 bor atığı) numuneye ait soğuma eğrisi ve türevi. ....	61
Şekil 7.14 İlave içeriği bakımından karşılaştırılan numunelerin makroyapı görüntüleri. ....	62
Şekil 7.15 İlave sonrası bekleme süresi bakımından karşılaştırılan numunelerin makroyapı görüntüleri.....	63

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bakır-çinko faz dağılımı.....	3
Çizelge 2.2 Pirinç alaşımları ve özellikleri.....	9
Çizelge 3.1 Ticari önemi olan bor mineralleri.....	13
Çizelge 3.2 Dünya bor rezervleri dağılımı .....	17
Çizelge 5.1 Cu-%35Zn alaşımına eklenen alaşım elementlerinin tane boyutuna etkileri ....	42
Çizelge 6.1 Deneylerde kullanılan pirinç talaşına ait kimyasal analiz değerleri. ....	45
Çizelge 6.2 Deneylerde kullanılan bor gölet atığına ait kimyasal analiz değerleri .....	45
Çizelge 6.3 Bor atığı katkı oranı bakımından karşılaştırılan numunelerin üretim koşulları ....	50
Çizelge 6.4 İlave yöntemi bakımından karşılaştırılan numunelerin üretim koşulları.....	50
Çizelge 6.5 İlave içeriği bakımından karşılaştırılan numunelerin üretim koşulları .....	51
Çizelge 6.6 İlave sonrası bekleme süresi bakımından karşılaştırılan numunelerin üretim koşulları.....	51
Çizelge 7.1 Bor atığı katkı oranı bakımından karşılaştırılan numunelere ait kimyasal analiz değerleri (%). ....	52
Çizelge 7.2 Bor atığı katkı oranı bakımından karşılaştırılan numunelerinin soğuma eğrilerine ait alt soğuma miktarları. ....	54
Çizelge 7.3 Bor atığı katkı oranı bakımından karşılaştırılan numunelere ait tane boyutu dereceleri.....	55
Çizelge 7.4 D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait BSI modundaki SEM mikroyapı görüntüsünde belirtilen 1 numaralı noktaya ait EDS analizi değerleri .....	58
Çizelge 7.5 İlave yöntemi bakımından karşılaştırılan numunelere ait kimyasal analiz değerleri (%).....	59
Çizelge 7.6 İlave yöntemi bakımından karşılaştırılan numunelere ait tane boyutu dereceleri .	60
Çizelge 7.7 İlave içeriği bakımından karşılaştırılan numunelere ait kimyasal analiz değerleri (%).....	60
Çizelge 7.8 İlave içeriği bakımından karşılaştırılan numunelere ait tane boyutu dereceleri....	62
Çizelge 7.9 İlave sonrası bekleme süresi bakımından karşılaştırılan numunelere ait kimyasal analiz değerleri (%).....	63
Çizelge 7.10 İlave sonrası bekleme süresi bakımından karşılaştırılan numunelere ait tane boyutu dereceleri.....	63

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında değerli bilgi ve önerileriyle çalışmalarına yön veren saygıdeğer hocam Doç. Dr. Muhlis N. SARIDEDE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ahmet EKERİM başta olmak üzere, tüm öğretim üyelerine saygılarımı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Dökümlerin gerçekleşmesinde ve literatür araştırma sürecinde bana her türlü desteği sunan saygıdeğer hocam Arş.Gör.Dr. Özkan ŞEN'e, deneysel çalışmalarında değerli fikir ve yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör Burak BİROL ve Metalürji Yük. Müh. Fatih TOPTAN'a, makroyapı çalışmalarındaki desteklerinden ötürü teknisyen Şevki ŞAHİN ve SEM görüntülerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı teknisyen Mehmet ÇALIŞKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyselerde kullanılan pirinç talaşının temin edilmesini sağlayan Pireks Bakır Alaşımları San.Tic. A.Ş.'ye ve numunelerin kimyasal analizlerini gerçekleştiren Sarbak Metal Tic. ve San. A.Ş.'ye teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımı yürütmem konusundaki hoşgörü ve desteğinden dolayı Akmetal Metalürji End. A.Ş. Genel Müdürü Sayın Dr. Fuat Can AKBAŞOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Proje dahilinde, bana her konuda destek olan sevgili arkadaşlarım ve aynı zamanda meslektaşlarım Duygu Gülfem BAYDAR, Berke Turgay GEZER ve Serhat ADIŞEN'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak bugünlere gelmemi sağlayan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

## ÖZET

Tüketim artışı ve buna bağlı olarak artan endüstriyel üretim, doğal kaynakların (hammadde ve enerji kaynakları) miktarında önemli bir azalmaya sebep olmuştur. Günümüz teknolojisi, atık olarak nitelendirilen malzemelerin yeniden kazanımına olanak sağlamaktadır. Bor üretimi sırasında ortaya çıkan atıklar da geri dönüşüm ve yeniden değerlendirilme açısından oldukça önemli bir potansiyele sahiptir.

Türkiye, dünya bor rezervlerinin yaklaşık %73'üne sahiptir ve bor gereksiniminin karşılanmasında kritik bir rol oynamaktadır. Özellikle Eskişehir'deki Etibank Kırka Boraks tesislerinden elde edilen yüksek bor oranına sahip gölet atığı farklı sektörlerde çeşitli kullanım alanlarına sahiptir.

Bu deneysel çalışmada; borun bakır alaşımlarında tane inceltici eleman olarak kullanılmasından yola çıkılarak, bor atıklarının pirinçteki tane inceltici etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucunda, bor atığı ilavesinin pirinç yapısında belirgin bir şekilde tane inceltme sağladığı belirlenmiştir. Bor atığı, döküm sırasında farklı oranlarda ve içeriklerde katılmış ve en etkili parametreler belirlenmiştir. %7 oranında katılan bor atığının en etkili tane inceltmeyi sağladığı ve tuz ilavesinin bu etkiyi daha da artırdığı tespit edilmiştir. Numunelere ait makroyapı fotoğrafları, tarama elektron mikroskobu görüntüleri ve termal analiz grafikleri incelenmiş, alt soğumalar da göz önünde bulundurularak ilave edilen bor miktarına göre tane boyutunda oluşan değişimler karşılaştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Pirinç, tane inceltme, bor atıkları, termal analiz.

## **ABSTRACT**

Increase in consumption ratios and industrial production, causes a significant decrease in natural resources such as raw materials and energy sources. Today's technology facilitates the recycle of the materials characterized as "waste product". The waste products that occurs form production of boron has an important potential for recycling. Turkey owns the %73 of the earth boron reserves and has a critical role in providing the world's boron needings. Especially the lake waste that includes high boron ratios which is obtained from Etibank Kirka Boraks Facility, has variable application areas in industry.

Based on the subject of usage of the boron's as grain refiner in copper alloys, the effect on boron to the grain refinement in brass was examined in this study. According to the results, effective grain refinement has been achieved with the use of boron waste. The waste has been added with different amounts and ingredients for determination of the optimum parameters. At conclusion the addition of boron with a ratio of %7 provides the best refining effect. In addition to this, when used together with salt, the grain refining effect increased. The SEM images, DTA analyses graphs were also examined and the changes in grain size according to boron addition amounts were also investigated.

**Key words:** Brass, grain refining, boron wastes, DTA.

## 1. GİRİŞ

Bor rezervleri açısından dünyada en zengin durumda olan ülkemizde, çeşitli bor ürünlerinin üretimi gerçekleşmektedir. Bu üretim prosesleri sonucunda ortaya çıkan ve doğaya zararlı olan bor atıkları farklı sektörlerde hammadde olarak kullanım açısından önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Çevre bilinci gelişmeden önce bu atıklar maden alanlarının yakınlarındaki sahalara, atık barajlarına, denizlere, göllere veya nehirlere boşaltılmaktaydı. Ancak günümüzde zenginleştirme tesislerinden çıkan bor atıklarından belli sektörlerde yararlanma ya da bu mümkün değilse en uygun biçimde bertaraf etme yoluna gidilmektedir.

Şimdiye kadar bor atıkları ile ilgili yapılan çalışmalar;. bor atıklarının geri kazanımı, atıkların çevreye zarar vermeden depolanması ya da inşaat ve seramik sanayinde kullanılmasına yöneliktir. Uygulanan bu işlemler sayesinde, hem atıl durumda bulunan bu kaynaklar ülke ekonomisine kazandırılmış olup, hem de bor atıklarının çevreye verdiği olumsuz etkiler en aza indirilmiş olmaktadır.

Bu yöntemlerin dışında, bor mineralinin bakır alaşımları üzerindeki tane inceltici etkisinden yola çıkılarak, ülkemizdeki bor zenginleştirme tesislerinde ortaya çıkan bor atıklarının kurşunlu sarı pirinç üzerindeki tane inceltici etkisinin araştırılması dikkat çekici bir konudur. Daha önceki çalışmalarda bakır alaşımlarında tane küçültme için ilave edilen borun, sürekli dökümde akışkanlığı ve sıcak yırtılmaya karşı direnci arttırdığı belirlenmiştir. Hem alüminyum hem de bakır alaşımlarında bor oldukça etkili bir tane inceltici eleman olarak kabul edilmektedir. Bor ve demirle inceltilebilir kurşunlu ve kurşunsuz sarı pirinçlerde tane küçültmenin etkisi uzun süre korunmaktadır.

Bu çalışmada da, pirinç ergiyiğine bor atığı ilavesi ile tane boyutunda meydana gelen küçülme miktarları karşılaştırılmış ve en uygun parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. PİRİNÇ ALAŞIMLARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Pirinçler, kullanım sıklığı açısından bakır alaşımları arasında ikinci sırada yer alır. Kolay işlenebilirlik, yüksek korozyon direnci, döküme elverişli oluşu ve iyi teknolojik özellikleri sebebiyle çok geniş bir kullanım alanına sahiptir (Kondracki vd., 2005).

Bakır alaşımları; bileşimlerine, maruz kaldıkları mekanik ya da ısıl işlemlere bağlı olarak değişen özellikler gösterebilen mühendislik alaşımlarıdır. Bu nedenle mühendislik uygulamalarında kullanım ve üretim maliyetleri açısından çelikten sonra ikinci sırada gelmektedirler [1].

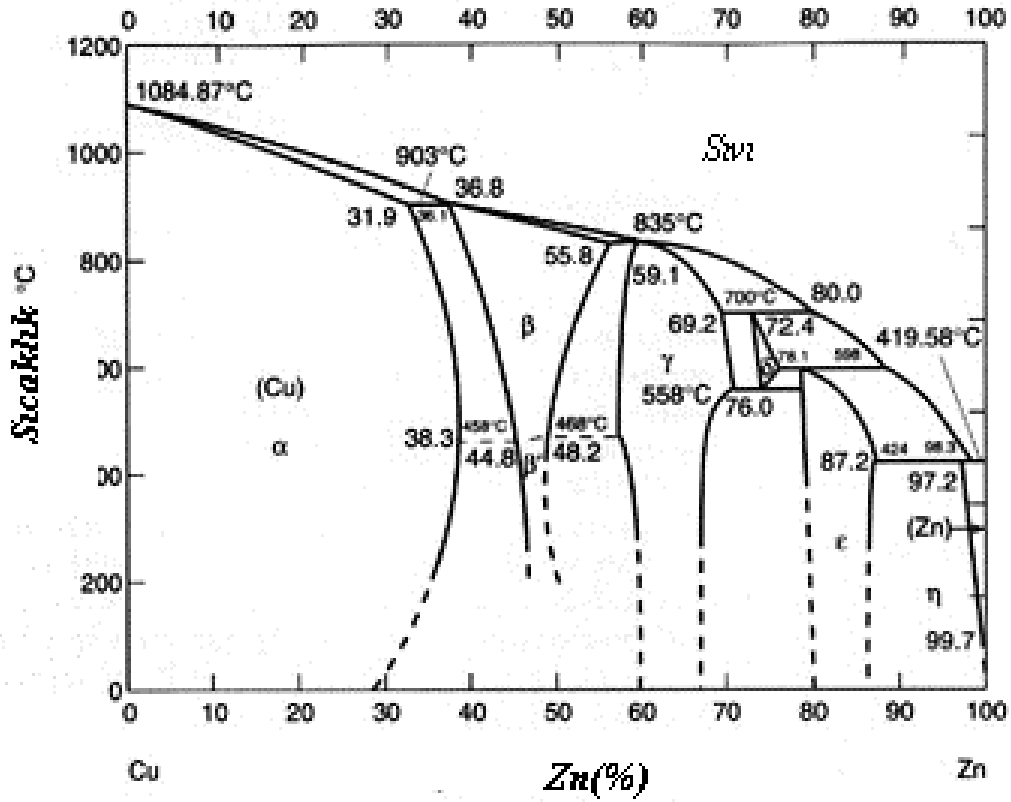
Bakır içerisine çinko ilavesi ile pirinç üretimi, çinkonun en eski ve en önemli uygulama alanıdır. Bakır içerisine kalay ilavesi ile bronzların keşfi pirinçlerin keşfinden daha eskidir ve bu buluş ilkel çağda insanlığın en önemli buluşlarından biridir. Çinko metalürjisinin zor oluşu nedeniyle pirinçler, MÖ 2. yüzyıla kadar üretilenmemişlerdir. Hindistan, Çin ve Romalılar ile Avrupa'da sementasyon prosesinin kullanılmaya başladığı bu tarihlerde çinko oksit ve odun kömüründen oluşan karışım bir pota içine yüklenmiş ve üzeri bakır tabakası ile kaplanmıştır. 1000°C'ye ısıtılan potada çinko oksit indirgenmiş ve çinko buharı oluşmuştur. Bakır içerisinde çözünen çinko miktarı yaklaşık olarak %30'a ulaştığında alaşım ergimeye başlamış ve potadan alınarak taş levhalardan yapılan kalıplar içerisine dökülmüştür. Birçok yüzyıl boyunca pirinç üretiminde bu yöntem kullanılmıştır. Ancak bu yöntemle % 30'dan fazla çinko içeren alaşımın üretilmesi mümkün olamamıştır. 13. ve 14. yüzyılda Hindistan ve Çin'de geliştirilen yeni metotlarla her iki elementin direkt olarak alaşımlandırılması ile daha yüksek oranda Zn içeren pirinçlerin üretimi mümkün olmuştur (Morgan, 1985).

### 2.1 Pirinç Alaşımlarının Sınıflandırılması

Pirinçler, özel amaçlı kullanıma yönelik olarak üretilen, diğer metalleri de düşük miktarlarda içermekle birlikte, temelde bakır-çinko alaşımı olarak tanımlanmaktadır (Akgün, 2000).

Pirinç alaşımları saf bakır ve çinkonun ergitilmesi ile elde edilir, genellikle fazla miktarda temiz pirinç hurdası da ilave edilir. Teknik yönden yalnız %54'ten fazla bakır ihtiva eden pirinç alaşımları önem taşır. Yapıda daha az bakır bulunması halinde oluşan alaşım çok gevrek ve kırılabilir bir yapıya sahip olur (Ersümer, 1976).

Pirinçler; mekanik dayanımları, korozyon dirençleri, işlenebilirlik kolaylığı ve renkleri nedeni ile endüstriyel açıdan önem taşıyan bakır alaşımlarındandır. Özellikle bakır içerisine belli limitler dahilinde çinko ilavesi ile meydana gelen pirinç alaşımlarına referans teşkil eden temel faz diyagramı Şekil 2.1'de verilmiştir [1].



Şekil 2.1 Bakır-çinko ikili denge diyagramı [3].

Bakıra çinko ilave edildiğinde katı ergiyik meydana getirirler ve bunun sonucu olarak yapıda  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları oluşur. Oluşan bu fazların yapıdaki yüzde bileşimleri Çizelge 2.1'deki gibidir:

Çizelge 2.1 Bakır-çinko faz dağılımı [1].

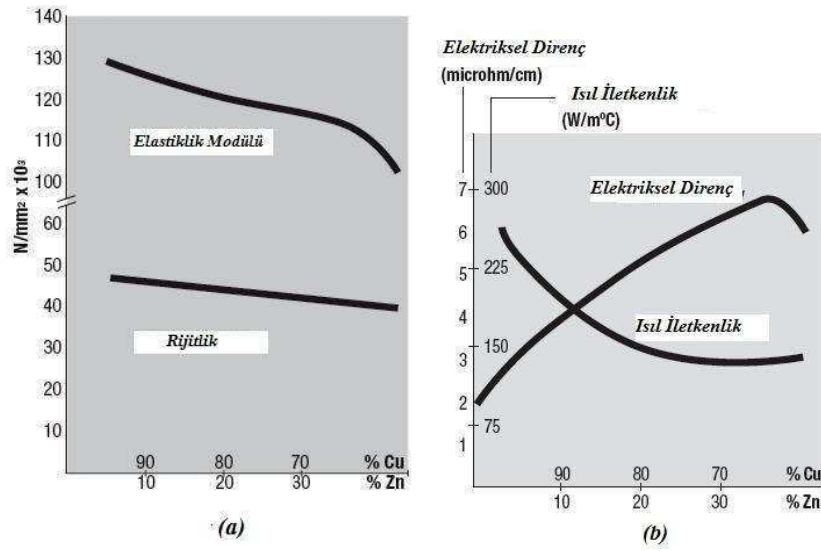
BİLEŞİM ORANI		KATILAŞMA SONRASI FAZLAR	400°C'ye YAVAŞ SOĞUTMA SONUCU FAZLAR
Bakır (%)	Çinko(%)		
100-67,5	0-32,5	$\alpha$	$\alpha$
67,5-63	32,5-37	$\alpha+\beta$	$\alpha$
63-61	37-39	$\beta$	$\alpha$
61-55,5	39-45,5	$\beta$	$\alpha+\beta'$
55,5-50	45,5-50	$\beta$	$\beta'$
50-43,5	50-56,5	$\beta$	$\beta'+\gamma$
43,5-41	56,5-59	$\beta+\gamma$	$\beta'+\gamma$

Pirinç alaşımları, yapılarındaki bakır ve çinko oranlarına göre değişen elektriksel ve mekanik özellikler gösterirler.

Çekme dayanımı; çinko miktarının artmasıyla artar. Yapıda  $\beta$  fazının oluşmasıyla aniden artan çekme dayanımı,  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının yapıda eşit dağıldığı bileşime gelindiğinde en yüksek değere ulaşır. Yapıda  $\gamma$  fazının belirmesiyle çekme dayanımında ani bir düşüş görülür.

Uzama miktarı;  $\beta$  fazı ortaya çıkana kadar çinko miktarının artmasıyla doğru orantılı olarak artar. Ancak  $\beta$  faz bölgesine gelmeden hemen önce düşüş gösterir.  $\gamma$  fazının oluştuğu bileşimlerde uzama miktarı çok düşüktür.

Sertlik; bileşimde  $\beta$  fazının oluşmasıyla önemli ölçüde artar ve  $\gamma$  fazı oluştuğunda da bu değerde herhangi bir düşüş yaşanmaz [1].



**Şekil 2.2** Bakır ve çinko oranlarının pirinç alaşımlarında (a) mekanik ve (b) elektriksel özelliklere etkisi [2].

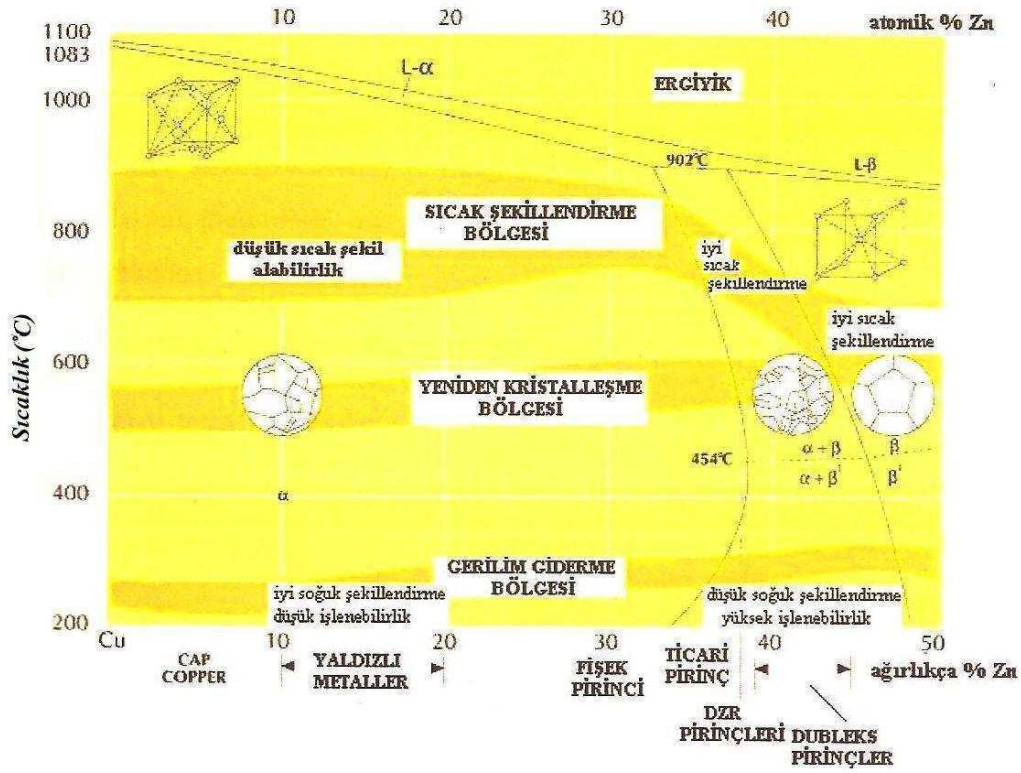
Bakır içerisine %37'ye kadar çinko ilave edildiğinde, çinko bakır içerisinde çözünür ve uniform bir katı çözelti oluşur. % 37'ye kadar çinko içeren bakır-çinko alaşımları, kübik yüzey merkezli kristal kafes sistemindedir ve alfa pirinçleri olarak adlandırılır. Alfa pirinçleri kübik yüzey merkezli olduğundan kolayca deforme edilebilirler. Alfa pirinçleri, yüksek dayanım, yüksek süneklik ve yüksek soğuk şekillendirme özelliğine sahip alaşımlardır. Çinko miktarı arttıkça dayanım değerleri de artmaktadır (Akgün, 2000).

% 37'den daha yüksek miktarda çinko ilavesi, orjinal katı çözelti alfa ile birlikte daha çok çinko bileşeni içeren yeni bir katı çözelti fazının oluşmasına neden olur. Bu faza beta fazı denir [2]. Bu nedenle % 37-46 oranında Zn içeren pirinçler alfa ve beta fazlarının bir arada bulunduğu heterojen yapıdadır ve bu pirinçler "dubleks pirinçler" olarak adlandırılmaktadırlar (Akgün, 2000).

Pirinçlerde kübik hacim merkezli kristal kafes yapısına sahip faza beta adı verilir. Beta pirinçleri alfa pirinçlerine nazaran daha kırılğan ve serttir. Bunun yanı sıra artan sıcaklıkla beraber çok iyi sıcak şekillendirme özelliği gösterir. % 46,5-50 oranında çinko içeren pirinçler çok yavaş soğutulduklarında oda sıcaklığında yapı tamamen betadan ibaret olur.

Herhangi bir uygulama için uygun olan pirinç alaşımını seçme problemi, pirinçleri alfa ve alfa-beta pirinçleri olmak üzere iki gruba ayırma ile basitleştirilebilir (Saridede, 2005).

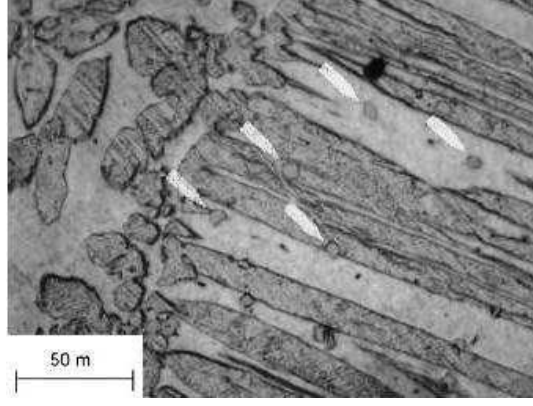
Pirinç alaşımlarının çinko oranına göre özelliklerini gösteren denge diyagramı Şekil 2.3'te görülmektedir (Altuner, 2005).



**Şekil 2.3** Bakır-çinko denge diyagramında bileşime göre pirinç alaşımları ve özellikleri (Altuner, 2005).

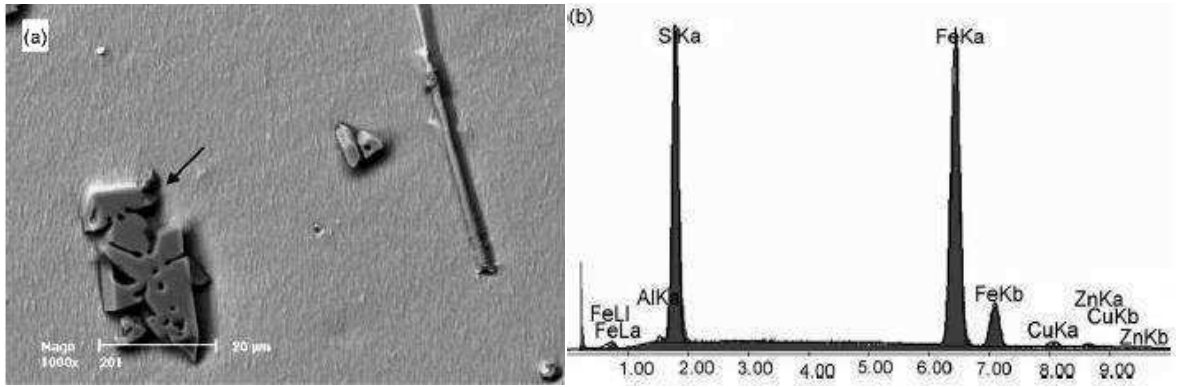
Pirinç alaşımlarında görülen bir diğer faz ise gama fazıdır. Ancak çok yüksek oranda çinko içeren bu faz, ne yüksek sıcaklarda ne de düşük sıcaklıklarda işlenebilme ve şekillendirilme özelliğine sahip olmadığından endüstriyel anlamda bir öneme sahip değildir (Akgün,2000).

Döküm yöntemi ile üretilen pirinçlerde yapıda demir bakımından zengin inklüzyonlar da oluşur. Şekil 2.4'te HNO<sub>3</sub> ile dağlanmış bir pirinç mikroyapısı görülmektedir. Yapıda α ve β' fazlarının yanı sıra inklüzyonlar da bulunmaktadır (Kondracki vd., 2005).



**Şekil 2.4** Pirinç mikroyapısı (Oklarla işaret edilen bölgeler inklüzyonlar, koyu bölgeler  $\alpha$ , açık renkli bölgeler  $\beta'$  fazı) (Kondracki vd., 2005).

Oluşan inklüzyonların kimyasal bileşimini belirlemek için yapılan X-ışını analizlerden elde edilen sonuçlar Şekil 2.5'te verilmiştir. Çalışmalarda, inklüzyonların  $Fe_xSi_y$  ve  $CuZn_y$  intermetalik fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. (Hansen ve Anderko, 1958)



**Şekil 2.5** Inklüzyonların X-ışını analizi (a) Alan ölçümü (b) Okla işaretlenen inklüzyonun nokta analizi (%71,15 Fe, %25,35 Si, %1,72 Zn, %0,60 Al) (Hansen ve Anderko, 1958).

### 2.1.1 Alfa Pirinçleri

Alfa pirinci ya da soğuk şekillendirme pirinçleri olarak bilinen pirinçler minimum % 63 bakır içeren alaşımlardır. Sadece alfa fazı içeren ve dengesiz soğuma şartları nedeni ile betanın çok az miktarda çöktüğü bu pirinç alaşımları oda sıcaklığındaki süneklik özellikleri ile tanınırlar. Alfa pirinçleri haddeleme, tel çekme, bükme, derin çekme ve soğuk dövme yöntemleri ile yüksek oranda kolaylıkla şekillendirilebilmektedir (Akgün 2000).

Yaygın olarak kullanılan alfa pirinçleri aşağıdaki gibidir:

#### 2.1.1.1 Fişek Pirinci (%70Cu-%30Zn)

Alfa pirinçleri arasında en çok kullanılan pirinç türüdür. Bu alaşım derin çekme yöntemi ile fişek kovanlarının yapımında kullanılır. Dayanım ve yumuşaklık özelliklerinin optimum

kombinasyonunu gösterir ve bu özelliği ile kolaylıkla derin çekilebilir. Ayrıca daha yüksek Zn içeren diğer pirinçlere göre daha yüksek korozyon direncine sahiptir. Fişek pirinci olarak tanınan 70/30 pirinçleri fişek kovanlarının yanı sıra ısı değıştiricilerde ve ahşap vida ve perçinlerinin yapımında da kullanılmaktadır (Altuner, 2005).



**Şekil 2.6** Tavlanmış durumdaki fişek pirincinin mikroyapısı.(Dağlayıcı:  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ; büyütme 75x.) (Smith, 2001).

#### **2.1.1.2 Kırmızı Pirinç (%85Cu-%15Zn)**

Yüksek oranda (%80-90) bakır içeren pirinç alaşımları kırmızı pirinç olarak tanınırlar. Halk arasında dekoratif görünümünden dolayı yıldızlı pirinç olarak da geçer. Kırmızı pirinçlere örnek olarak CuZn10, CuZn18 ve CuZn20 (CZ101-CZ103) verilebilir. Bu alaşımlar renklerinden dolayı, dekoratif metal donanımlarının üretiminde, mimari uygulamalarda, ucuz takılarda ve kostüm düğme ve rozetlerinin yapımında kullanılır (Altuner, 2005).

#### **2.1.2 Alfa-Beta Pirinçleri**

% 38-42 Zn içeren pirinçler; alfa-beta pirinçleri, dubleks pirinçler ya da sıcak şekillendirme pirinçleri olarak adlandırılır. Alfa pirinçleri ile karşılaştırıldıklarında oda sıcaklığında şekil alabilirlikleri daha sınırlıdır. Alfa-beta pirinçlerinde beta fazının varlığı soğuk şekillendirme kabiliyetini düşürürken, ekstrüzyon, dövme ya da döküm yolu ile sıcak şekillendirme kabiliyetini artırır. Alfa-beta pirinçleri daha yüksek oranda Zn içerdiğinden dayanım değerleri daha yüksektir. Ayrıca alfa pirinçlerinden daha ucuzdur. Ancak bu pirinçler çinkosuzlaşma korozyonuna karşı daha hassas olduklarından bu tür korozif atakların meydana gelebileceği uygulamalar için uygun değildirler. Alfa-beta pirinçlerinin en çok kullanıldığı yerlere örnek olarak conta, boru bağlantıları, musluk, vana, yangın söndürücüler, radyatör

göbekleri ve yaylar verilebilir. En yaygın olarak kullanılan alfa-beta pirinçleri %60 Cu ve %40 Zn içeren Muntz metali ve gemici pirincidir (Akgün, 2000), [1,2].

Şekil 2.8'de sıcak haddelenmiş Muntz metalinin mikroyapısı görülmektedir. Yapıda koyu renkli görülen bölgeler beta fazı, açık renk görülen bölgeler ise alfa fazını teşkil etmektedir.



**Şekil 2.7** Sıcak haddelenmiş Muntz metalinin mikroyapısı (Dağlayıcı:  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ; büyütme 75x.) (Smith, 2001).

Alfa-beta pirinçlerine az miktarda (%1) Sn ilavesi pirincin korozyon dayanıcını artırır. Bu pirinçler su ya da deniz suyu uygulamalarında kullanılır. Günümüzde deniz suyu uygulamalarında % 2 oranında alüminyum içeren gemici pirinçleri kullanılmaktadır. Bu pirinç alaşımları CZ11 ve CZ 112 olarak da gösterilirler [2].

Çizelge 2.1'de bazı pirinç alaşımlarının kimyasal bileşimleri ve mekanik özellikleri hakkında bilgi verilmiştir. (ASM Handbook, 1990).

**Çizelge 2.2** Pirinç alaşımları ve özellikleri (ASM Handbook, 1990).

Alaşım	Kimyasal Bileşim(%)	Ticari Kullanım Şekli (a)	Çekme Dayanımı (MPa) (b)	Akma Dayanımı (MPa) (b)	50 mm'de Uzama
C21000 Yıldız metali	95,0Cu-5,0Zn	F,W	234-441	69-400	45-4
C22000 Ticari bronz	90,0Cu-10,0Zn	F,W,R,T	255-496	69-427	50-3
C23000 Kırmızı pirinç	85,0Cu-15,0Zn	F,W,R,P	269-724	69-434	55-3
C26000 Fişek pirinci	70,0Cu-30,0Zn	F,R,W,T	303-896	76-448	66-3
C26800- C27000 Sarı pirinç	65,0Cu-35,0Zn	F,R,W	317-883	97-427	65-3
C28000 Muntz metali	60,0Cu-40,0Zn	F,R,T	372-510	145-379	52-10
C33500 Düşük kurşunlu pirinç	65,0Cu-0,5Pb-34,5Zn	F	317-510	97-414	65-8
C33500 Orta kurşunlu pirinç	65,0Cu-1,0Pb-34Zn	F,R,W,S	324-607	103-414	60-7
C33500 Yüksek kurşunlu pirinç	64,5Cu-2,0Pb-33,5Pb	F,R	338-586	117-427	52-5
C36000 Serbest kesme pirinci	61,5Cu-3,0Pb-35,5Zn	F,R,S	339-468	124-310	53-18

(a) F: düzlemsel(flat), R: silindirik(rod), P: boru(pipe), W: tel(wire), S: şekilli(shapes), T: tüp(tube)

(b) Değerler ticari alaşımların en yumuşak ve en sert hali arasında verilmiştir. Pirinçlerin mekanik özellikleri temperleme koşullarına bağlıdır. Alaşımlar standart temper koşullarındadır.

## 2.2 Pirinçlerde Alaşım Elementlerinin Etkisi

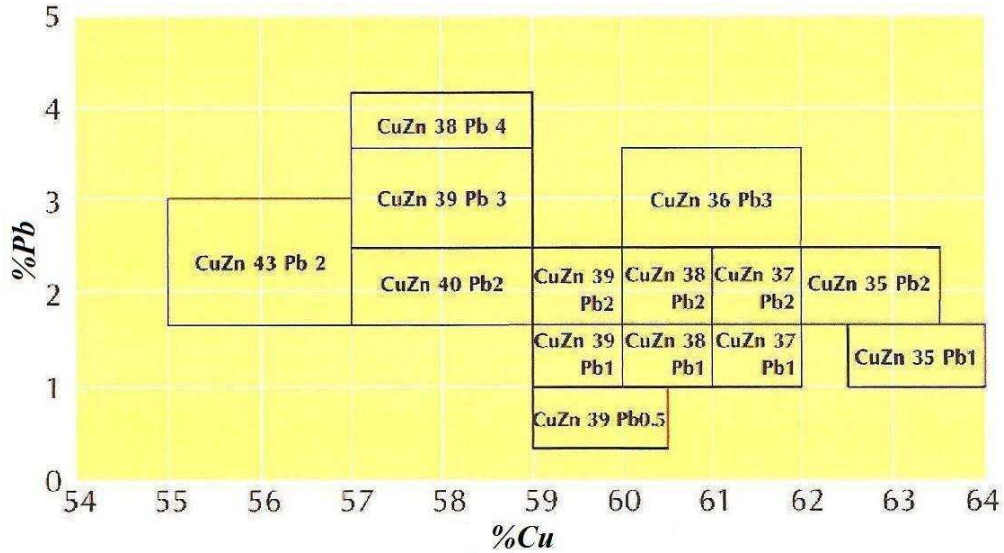
Cu-Zn alaşımı olan pirinçlerde Zn miktarının artması ile dayanım değerinin ve sıcak şekil alabilirliğin arttığı, soğuk şekillendirme özelliğinin ise azaldığı bilinmektedir. Ancak pirinçlere farklı özellikler kazandırmak amacı ile diğer alaşım elementleri de kullanılmaktadır. Pirinçlere alaşım elementi ilave edilmesinin başlıca amacı:

- işlenebilirliği arttırmak,
- dayanımı yükseltmek,
- korozyon direncini arttırmak,
- diğer özel durumlar için gerekli özellikleri kazandırmaktır.

Pirinçlerde alaşım elementi olarak en çok kurşun, kalay, silisyum, alüminyum, nikel ve arsenik kullanılmaktadır (Altuner, 2005).

### 2.2.1 Kurşunun Etkisi

Pirinçlerin özelliklerini geliştirmek amacı ile ilave edilen alaşım elementlerinin başında kurşun gelmektedir. % 3'e kadar kurşun ilavesi alfa-beta pirinçlerinin işlenebilirliğini gözle görülür biçimde attırır. Ancak korozyon direnci üzerinde herhangi bir etkisi yoktur. Kurşun, bakır ve çinko ile katı çözelti oluşturmaz ve yapı içerisinde küçük kürecikler halinde yer alır (Smith, 2001). Kurşun içeren pirinçlerin mikroyapıları, kurşun içermeyen pirinçlerin mikroyapılarıyla hemen hemen aynıdır. Saf kurşun ilavesi kendini tane sınırlarında ve interdentritik boşluklarda çökelti taneleri olarak gösterir (Morgan, 1985). Şekil 2.8'de EN standartlarına göre Pb içeren pirinçlerin gösterimi verilmiştir [1].



Şekil 2.8 EN standartlarına göre pirinçlerde izin verilen bakır ve kurşun oranları [2].

Alfa-beta pirinçlerine kurşun ilavesi işleme esnasında küçük talaş kaldırmaya neden olur ve böylece işlem alanında kolayca temizlenen bu talaş sayesinde alaşımın talaşlı işlenebilirliği artar.

### 2.2.2 Kalayın Etkisi

Pirinçlere kalay ilave edilmesinin başlıca nedeni deniz suyuna, sıcak suya ve buhara karşı dayanımın artırılmasıdır. Kalay ilavesi alaşımın korozyon direncini artırır. Gemici pirinçleri olarak tanınan pirinçler bu nedenle kalay içerir. % 1,4'e kadar kalay ilavesi mekanik özellikleri pek etkilemez (Akgün,2000), [2].

### 2.2.3 Silisyumun Etkisi

Silisyum, pirincin dayanımını artırır. Bu nedenle bazı durumlarda döküm pirinçlerine Si ilave edilir. Silisyumlu pirinçlerin sürtünme ve aşınma dayanımları çok iyidir. Silisyumun bir diğer etkisi de pirinçlerin kaynağı esnasında akıcılığı artırması ve çinkonun oksidasyonunu azaltmasıdır (Sarıdede, 2005).

### 2.2.4 Nikelin Etkisi

% 10-20 oranında nikel içeren bakır-nikel-çinko alaşımları özel bir pirinç sınıfını oluşturur ve nikel gümüşü olarak adlandırılır. Bu alaşımların görünümü tipik pirinç görünümünden çok gümüşe benzemektedir. % 10'un altında nikel ilavesi pirinçlere ince doku özelliği verir. En yüksek çekme dayanımı ve uzama değerleri % 2-5 nikel oranında elde edilir. % 10'un üzerinde nikel içeren pirinçlerin rengi beyazdır. Bu pirinçlerin kararma direnci oldukça iyi ve korozyon dirençleri yüksektir. Nikel gümüşleri kuyumculukta, madeni para yapımında, deniz suyuna dayanıklı parçalarda kullanılır. Bu alaşımların en büyük dezavantajı pahalı oluşlarıdır (Sarıdede, 2005).

### 2.2.5 Alüminyumun Etkisi

% 5'e kadar alüminyum ilavesi pirincin sertliğini, çekme dayanımını ve oksitlenmeye karşı direncini artırır. Ayrıca alüminyum, pirincin ergitilmesi esnasında oksitlerin temizlenmesine yardımcı olduğundan dökümde inklüzyonların azalmasını sağlar. Alüminyum pirinçlere saf olarak katılabildiği gibi bakır-alüminyum alaşımı olarak da katılabilir. % 4'e kadar alüminyumdu pirinçler deniz suyu korozyonuna karşı oldukça dayanıklıdır [2].

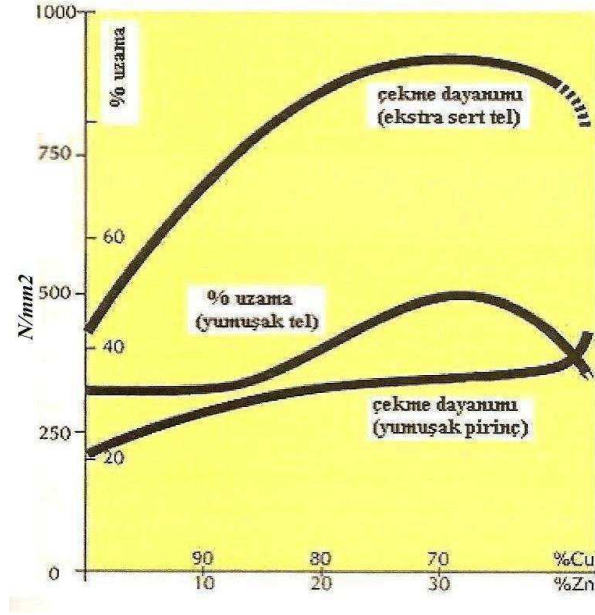
### 2.2.6 Manganın Etkisi

Pirinçlere mangan ilave edilmesinin başlıca nedeni diğer özelliklerle beraber oksit giderme özelliğidir. Aynı zamanda mangan pirincin sertliğini artırır. Pirinçlere mangan ilavesi manganlı bakır şeklindedir. Mangan ayrıca pirinçlerin sıcak işlenebilirliğini artırır. Manganlı pirinçler deniz suyuna karşı dayanıklıdır. Manganlı pirinçler gemi pervaneleri, torpil kovanları ve vanaların yapımında kullanılır [2].

## 2.4 Çinko Oranının Pirinç Özelliklerine Etkisi

Çinko miktarının artması ile pirinçlerin dayanım değerleri yükselmektedir. Şekil 2.9'da çinko miktarının pirinçlerin çekme dayanımı ve % uzama değerleri üzerine etkisi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 70/30 pirincinin bu kadar ön planda olmasının nedeni korozyon

direnci iyi olan bu yumuşak alaşımın dayanım değerinin de yüksek olmasıdır. (Altuner, 2005).



**Şekil 2.9** Çinko miktarının pirinç alaşımının dayanım değerlerine etkisi(Altuner, 2005).

### 3. BOR ATIKLARININ OLUŞUMU VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Artan tüketim ve buna bağlı olarak artan endüstriyel üretim, doğal kaynakların (hammadde ve enerji) kullanılabilirliğinde önemli bir düşüşe sebep olmuştur. Buna karşılık, doğrudan geri dönüşümü mümkün olmayan yan ürünlerin ya da istenmeyen malzemelerin artışı yeni çözümler üretmeyi şart kılmıştır. Günümüz teknolojisi, daha önceden artık olarak nitelendirilen malzemelerin yeniden kazanımına olanak sağlamaktadır (Yılmaz, 2002).

Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri), kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum perborat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki  $B_2O_3$  (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda  $B_2O_3$  bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Bu mineraller arasında en önemlileri tinkal ve kolemanittir. Bunların yanı sıra üleksit, kernit, probertit ve szyabelit de ticari açıdan önemlidir. Madencilik faaliyetleri sonucunda genellikle zenginleştirilmiş üleksit, tinkal, kolemanit, boraks veya borik asit gibi mineraller elde edilir. Bor kullanılarak üretilen bor bileşiklerinin ise en önemlileri boraks pentahidrat, susuz boraks, boraks dekahidrat ve borik asittir (Yılmaz, 2002).

**Çizelge 3.1** Ticari önemi olan bor mineralleri (Yılmaz, 2002)

Mineral	Formülü	% $B_2O_3$	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	51,0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Hidroborasit	$CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$	50,5	Emet
Pandermit (Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49,8	Sultançayır, Bigadiç

#### 3.1 Ülkemizdeki Bor Tesisleri

Dünyada en büyük olduğu bilinen Türkiye borat yatakları, Zonguldak-Mersin çizgisinin batısında olup tümü karasal neojen tortulları ile sınırlandırılmıştır. Türkiye'de bilinen ve şu

anda işletilmekte olan borat yatakları Batı Anadolu'da, özellikle Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Mustafakemalpaşa yörelerinde bulunmaktadır. Diğer taraftan dünya bor mineralleri toplam rezervi yaklaşık 1 milyar ton civarındadır ve Türkiye, dünyadaki bor hammadde rezervlerinin %73'üne sahiptir. Bunlardan Eskişehir ilinin, Seyitgazi ilçesine bağlı Kırka bucağının 4 km batısında bulunan Sarıkaya-Kırka yatakları Türkiye'nin en büyük boraks potansiyelini teşkil etmektedir (Gökbora, 1985).

- Kırka, Çankaya'da genellikle tinkal olmak üzere az miktarda kolemanit, kurnakovit, inderit, tonelit, inderborit, meyerhofferit, inyoit ve üleksit,
- Emet-Hisarcık ve Espey'de çoğunlukta kolemanit olmak üzere az miktarda da üleksit,
- Bigadiç'te kolemanit ve üleksit,
- Kestelek'te kolemanit yatakları mevcuttur (Yaşar, 1994).

Bor konsantresi üretimi, Eti Holding Eti Bor A.Ş.'ye ait Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek İşletmeleri'nde gerçekleştirilmektedir. Bu tesislerde konsantre bor üretimi, yıkama işlemi sonunda dağıtma ve sınıflandırma sonucunda killi malzemenin uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Bor türevleri tesisleri ise yine Eti Bor A.Ş.'ye ait Kırka Bor Türevleri Tesisi'nde Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Susuz Boraks; Bandırma Bor Türevleri Tesisi'nde Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Borik Asit ve Sodyum Perborat üretimi şeklindedir. (Güyağüler, 2001).

### **3.1.1 Etibank Kırka Boraks Zenginleştirme Tesisi**

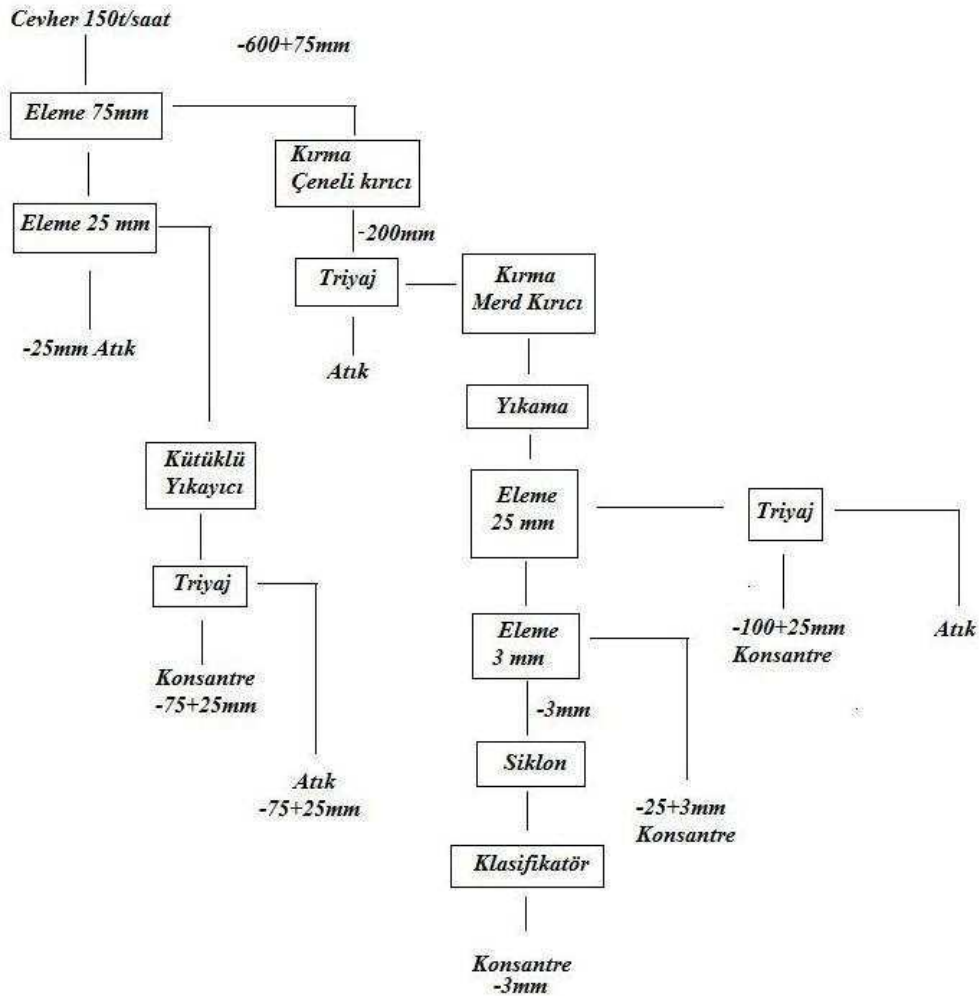
1975 yılında kurulan Kırka Boraks Zenginleştirme Tesisi % 24 -26 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli 600 bin ton tüvenan cevher işleyerek % 34.5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli konsantre üretmek üzere kurulmuştur. Üretim işlemleri sonucu tesiste %15-18 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli atık ortaya çıkmaktadır (Önal ve Ateşok, 1994).

Tesisin konsantratör servisi kırma-eleme ünitesi ile yıkama ünitesinden meydana gelir. Kırma-eleme ünitesinde 25mm'nin altına ufaltılan cevher buradan yıkama ünitesine sevk edilir. Buradaki karıştırıcılarda sürtünme ve aşınma ile kil taneleri süspansiyon halinde suya karıştırılır ve böylece boraks kristalleri serbest hale gelmiş olur. Karıştırıcıları terk eden pülp halindeki cevher 1 mm'lik elekten geçirilir ve elek üstündeki taneler kaba konsantre olarak elevatöre sevk olunur. Elek altına geçen taneler ise hidrosiklonlara pompalanır. Hidrosiklonlarda 1mm'lik katı taneciklerin bir kısmı süspansiyondan ayrılmak suretiyle yıkama kazanına beslenmektedir. Yıkama kazanından alınan 1 mm'lik katı içeren süspansiyon

diğer siklon grubuna pompalanır. Siklon altı klasifikatöre verilir, siklon üstü ise atık olarak atılır. Klasifikatörlerde ayrıca yıkama işlemine tabi tutulan tanecikler ince konsantre olarak elde edilerek yine elevatöre sevk edilir. Elevatörde birleşen kaba ve ince konsantre santrifüj kurutuculara verilir. Rutubeti kısmen alınan konsantre, nakil bantları ile siloya taşınarak işlem tamamlanır (Gökbora, 1985).

### 3.1.2 Emet Kolemanit Zenginleştirme Tesisi

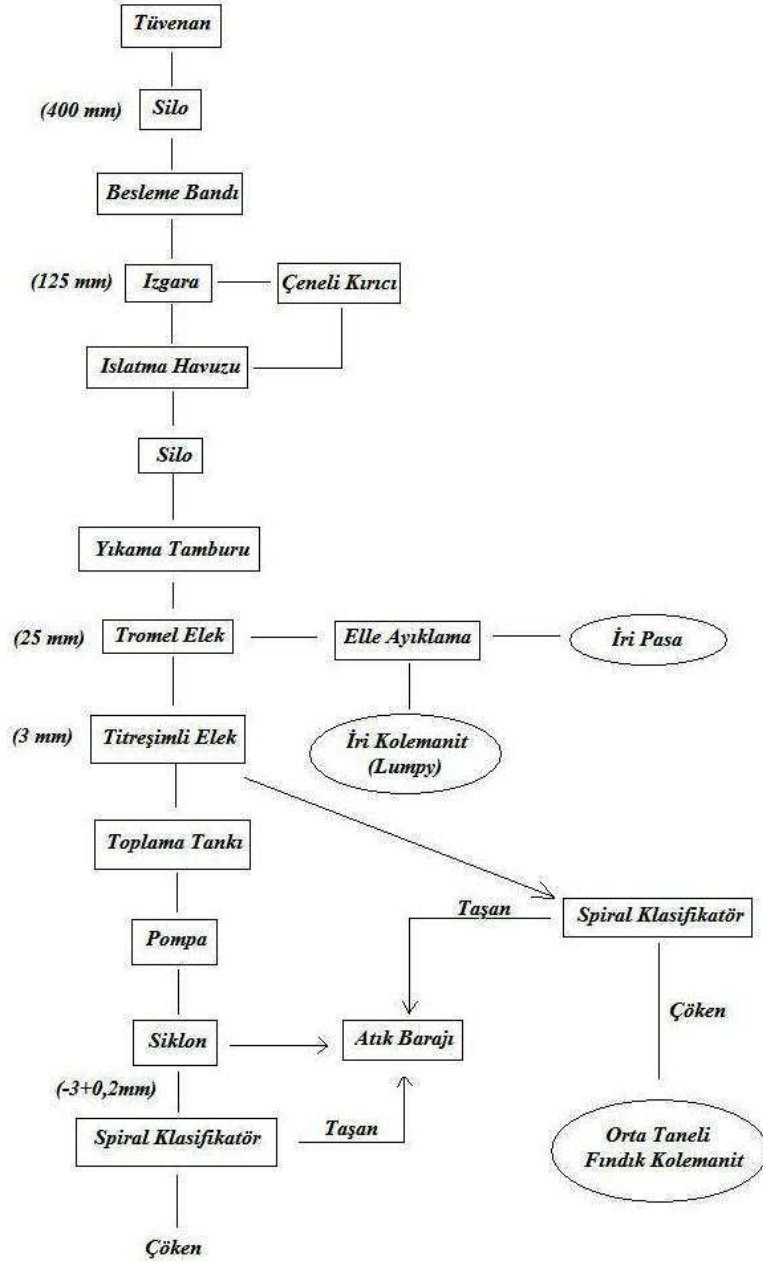
1962 yılında çalışmaya başlayan Emet konsantratörü 450.000 ton/yıl kapasiteli olup, konsantratörde kolemanit triyaj, yıkama, dağıtma yöntemleri ile zenginleştirilmektedir. Tesiste %28.5  $B_2O_3$  ve %17-28  $B_2O_3$  içeren cevherlerden, -100+25 mm boyutunda ortalama %45  $B_2O_3$  içerikli, -25+3 mm boyutunda %41.0  $B_2O_3$  içerikli, ve -3+0.02 mm boyut grubunda %40  $B_2O_3$  içerikli konsantreler üretilmektedir. Atılan artığın  $B_2O_3$  tenörü ise %11-14 arasında değişmektedir (Önal ve Ateşok, 1994).



Şekil 3.1 Emet Kolemanit Zenginleştirme Tesisi akım şeması (Önal ve Ateşok, 1994)

### 3.1.3 Bigadiç Kolemanit Zenginleştirme Tesisi

400 bin ton/yıl kapasiteli Bigadiç Kolemanit Zenginleştirme Tesisi'nde hem kolemanit hem de üleksit ayrı ayrı zenginleştirilmektedir. % 30.5  $B_2O_3$  içerikli kolemanit cevheri, -125+25 mm boyut grubunda %42  $B_2O_3$ , -25+3 mm boyut grubunda %36  $B_2O_3$  içerikli konsantreler elde edilmektedir (Önal ve Ateşok, 1994).



Şekil 3.2 Bigadiç Kolemanit Tesisi akım şeması (Önal ve Ateşok, 1994).

### 3.2 Türkiye’de Ortaya Çıkan Bor Atıkları ve Değerlendirilmesi

Türkiye, toplam dünya bor rezervlerinin yaklaşık %73’üne sahiptir ve bor gereksiniminin karşılanmasında kritik bir rol oynamaktadır [4].

**Çizelge 3.2** Dünya bor rezervleri dağılımı (Bin Ton-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [4].

ÜLKE	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV	MUHEMEL MÜMKÜN REZERV	TOPLAM REZERV	TOPLAM REZERVDEKİ PAY
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72,20
A.B.D	40.000	40.000	80.000	6,80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8.50
Çin	27.000	9.000	36.000	3,10
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0,80
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1,60
Şili	8.000	33.000	41.000	3,50
Peru	4.000	18.000	22.000	1,90
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1,30
Sırbistan	3.000	0	3.000	0,30
TOPLAM	369.000	807.000	1.176.000	100,00

Genelde bor atıklarına, zenginleştirme sırasında atığa kaçan borun tekrar kazanılması amacıyla suda bekletme+mekanik dağıtma+sınıflandırma, gravite yöntemleri, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, soda liçi, çözeltme+flokülasyon, flotasyon, ısıl işlem (kalsinasyon, dekrepitasyon) ve briketleme yöntemleri uygulanmaktadır(Doğan vd., 1997, Yamık vd., 1995). Ayrıca son zamanlarda ses ötesi dalgaların kil uzaklaştırmadaki etkinliği ve atıklardaki borun doğrudan çözme helazonu ile kazanımı araştırılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır (Alp ve Özdağ, 2000, Ediz, 1999).

Bor konsantratör tesislerinde uygulanan elle ayıklama, mekanik dağıtma+sınıflandırma yöntemleri anca iri boyutlara uygulanabilmekte, ince boyuttaki (<0,5mm) cevherler ise atık barajına gönderilmektedir (Özbayoğlu vd., 2001).

Atıklardaki killerin içinde ferromanyetik ve paramanyetik minerallerin bulunması durumunda sabit mıknatıslı yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılar etkili bir ayırım yapabilmektedir(Griffin ve Downing, 2001).

Flotasyonla yapılan bor zenginleştirmede mekanik dağıtma ve sınıflandırma ile kil içerikli şlamın atılması ve doygun bor çözeltileri üzerinde çalışılması gereği üzerinde durulmaktadır (Aytekin vd., 1988). Şlam halinde bulunan kilin bor mineralleri üzerine şlam kaplama mekanizması nedeniyle flotasyon verimini düşürdüğü kanıtlanmıştır (Gülgönül vd., 1997). %5 oranında kil varlığında bile flotasyon verimi büyük oranda düşmektedir (Hançer vd.,

1993). Madencilik faaliyetleri sırasında ortaya çıkan atıkların, miktarlarının giderek artması, depolanacağı yer, doğa tahribatı, atıkların stabilitesi ve emniyeti, hava, toprak, su kirliliği ve ıslah çalışmaları başlıca çevre sorunlarıdır (Karadeniz, 1996).

Cevher zenginleştirme tesislerinde ortaya çıkan bu atıklar, genellikle ince boyutlu katı veya pülöp halindedir. Çevre bilinci gelişmeden önce bu atıklar maden alanlarının yakınlarındaki sahalara, atık barajlarına, denizlere, göllere veya nehirlere boşaltılmaktaydı. Günümüzde ise zenginleştirme tesis atıklarından yararlanma ya da yararlanmak mümkün değilse en uygun biçimde bertaraf etme yoluna gidilmektedir. Atıkların uygun biçimde değerlendirilmesinde elde edilecek avantajları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür (Karadeniz, 1996):

- Atıkların stoklanmasından ortaya çıkacak sorunlar ve stoklama maliyeti ortadan kalkacaktır,
- Çevre kirliliği en az seviyeye inecektir,
- Üretilen yeni ürünle ek bir kazanç elde edilecektir,
- Atıkların yer üstü ve yer altı sularını kirletmesi önlenecektir.

Atıkların atık sahasında çok fazla yer kaplamaması ve çevre kirliliğinin azaltılması amacıyla atıklar, preslenerek kompaktlaştırılabilir (Badruk vd., 1997).

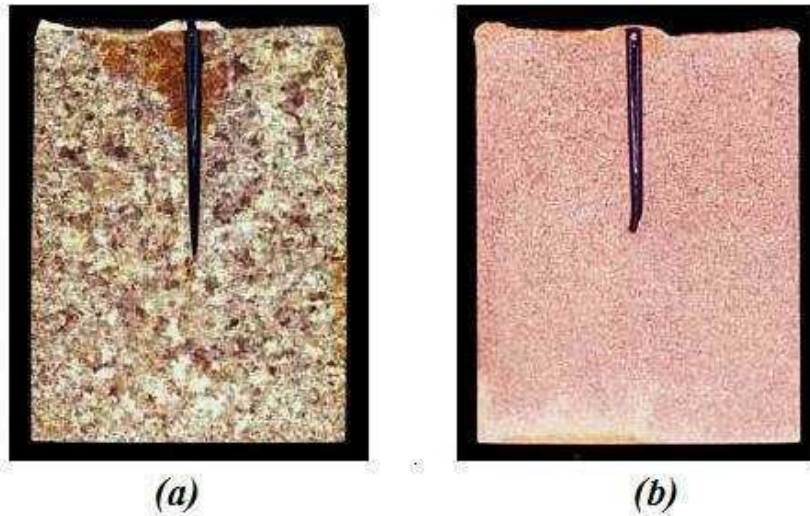
Atıklar göletlere verilmeden önce uygun floküjasyon ve koagülasyon yöntemleriyle katı sıvı ayırımına tabi tutulur. Susuzlaştırma ile göletlerin hızlı bir şekilde dolması engellenebileceği gibi elde edilen sıvı tekrar kullanılmak üzere tesise de beslenebilir. Atıkların diğer sektörlerde farklı amaçlarla kullanılabilmesi için susuzlaştırma işleminin gerekliliği, göz ardı edilmemesi gereken bir unsurdur (Sabah ve Yeşilkaya, 2000).

#### 4. PİRİNÇ TANE YAPISININ İNCELTİLMESİ

Tane küçültme işlemi, uzun yıllardır akademik ve endüstriyel alanlarda geniş uygulama alanı bulan ve ortaya atılmış birçok farklı teoriye sahip olması nedeni ile bilimsel anlamda oldukça ilgi çeken bir uygulama olmuştur (Yu ve Liu, 2006).

Tane küçültme işlemi, malzemenin mekanik özelliklerini arttırmak amacıyla uygulanan bir işlemdir. Bu işlemin amacı, ergiyiğe bir takım ilaveler yapılarak, ergiyiğin çekirdeklenmeye teşvik edilmesidir. Daha fazla aktif çekirdekleyici, tane boyutunun küçülmesini sağlamaktadır (Babazadeh,1999). Tane küçültme işleminin en önemli prensibi ergiyik içerisine çekirdekleyici bir ajanın tane büyümesini engelleme ve eşeksizli küçük tanelerin oluşumunu teşvik etmektir (Moldovan ve Popescu, 2004).

Pirinç alaşımlarında, tane inceltmeyle ilgili bugüne kadar yapılan çalışmalar, diğer metallerle karşılaştırıldığında yok denecek kadar az miktardadır. Daha önceki çalışmalar, tane küçültme olayının 3 yöntem ile gerçekleştiğini göstermektedir. Bunlardan ilki olan aşılama yönteminde, çekirdeklenmeyi sağlayan bir ajan ilavesiyle katılaşıma sağlanarak daha hızlı bir soğuma ile daha ince bir tane yapısı elde edilir. Bu mekanizmanın doğru işleyebilmesi için aşılama işlemi, ergiyik likidus sıcaklığına ulaşmadan önce yapılmalıdır. İkinci yöntemde katı-sıvı ara yüzeyini arttırmak amacıyla ortama soğutucu ilavesi yapılır. Üçüncü yöntem ise büyümekte olan katı-sıvı ara yüzeyine alaşım elementi ilave ederek dentrit kollarının parçalanmasını sağlamaktır. Bu sayede daha küçük boyutlu tanelerin oluşması sağlanır. Şekil 3.1’de kaba taneli ve ince taneli pirincin makroyapıları görülmektedir (Sadayappan vd., 2004).



Şekil 4.1 (a) Kaba taneli, (b) ince taneli pirinç makroyapıları (Sadayappan vd., 2004).

#### 4.1 Tane Küçültme İşlemi

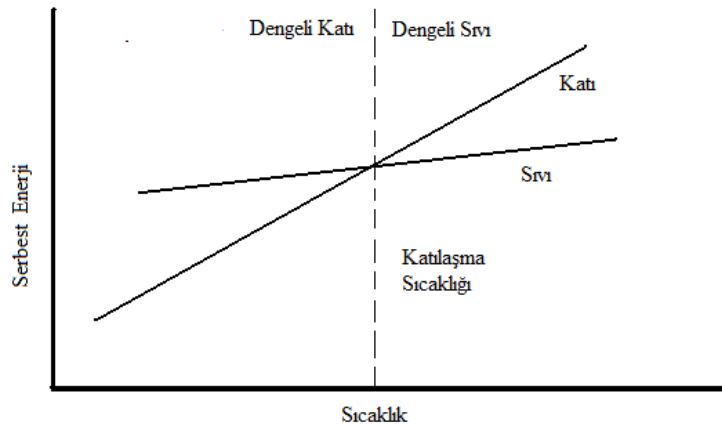
Tane küçültme mekanizmasının anlaşılabilmesi için öncelikle katılaşmada çekirdeklenme mekanizmalarının bilinmesi gerekmektedir. Çekirdeklenme homojen ve heterojen çekirdeklenme olmak üzere ikiye ayrılır (Çelebi, 2001).

Tane küçültme işlemi, çekirdeklenme ve tanelerin büyüme karakterleriyle yakından ilgilidir (Kashyap ve Chandrashekar, 2001). Çekirdeklenme, küçük katı parçacıkların sıvıdan, embriyolararak düzenli bir yapıya geçmesi ile gerçekleşir. Çekirdek kararlı olmadan önce minimum kritik çap olarak nitelendirilen bir değere gelmelidir. Katının büyümesi, atomların sıvıda oluşan çekirdeklere geçmeleri ile gerçekleşir ve bu şekildeki büyüme, sıvı bitene kadar devam eder (Askeland,1998). Bu durum Valmer ve Weber'in (1925) çekirdeklenme fikirlerine dayanmaktadır. Teori homojen ve heterojen çekirdeklenmeyi kapsamaktadır. Katılaştıran saf bir metalde çekirdek oluşumu için gerekli kritik boyut, eşitlik 4.1'de gösterilmiştir:

$$r = \frac{-2\gamma_s L}{\Delta G_v} \quad (4.1)$$

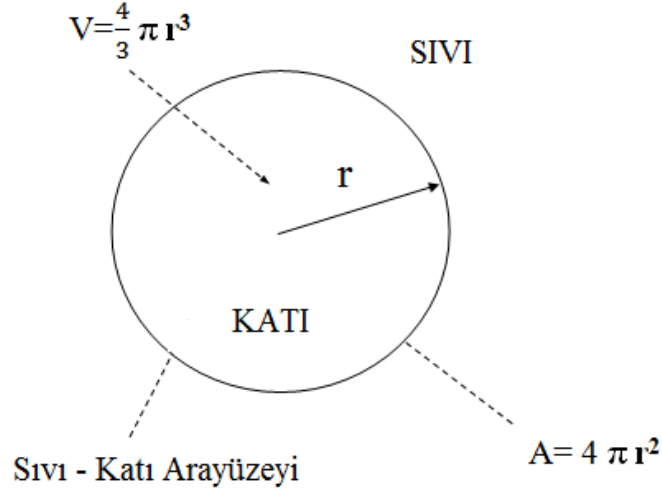
(Kashyap ve Chandrashekar, 2001).

Sıvı haldeki bir malzeme, katılaşma sıcaklığının altına soğutulduğu zaman malzemenin katılaşması beklenir. Çünkü katının kristal yapısının enerjisi; sıvının enerjisinden daha azdır. Sıcaklık, katılaşma noktasından daha aşağıya düştüğünde, giderek büyüyen enerji farkı, katının daha dengeli bir hale gelmesini sağlar. Bu durum Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Katı ve sıvının arasındaki bu enerji farkı serbest hacim enerjisidir ( $\Delta F_v$ ) (Askeland,1998).



**Şekil 4.2** Saf bir metal için, sıcaklığa karşı hacim-serbest enerji değişimi. (Katılaşma sıcaklığının altındaki katı, daha düşük bir serbest enerjiye sahiptir ve dengelidir. Bu enerji farkı, hacim serbest enerjisidir.) (Askeland,1998).

Bununla birlikte, katının oluşması için katı ile sıvıyı ayıran bir ara yüzeyin oluşması gerekmektedir (Şekil 4.3). Bu durumda yüzey serbest enerjisi, arayüzey enerjisi ile birleşir. Geniş yüzeyler, yüzey serbest enerjisini artırır; yani, büyük yüzey alanı daha büyük yüzey enerjisi demektir.

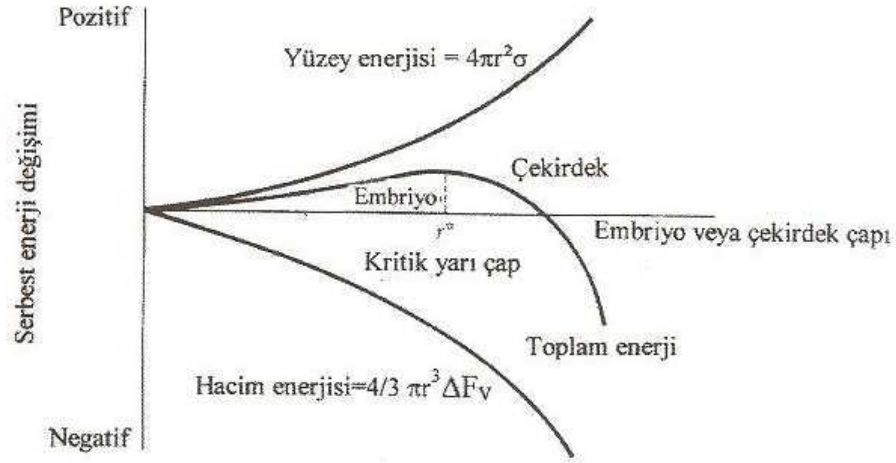


**Şekil 4.3** Sıvıdan katıya geçişte meydana gelen arayüzey (Askeland,1998).

Sıvı, katılaşma noktasına kadar soğutulduğunda, sıvı içerisindeki atomlar kümeleşerek katı malzemeye benzeyen küçük bir bölge oluştururlar. Bu küçük katı parçacıkları, “embriyo” olarak adlandırılır. Embriyo oluştuğunda, hacim serbest enerjisinde azalma ve yüzey serbest enerjisinde ise bir artış gösterir. Bu da toplam serbest enerji değişimini meydana getirir. Böylece toplam serbest enerji,

$$\Delta F = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta F_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (4.2)$$

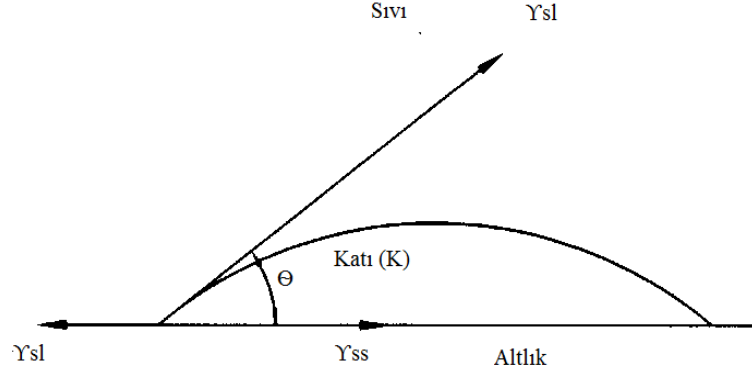
olmaktadır. Burada;  $\frac{4}{3} \pi r^3$ , yarıçapı  $r$  olan küresel embriyonun hacmini ifade eder.  $4 \pi r^2$  küresel embriyonun yüzey alanı, “ $\sigma$ ” serbest yüzey enerjisi ve “ $F_v$ ” negatif değişen hacim serbest enerjisidir. Serbest enerjideki değişiklik, embriyonun boyutuna bağlıdır (Şekil 4.4).



**Şekil 4.4** Embriyo veya çekirdek çapına bağlı olarak serbest enerjideki değişim. (Sıvı-katı sisteminin toplam serbest enerjisi, katının boyutu ile değişir. Katı, kritik yarıçaptan küçük ise embriyo, büyük ise çekirdektir.) (Askeland,1998).

Embriyo çok küçük ise, embriyonun daha fazla büyümesi serbest enerjinin yükselmesine neden olur. Büyüme yerine embriyonun tekrar erimesi durumunda ise serbest enerjide bir azalma meydana gelir ve bu durumda metal sıvı halde kalır. Sıvı, denge katılaşma sıcaklığının altında bulunduğu için soğumuş olacaktır. Gerçek sıvı sıcaklığı ile denge katılaşma sıcaklığı arasındaki fark “alt soğuma” olarak adlandırılır. Sıcaklık, denge katılaşma sıcaklığının altında olduğu halde çekirdeklenme henüz oluşmamıştır ve büyüme başlayamaz. Eğer embriyonun boyutu, kritik çekirdek yarıçapını geçtiğinde, boyutu daha da arttıkça toplam enerji azalır. Bu durumda oluşan katı kararlıdır ve çekirdeklenme oluşmuştur. Artık çekirdek olarak adlandırılan katı parçası büyümeye başlar. Çekirdeklenme, ancak yeterli sayıda atom kendiliğinden katı üretmek için kümeleştiğinde ve çapı, kritik çaptan büyük olduğunda oluşur. Bu durumda, kritik yarıçap toplam serbest enerji değişim eğrisi üzerinde maksimum noktaya karşılık gelir (Şekil 4.4) (Askeland,1998).

Bununla birlikte, Şekil 4.5’te gösterildiği gibi, temas açısı sıfıra yaklaştığında çekirdeklenme oranı artmaktadır (Kashyap ve Chandrashekar, 2001).



**Şekil 4.5** Altılık üzerinde küresel katı oluşumu, temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin şematik gösterimi (Kashyap ve Chandrashekar, 2001).

#### 4.1.1 Homojen Çekirdeklenme

Sıvının sıcaklığı, denge katılaşma sıcaklığının daha da altına düştüğünde, atomlar kümeleşerek, kritik yarıçaptan daha büyük bir embriyo oluşturacaktır. Bununla birlikte alt soğuma, embriyonun kritik boyutu geçmesini sağlayacak kadar büyük olduğunda homojen çekirdeklenme gerçekleşir.

Toplam serbest enerji eşitliğinin diferansiyeli alınır, kritik çekirdeklenme boyutu tahmin edilebilir.

$r=r^*$  olduğunda serbest enerji eğrisinin maksimum noktada olmasından dolayı  $r'$ 'ye göre diferansiyeli sıfırdır.

$$\frac{d}{dr}(\Delta F) = \frac{d}{dr} \left[ \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta F_v + 4 \pi r^2 \sigma \right] = 0 \quad (4.3)$$

$$4 \pi r^{*2} \Delta F_v + 8 \pi r^* \sigma = 0 \quad (4.4)$$

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta F_v} \quad (4.5)$$

Hacim serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\Delta F_v = \frac{-\Delta H_f \cdot \Delta T}{T_m} \quad (4.6)$$

Burada, “ $\Delta H_f$ ” metalin gizli ergime ısı, “ $T_m$ ” ise denge katılaşma sıcaklığıdır. Sıvının sıcaklığı “ $T$ ” olduğunda

$$\Delta T = T_m - T \quad (4.7)$$

olur. Bu eşitlik “altsoğuma”yı ifade eder. Ergime ısı sıvıdan katıya dönüşüm sırasında bırakılan ısıyı temsil eder. Eşitlik (4.5) ve (4.6) birleştirildiğinde,

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H_f \cdot \Delta T} \quad (4.8)$$

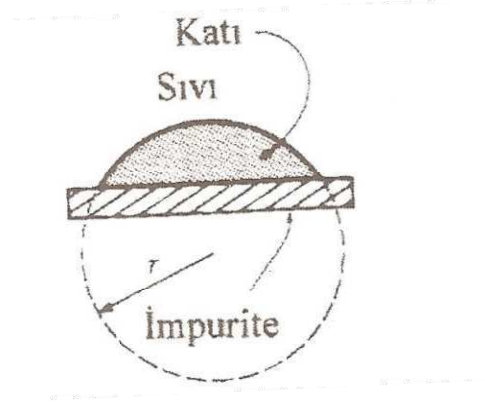
elde edilir. Altsoğuma artarken, çekirdeklenme için gerekli kritik yarıçap azalır. Bir yaklaşım olarak, homojen çekirdeklenme

$$\Delta T = 0.2 T_m \quad (4.9)$$

olduğunda oluşur (Askeland,1998).

#### 4.1.2 Heterojen Çekirdeklenme

Laboratuvar deneyleri dışında, sıvı metal içinde homojen çekirdeklenme asla olmaz. Sıvı ile temas halinde bulunan kalıp duvarları, yabancı maddeler (empüriteler) veya katı parçacıkları, sıvının çekirdeklenmesi için uygun yüzey sağlayabilirler (Şekil 4.6).



**Şekil 4.6** Empürite üzerinde gerçekleşen çekirdeklenme (Çekirdeğin yüzey enerjisinde küçük bir artış olabileceği sanılmaktadır. Bu, heterojen çekirdeklenmenin nispeten daha az bir alt soğuma ile oluşabileceğini ortaya koymaktadır.)

Sıvı - katı arasındaki toplam yüzey alanında meydana gelen çok küçük bir artış, kritik yarıçaptan daha büyük olan bir kavis yarıçapına ulaşılmasını sağlar. Bir katı parçası üretmek için sadece birkaç atom birlikte kümeleşmek zorundadır. Bu da istenilen kavisin yarıçapıdır. Kritik boyuta ulaşmak için, olması gereken alt soğuma daha azdır ve böylece çekirdeklenme daha kolay oluşur. Empüriteler üzerinde oluşan bu çekirdeklenme, heterojen çekirdeklenme olarak ifade edilir. Bütün alaşımlar ve mühendislik malzemeleri katılaşma esnasında heterojen çekirdeklenme gösterir.

Bazen sıvı içerisine empürite parçacıkları bilinçli olarak katılabilir (Askeland,1998). Bu proses genel olarak tane küçültme işlemi olarak adlandırılmaktadır (Iqbal vd.,2007). Tane küçültme işlemi, çok sayıda tane oluşmasını sağlar. Her tane bir çekirdekten büyür. Daha da büyük tane sınırı ve yüzey alanı, kaymayı veya dislokasyon hareketlerini daha etkili olarak engeller ve katının tane boyunca mukavemetinin artmasını sağlar (Askeland,1998).

#### 4.2 Pirinçte Kullanılan Tane İncelticiler

Bakır alaşımlarında daha önce yapılan çalışmalar, tane inceltici olarak kullanılan çok çeşitli ilavelerin farklı bakır alaşımlarında etkili olduklarını göstermektedir. Örneğin, bronzlar ve kırmızı pirinçler için kullanılan en etkili tane incelticiler şöyle sıralanabilir:

- Karbon ve/veya azot ilaveli %0,3 zirkonyum,
- %0,2 titanyum ve %0,03 bor,
- %0,1 demir veya kobalt ve %0,03 bor.

Couture ve Edwards'a göre, zirkonyum; kalay bronzlarında ve yıldızlı metallerde iyi bir tane inceltici olup, silikon bronzlarında tane inceltmeye herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.



(a)



(b)

**Şekil 4.7** Silikon bronzuna 117 ppm zirkonyum ilavesinden sonra oluşan tane yapıları (a) 1 saat bekleme sonucunda, (b) 4 saat bekleme sonucunda (Couture ve Edwards, 1973).

Ancak yapıda sülfür bulunması zirkonyumun tane inceltici etkisini yok etse de yapıya magnezyum ilavesi ile bu olumsuz etki giderilebilir (Couture ve Edwards, 1973). Aynı zamanda %0,05 Zr veya %1 Fe ilavesi de daha küçük tane yapısı elde edilmesini sağlar. Alüminyum ve mangan bronzları için demir etkili bir tane küçültücüdür. Demir içermeyen alüminyum bronzlarında ve beta pirinçlerinde tane inceltici olarak %0,3 Zr ve %0,02 B bileşimi kullanılabilir (Ruddle, 1960).

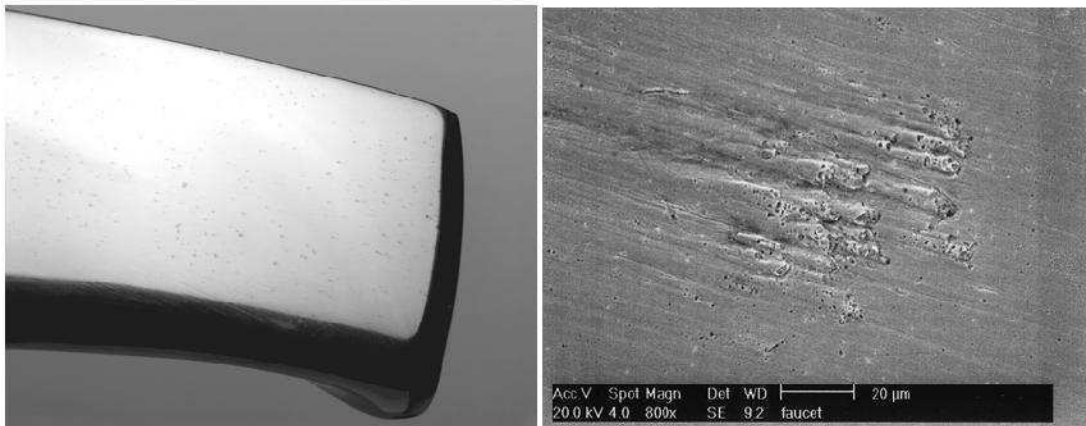
Farklı araştırmalar, kum kalıplama ve savurma döküm yöntemleriyle üretilmiş 70Cu-30Zn pirinçlerinde zirkonyumun en etkili tane inceltici olduğunu göstermektedir. Zirkonyum ilavesi 70Cu-30Zn pirinçlerinde, çekme mukavemeti ve %uzama değerlerini arttırdığı gibi aynı zamanda döküm sırasında çekinti miktarını da azaltır (Romankiewicz vd.,1987).

Kurşun içermeyen bakır alaşımlarının üretiminde gerçekleşen gelişmeler, pirinç tane inceltme ve kalıcı kalıba döküm konuları hakkında da araştırma alanı doğmasını sağlamıştır. Tane

inceltme konusu hakkında Material Technology Laboratory tarafından 1991 yılından bu yana yapılan araştırmaların sonuçları şu şekilde özetlenebilir (Fasoyinu, 1997):

- Kurşun içermeyen yıldızlı metallerde tane inceltici olarak bor, kurşun içerenlerde ise zirkonyum kullanılır.
- Sarı pirincin (C85800 alaşımı) bor ilavesiyle tane inceltmesinde, kalay miktarının herhangi bir etkisi yoktur.
- Kurşun içermeyen silikon pirinçleri ve silikon bronzlarında tane inceltici olarak sadece zirkonyum kullanılabilir.
- Tane inceltme işlemi, bütün bakır alaşımlarında sıcak yırtılma dayanımını artırıcı bir etkiye sahiptir.
- Bazı bakır alaşımlarında tane inceltme işlemi döküm sırasında ergiyiğin akışkanlığını artırır.
- Yüksek miktarda demir içeren (%0,05'ten fazla) sarı pirinçlerde tane inceltme işlemi bor ilavesi ile yapıldığında yapıda sert noktalar oluşur. Bu noktalar parlatma işlemleri sırasında yapıda kuyruklu yıldız görünümünde izlerin oluşmasına sebep olur.

Sarı pirinçlerde tane inceltici olarak kullanılan Fe ve B, intermetalik bir bileşik oluştur ve sert noktalar halinde yüzeye yakın yerlere çökeler. Bu sebeple demir ve bor birlikte kullanılacaksa demir oranı çok iyi ayarlanmalıdır (Sadayappan vd., 2002).



**şekil 4.8** Tane inceltmiş sarı pirinçte oluşan sert noktaların ve parlatma işlemi sonrası oluşan izlerin görünümü (Sadayappan vd., 2002).

Bakır-çinko alaşımlarındaki sert nokta oluşumu konusu son zamanlarda araştırılmaya başlanmış bir konudur. Bu konu hakkındaki daha önceki bilgiler 1940'lı yıllara dayanmaktadır ancak; o dönemlerdeki araştırmalar sadece mangan bronzları olarak bilinen yüksek dayanımlı sarı pirinçler üzerinedir (Dreher, 1946). Mangan bronzlarının demir-alüminyum-manganın  $\alpha+\beta$  matris içinde homojen dağılması sonucu mukavemetleri artar.

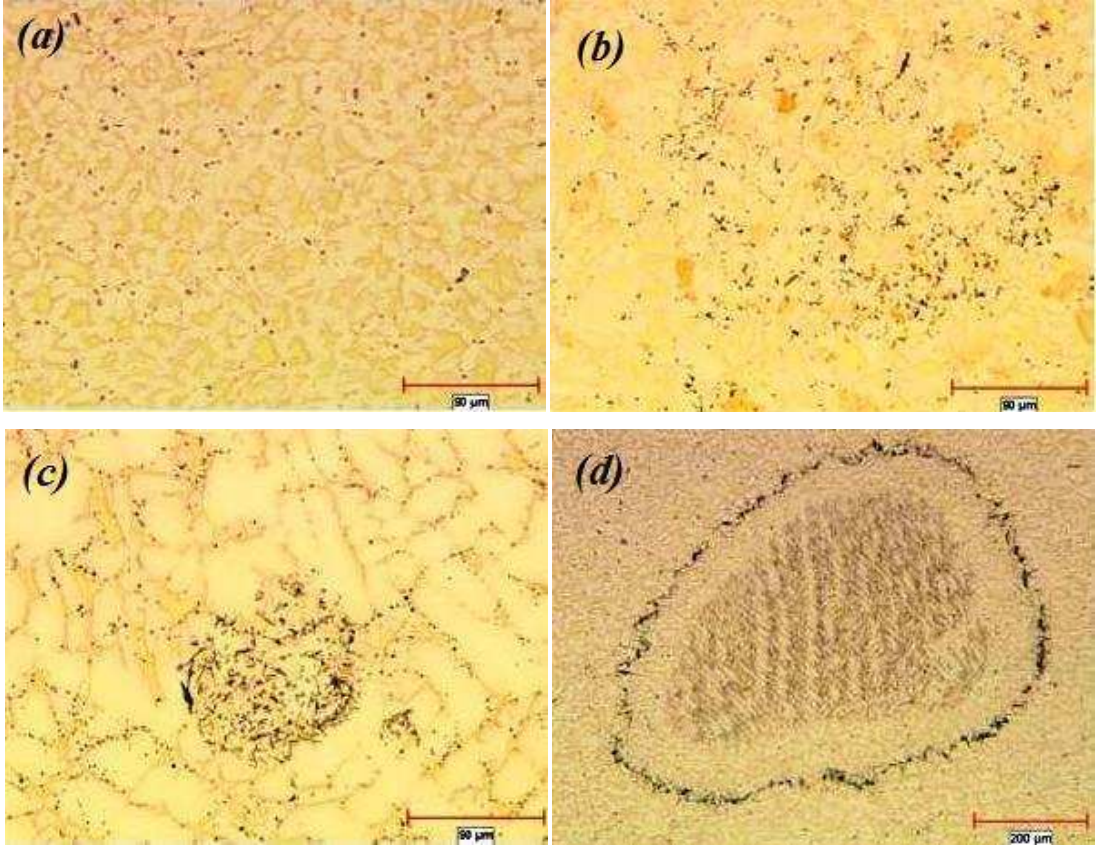
Genellikle sert noktaların, bu elementlerin segregasyonu ve katılaşma sırasında yapı içerisinde büyümesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Bunun sebebi olarak yapıdaki fazla demir miktarı, ergitmede kullanılan hurdanın düşük kaliteli olması ve ergitme prosesi gösterilebilir. Bu sert noktaların çapı 3mm'ye kadar çıkabildiği için talaşlı şekillendirme kabiliyetini azaltır. Yüksek sıcaklıkta tavlama işlemi ile sert noktaların oluşmasına sebep olan elementlerin yapıda dağılması sağlanarak bu sorunun giderildiği görülmüştür. Dreher bu sert noktaların demir ile silisyumun bileşik oluşturması sonucunda meydana geldiğini söylemektedir (Dreher,1946).

İngiltere'de yapılan daha sonraki çalışmalarda silisyumun yüksek dayanımlı sarı pirinçlerde ve 60:40 pirinçlerinde sert nokta oluşumuna neden olduğu tespit edilmiştir. Yapılan araştırmaların sonuçlarına göre, incelenen sert noktaların içeriğinde esas olarak demir, silisyum, alüminyum ve bakır bulunmuştur. Bunların yanı sıra bor ve mangana da rastlanmıştır (Hudson, 1963).

Aynı dönemde yapılan başka bir araştırmaya göre; yapıda bor bulunması halinde, yüksek miktarlarda demir içeriği olmasına gerek kalmaksızın sert nokta oluşumu gerçekleşir. Ancak oluşan bu sert noktalar iğnesel formda olup, yapıdaki demir ve bor konsantrasyonlarının birlikte artmasıyla (sırasıyla %0,7 ve %0,5), iğnesel formdan küresel forma geçer (Stock ve Smellie, 1963).

Illinois Üniversitesi'nde yapılan bir araştırmaya göre; mangan bronzlarında bulunan sert noktaların ergiyik haldeyken oluştukları ve bileşimleri değişmeksizin katılaşarak dentritik yapı oluşturdukları tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda noktaların; mangan, alüminyum, demir ve silisyum bakımından zengin oldukları görülmüştür (Weins, 1973).

Şekil 4.9'da bor ve demir bakımından zengin sert nokta içeren sarı pirinç numunelerinin ışık mikroskobu görüntüleri verilmiştir (Sadayappan vd., 2004).



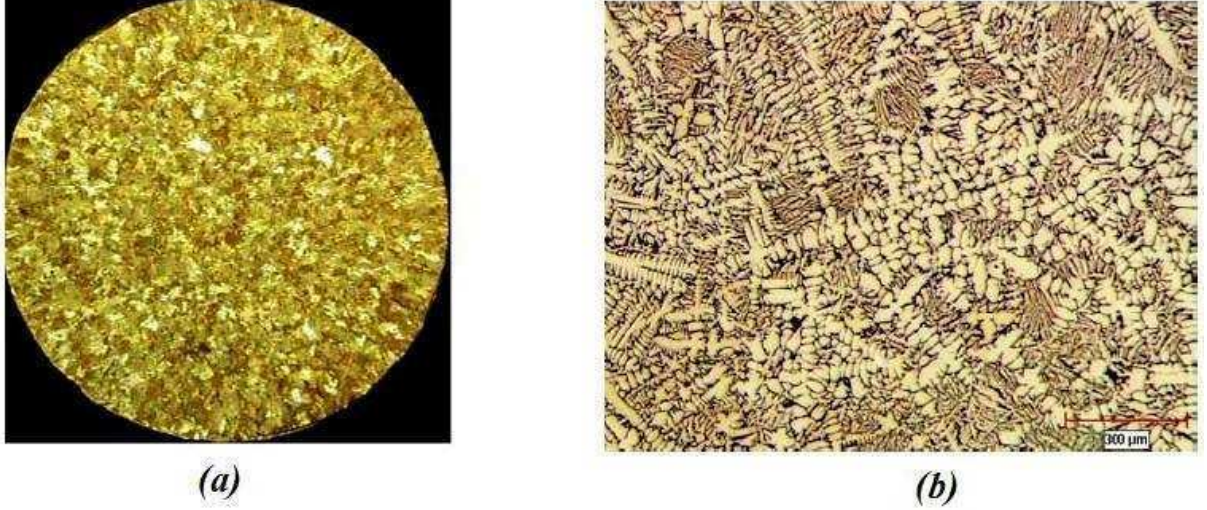
**Şekil 4.9** Sarı pirinç tane inceltme sırasında yapıda oluşan sert noktaların değerlendirilmesi (Sadayappan vd., 2004).

Sert noktalar, kümelenmiş ve iğnesel olmak üzere iki şekilde ortaya çıkmıştır. Şekil 4.9a ve 4.9b'de demir içeriği %0,1'den az olan noktalar görülmektedir. Demir içeriği arttıkça bu oluşumlar kümelenmiş formda gelişir ve Şekil 4.9c ve 4.9d'de görülen yapı ortaya çıkar.

#### **4.2.1 Bakır-Çinko Alaşımlarında Alaşım Elementlerinin Tane İnceltmeye Etkileri**

Sadayappan ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmalarda Cu-%36Zn alaşımının mikroyapısına, çeşitli alaşım elementlerinin etkisi incelenmiştir. Ayrıca Sn, Al, Bi, Se ve Pb gibi alaşım elementlerinin tane incelticilerle birlikte etkileşimleri değerlendirilmiştir.

100kW gücündeki indüksiyon ocağında; Sn, Al ve Pb ilaveleriyle birlikte ergitilen Cu-%36Zn alaşımının makro ve mikroyapısı incelenmiştir. Tane inceltici olarak bor ilave edilen bu denemelerde makroyapı %50nitrik asit-alkol çözeltisi, mikroyapı ise demir klorür-alkol çözeltisi ile dağlanarak incelenmiştir. Şekil 4.9'da elde edilen görüntüler verilmiştir.



**Şekil 4.10** Cu-%36 Zn alaşımının (a)makroyapı, (b)mikroyapı görüntüleri (Sadayappan vd., 2004).

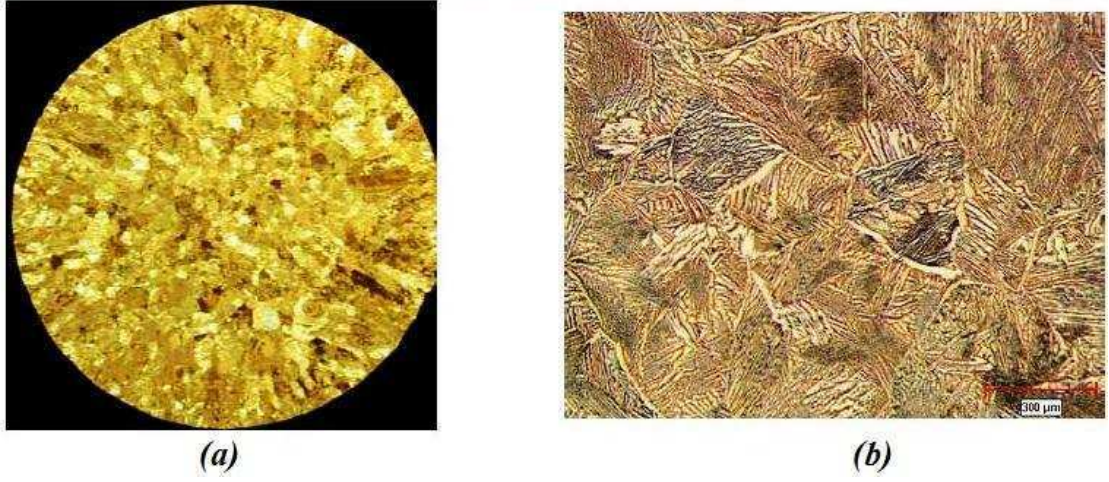
Kalay, bakır içinde tamamen çözünür ve bakırla bir katı çözelti meydana getirir. Ergime noktasını belirgin bir biçimde düşürür ve  $\alpha$  fazının içinde segregasyona sebep olur. Cu-%36Zn alaşımına %0,35 Sn ilavesi tane inceltici bir etki yaratmaz. Şekil 4.10'da da görülebileceği gibi Sn ilavesi sonrası taneler daha kaba bir yapı sergilemektedir ve dentrit kolları uzamıştır. Şekil 4.11'de Cu-%36Zn alaşımının, kalay ilave edildikten sonra meydana gelen makro ve mikroyapıları görülmektedir.



**Şekil 4.11** Cu-%36Zn alaşımına %0,36 Sn ilavesininin ardından (a)mikroyapı, (b)makroyapı görüntüleri (Sadayappan vd., 2004).

Alüminyum, Cu-Zn alaşımlarında  $\beta$  fazının gelişmesinde çinkoya göre 6 kat daha etkilidir. Yani diğer bir deyişle, %1 Al ilavesi, yapıdaki çinkonun %6 artmasıyla aynı etkiye sahiptir. %0,35 Al ilavesinin ardından, tane yapısında gözle görülür bir incelmeye yaşanmıştır ve iğnesel formdaki  $\alpha$  fazının,  $\beta$  matris içine yayılmış olduğu eş eksenli bir tane yapısı meydana

gelmiştir. Bu, tipik yüksek dayanımlı sarı pirinç mikroyapısıdır (Şekil 4.12).



**Şekil 4.12** Cu-%36 Zn alaşımına, %0,36 Sn ve %0,35 Al ilavesi sonucu oluşan, (a)makroyapı, (b)mikroyapı görüntüleri (Sadayappan vd., 2004).

Kurşun, bakır alaşımları içinde çözünmez, saf kurşun partikülleri halinde tane sınırları boyunca çökelir. Bu segregasyonlar, hızlı soğumaya sebep olur ve Şekil 4.13'te görüldüğü gibi ince taneli bir yapının oluşmasını sağlar.



**Şekil 4.13** Cu-%36 Zn alaşımına, %0,36 Sn, %0,35 Al ve %1,4 Pb ilavesi sonucu oluşan, (a)makroyapı, (b)mikroyapı görüntüleri (Sadayappan vd., 2004).

Cu-Zn alaşımlarının tane boyutuna, alaşım elementlerinin etkileri genel olarak şöyle özetlenebilir:

- Kalay ilavesi, tane yapısını inceltmek için gereken bor miktarını azaltıcı bir etkiye sahiptir. %0,3 kalay, tane inceltmek için gereken bor miktarını 260ppm'den 30ppm'e kadar düşürür.
- Alüminyum, tane inceltmede oldukça büyük bir etkiye sahiptir. Cu-Zn-Sn alaşımına

%0,25'lik alüminyum ilavelerinde dahi, bor gibi herhangi bir tane incelticiye ihtiyaç duymaksızın tane yapısında belirgin bir inceltme görülür.

Kurşun da herhangi bir tane inceltici katkısına ihtiyaç duyulmaksızın oldukça etkili bir tane incelticidir (Sadayappan vd., 2004).

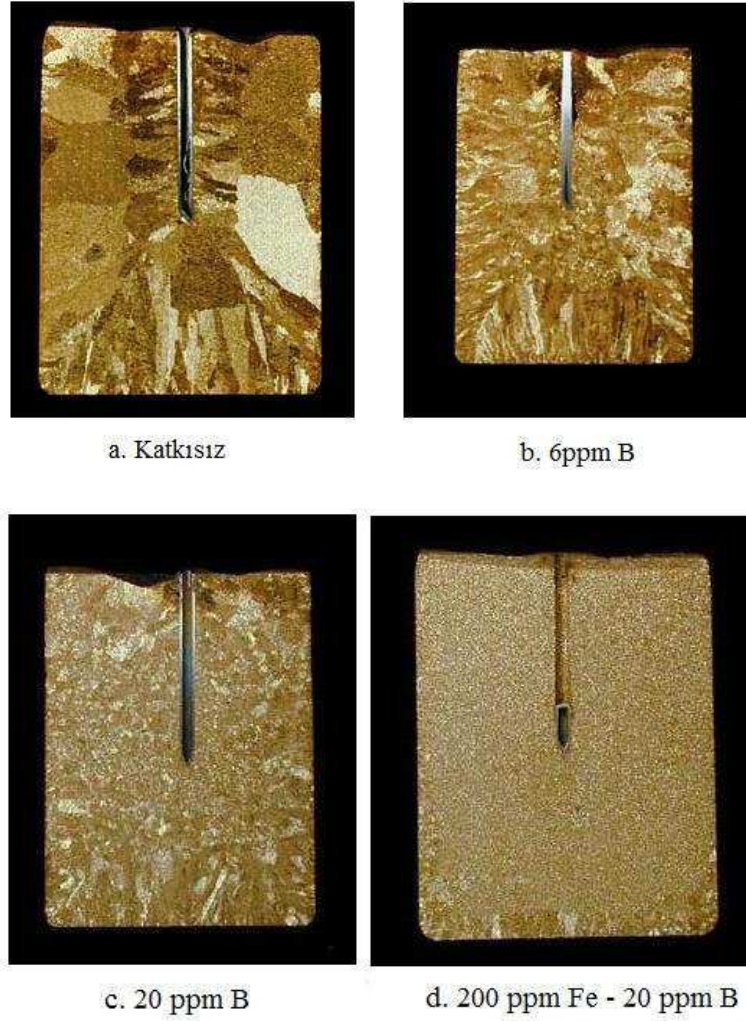
#### **4.2.2 Bakır-Çinko Alaşımlarında Borun Tane İnceltmeye Etkisi**

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, sarı pirinçlerde tane inceltici olarak kullanılan bor miktarının endüstriyel alanda kabul edilen sınırlardan daha geniş bir aralıkta olması gerektiği tespit edilmiştir. Eğer tane inceltici olarak sadece bor kullanılacaksa, 10-100 ppm arasında bor ilavesi gerekmektedir. Ancak yapıda demir olduğunda (en az 500 ppm) 10 ppm'e kadar bor ilavesi yeterli olmaktadır (Sadayappan, 2001).

Bakır-çinko alaşımlarında, %1 demir tozu ilavesi etkili bir tane inceltme sağlar. Bunun yanı sıra Cu-33Zn-4Al gibi demir içermeyen alaşımlarda %0,06 zirkonyum ve %0,02 bor birlikte kullanıldığında etkili sonuçlar elde edilir. Tek başına kullanıldıklarında; borun tane inceltici etkisi zirkonyuma göre daha fazladır. Bor, demir içermeyen bakır-çinko alaşımlarında en etkili tane inceltici olarak kabul edilmektedir (Wallace, 1963).

Çinko oranının, %25-42 arasında olduğu bakır-çinko alaşımlarında kaba dendritik veya kolonsal yapı görülmektedir (Reif, Weber, 1987). Bu yapıyı ince taneli ve eş eksenli hale getirmek için alaşıma; Zr, Mg, Fe ve P ilave edilir (Reif, Weber, 1988). Burada Mg ilavesinin amacı Zr'yi oksidasyondan korumaktır (Cowell, Nixon, 1989). Benzer çalışmalarda %0,04 seryum ve %0,003 bor ilavesinin de aynı sonuçları verdiği görülmüştür (Krizman, 1986).

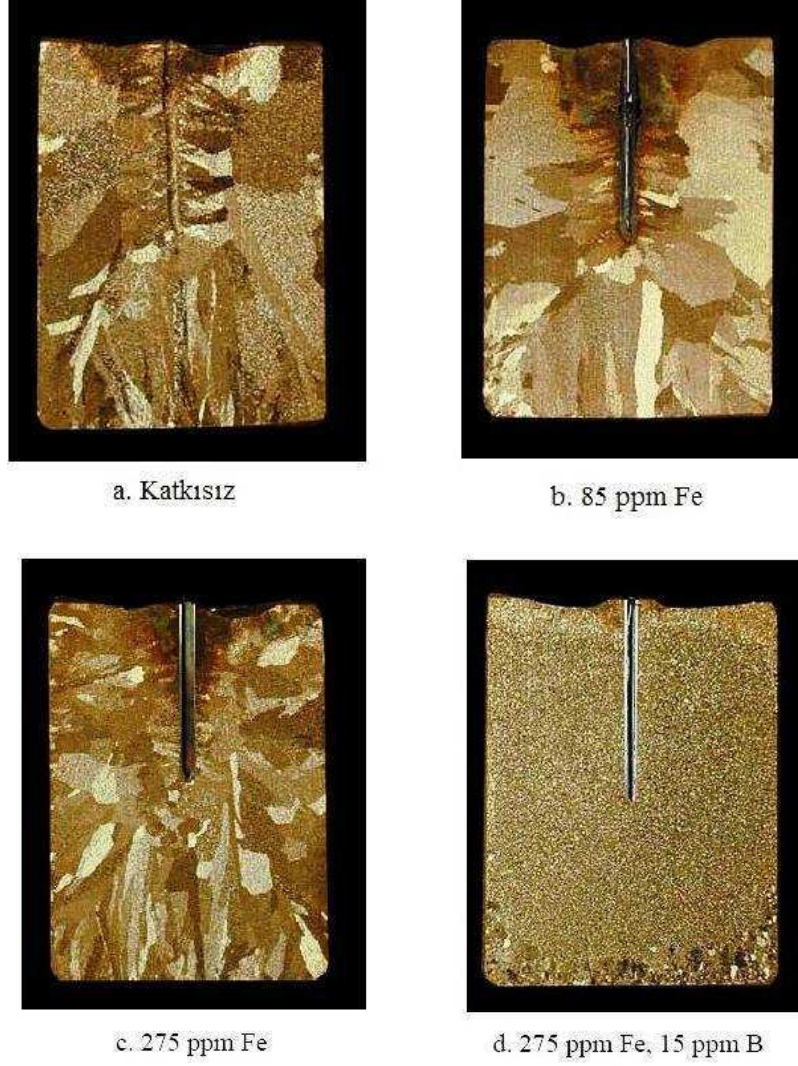
Demir ve borun tane inceltici etkisini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada, kademeli olarak sırasıyla 6 ppm ve 20 ppm bor ilave edilen sarı pirinç numunesinde tane yapısının bir miktar incelme gözlendiği gözlemlenmiştir. (Şekil 4.14) Daha sonra bu alaşıma, 200 ppm demir ilave edildiğinde tane yapısında gözle görülür bir inceltme ve daha homojen bir tane dağılım meydana gelmiştir (Sadayappan vd., 2004).



**Şekil 4.14** Sırasıyla bor ve demir katkısının sarı pirinç tane yapısına etkisi (Sadayappan vd., 2004).

Bor ve demirin ilave edilme sıraları değiştirilip, öncelikle 85 ppm Fe, daha sonra 275 ppm Fe ve son olarak 15 ppm bor ilave edildiğinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4.15'te de görüldüğü gibi Fe'nin tane inceltmeye etkisi tek başına çok az olup, bor ilavesi ile başarılı bir tane inceltme sağlanabilmektedir (Sadayappan vd., 2004).

Demirin tane inceltici olarak etki gösterebilmesi için yaklaşık %0,04 oranında bulunmalı ya da ASTM standartlarının belirtmiş olduğu gibi %0,5 oranını geçmemelidir. Ancak yüksek demir miktarları sert nokta oluşumuna sebep olduğu için tercih edilmemektedir. Dolayısıyla tane inceltici etkisi sınırlıdır (Hudson, 1963).



**Şekil 4.15** Sırasıyla demir ve bor katkısının sarı pirinç tane yapısına etkisi (Sadayappan vd., 2004).

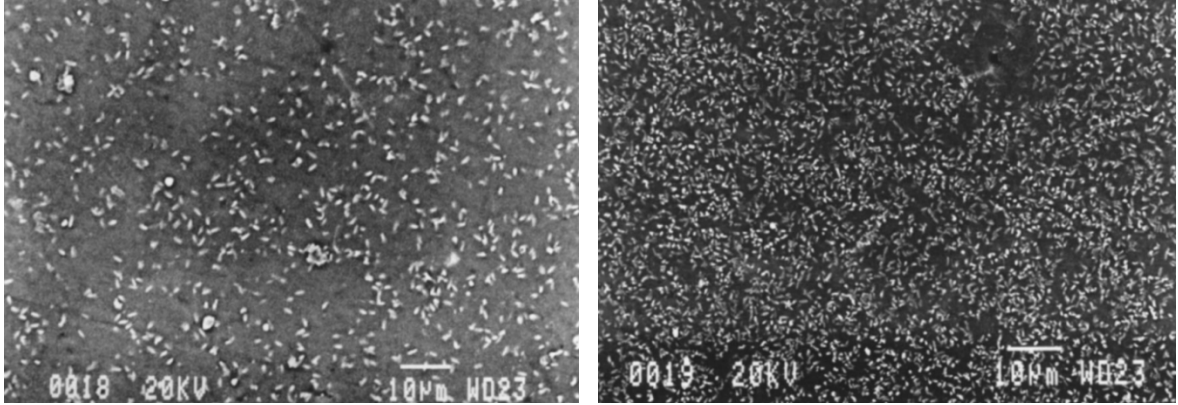
### 4.3 Borun Diğer Uygulamalarda Tane İnceltici Olarak Kullanılması

Tane küçültme işlemi, alüminyum dökümlerinde en önemli ergiyik proseslerinden biri olarak kabul edilmektedir. Son 20 yıldır Al-Ti-B master alaşımlar en etkili alüminyum tane küçültücü olarak geniş ve yaygın bir biçimde kullanılmıştır (Limmaneevichitr ve Eidhed, 2003a).

Al-Ti-B kullanılarak gerçekleştirilen tane küçültme işlemi döküm parçalarında eşksenli yapı oluşturulmasında etkinliği kanıtlanmış bir işlemdir. Yıllardır, farklı titanyum ve bor miktarları içeren Al-Ti-B tane küçültücüler geliştirilmiştir. Buradaki amaç tane küçültme için gerekli olan TiB miktarını optimum seviyeye düşürerek daha az miktarda tane küçültücü kullanarak aynı verimi almaktır. Ticari alaşımların mikro yapısında ağırlıkça %2-10 Titanyum, %0.1-2 Bor bulunmaktadır (Birol, 2006). Tane küçültücüler ticari olarak birçok farklı Ti/B oranında

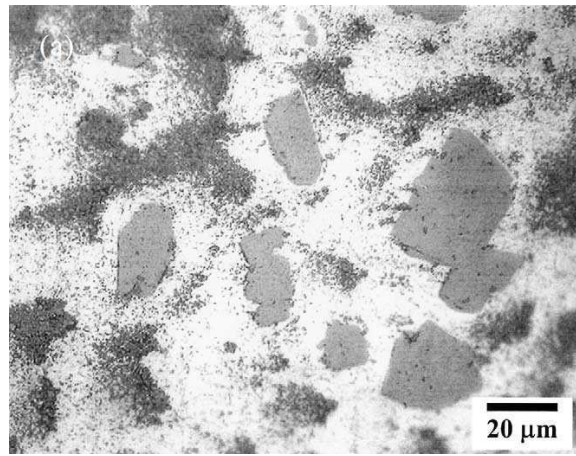
üretilmektedirler.  $TiB_2$  oluşumu için gerekli oran 2.2/1.0'dır (Sritharan ve Li,1997). Genel olarak,  $TiB_2$  partiküllerinin boyutu  $0.5\mu m$  civarındadır (Wang vd.,2007).

Şekil 4.16'da  $K_2TiF_6 + KBF_4$  flaksları kullanılarak tane küçültme işlemi uygulanmış Al-%8Mg-%1Zr alaşımında üniform olarak dağılmış  $TiB_2$  partikülleri gözükmemektedir (Jha ve Dometakis, 1997).



**Şekil 4.16**  $K_2TiF_6 + KBF_4$  flaksları kullanılarak tane küçültme işlemi uygulanmış Al-%8Mg-%1Zr alaşımında üniform olarak dağılmış  $TiB_2$  partikülleri (Jha ve Dometakis, 1997).

Al-Ti-B tane küçültücülerin ilave tekniği bakımından mükemmelliği nedeniyle alüminyum endüstrisinin %75'ten fazlası Al-Ti-B çubuklar kullanmaktadır. Al-Ti-B ilave yöntemindeki en büyük gelişme de, 1970'li yılların başlarında levha yerine çubuk şeklinde akışkan metale yollukta ilavesi ile gerçekleşmiştir. Bu sayede %50 daha az ilave miktarı sağlanmış, tüm döküm süresince sabit seviyede tane küçültme oranı gerçekleştirilmiştir (Bryant ve Fisher, 1993). Şekil 4.17'de çubuk formunda üretilen Al-Ti-B mikro yapısı görülmektedir (Limmaneevichitr ve Eidhed,2003b).



**Şekil 4.17** Çubuk formunda üretilen Al-Ti-B mikro yapısı (Limmaneevichitr ve Eidhed, 2003b).

## 5. TERMAL ANALİZ YÖNTEMİ İLE TANE BOYUTU TAYİNİ

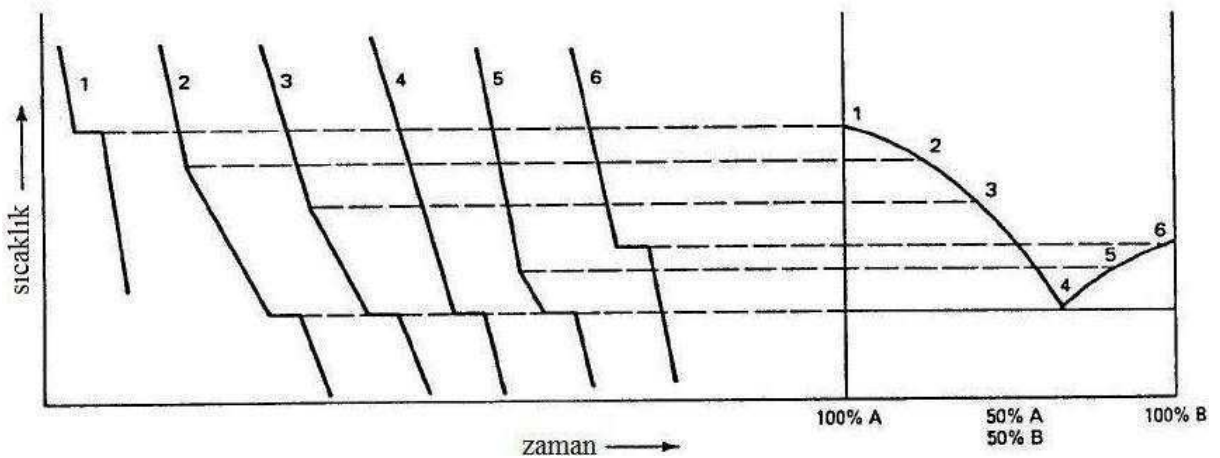
Termal analiz, belli bir sıcaklık derecesinden itibaren soğumakta olan bir sıvı metalin, sıcaklığının ölçülmesi ve değişimin yorumlanmasını sağlayan bir tekniktir. Faz dönüşümleri sırasında meydana gelen sıcaklık değişimleri kaydedilir ve ortaya bir soğuma eğrisi çıkar. Ortaya çıkan bu eğri özellikle metalin çekirdeklenme karakteristiği ve tane yapısı hakkında bilgi verir (Mahfoud vd., 1997)

Termal analiz, diğer bir deyişle soğuma eğrisi analizi, 1920'lerden beri bir çok araştırmada sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Günümüzde gelişmiş cihazların ve bilgisayar kontrolünün gelişimiyle çok daha kolay uygulanan ve güvenilir sonuçlar veren bir yöntem haline gelmiştir (Jarvis vd., 1996).

Termal analiz, sadece metalin kimyasal bileşimi hakkında fikir vermekle kalmaz, aynı zamanda soğuma gerçekleştiikten sonra meydana gelecek olan fazlar hakkında da bilgi verir. Bu yüzden özellikle döküm işlemlerinde çok yaygın bir hale gelmiştir (Charbonnier, 2002).

Bir metalin soğuması sırasında meydana gelecek olan değişimleri belirlemek ve oluşan soğuma eğrisini yorumlamak için en etkili yöntem olan termal analiz tekniği; sıcaklığın, zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlanmasıyla gerçekleşir. Metaldeki sıcaklık değişimi, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir (Dobrzanski vd., 2008).

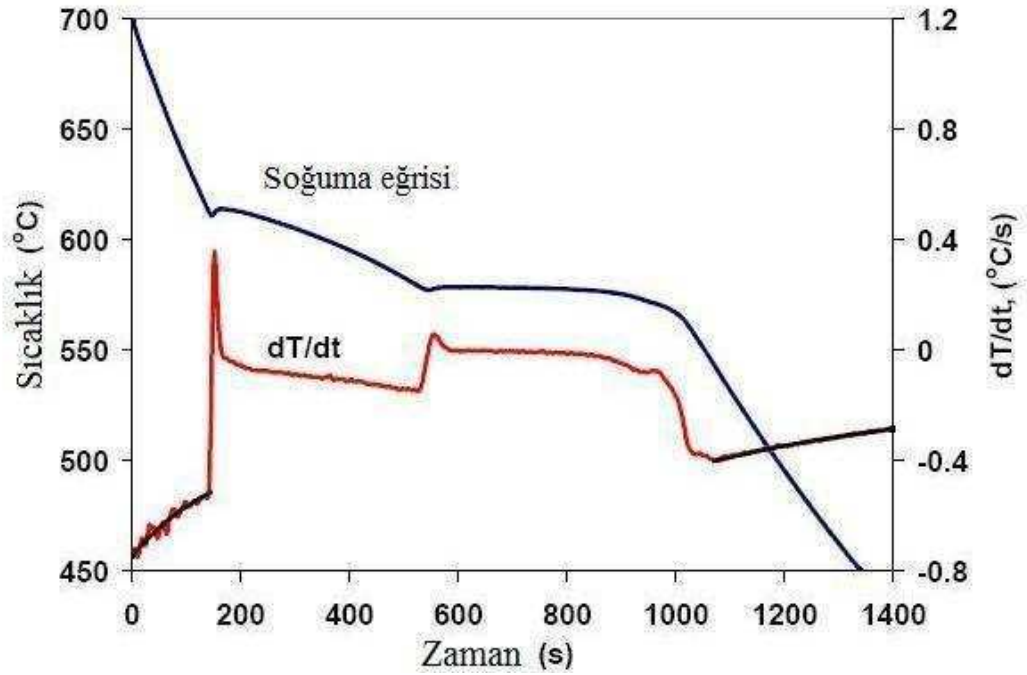
Soğuma eğrisi analizi uzun yıllardır ikili faz diyagramlarının yorumlanmasında ve döküm gibi temel metalürji çalışmalarında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Kolay uygulanabilir olması, ucuzluğu ve kesin sonuçlar verebilir nitelikte olmasıyla ticari uygulamalarda yaygın bir biçimde kullanılır (Emadi vd., 2004).



Şekil 5.1 Termal analiz ile ikili faz diyagramı oluşumunun şematik gösterimi (Byczynski, 1997)

Soğuma eğrileri bir çok yöntemle analiz edilebilir. Bunlardan en yaygın olanı bilgisayar kontrollü soğuma eğrisi analizidir (Computer-Aided Cooling Curve Analysis). Bu teknik küçük bir kap içine doldurulmuş sıvı metalin soğuması sırasında sıcaklık değişiminin ölçülmesi esasına dayanır. Kullanılan kabın malzemesi; kum, grafit, seramik ya da paslanmaz çelik olabilir (Emadi vd., 2004).

Soğuma eğrisi analizinde önemli bir nokta da, ilk türev eğrisinin belirlenmesidir. İlk türev eğrisi, termokupllar aracılığıyla yapılan ölçüm sonucu elde edilen soğuma eğrisinin bir kez türevinin alınmasıyla ortaya çıkan eğridir (Emadi vd., 2004).



Şekil 5.2 Al-%7Si alaşımı için soğuma eğrisi ve ilk türev eğrisi (Emadi vd., 2004)

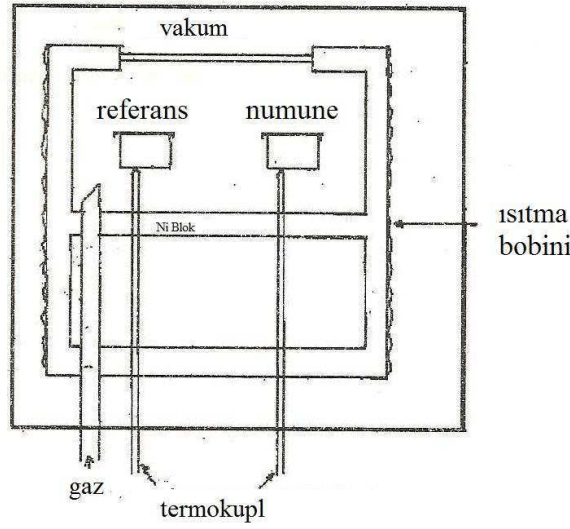
### 5.1 Termal Analiz Cihazı

Termal analiz uygulaması için kullanılan cihaz aşağıda belirtilen temel parçalardan oluşur:

1. Referans numune ve analiz edilecek numuneye bağlı birer termokupl
2. Fırın
3. Sıcaklık programlayıcısı
4. Kayıt sistemi

Fırın bölümü, yeterince geniş ve stabil bir sıcak bölgeye sahip olmalı ve sıcaklık programlayıcısından gelen komutlara hızla yanıt verebilir özellikte olmalıdır. Isıl düzensizlikleri en aza indirmek için, referans numune ve analiz edilecek numune silika,

nikel ya da platin bi bir blokla çevrelenmiştir. Termokupllar ise numuneye hasar verebilecekleri için direkt olarak temas etmezler (Bhadeshia, 2002).



**Şekil 5.3** Termal analiz hücresinin şematik gösterimi (Bhadeshia, 2002).

## 5.2 Termal Analiz Tekniği

Termal analiz tekniği, faz diyagramlarını hesaplamak için ergimiş numunenin bir kap içine dökülmesi, katılaşma esnasında sıcaklığın ölçülmesi ve sıcaklığın zamana göre değişimi gösteren bir eğrinin elde edilmesi olayına dayanmaktadır. Bu eğriye soğuma eğrisi adı verilir. Elde edilen veriler matematiksel bir işlemle soğuma eğrisine dönüştürülür. Katılaşma esnasında sıvı metal sıcaklığı, belli bir soğuma hızıyla azalır. Katılaşmanın başlaması ile birlikte metalin soğuma hızında bir azalma meydana gelir. Çünkü katılaşma sonucu açığa çıkan gizli ısı, soğuma hızında değişime neden olur. Böylece ısıl bir duraklama meydana gelir ve soğuma eğrisinin eğiminde değişime neden olur. Bu değişim, katılaşma tamamlanana kadar devam eder ve alaşımın liküdis sıcaklığını ve diğer meydana gelen reaksiyonların ortaya çıkmasını sağlar (İberra, 1995).

Soğuma eğrisi, numuneden çıkan ısı ile numunenin gizli ısısının değişimi arasındaki fark sonucunda ortaya çıkar. Örneğin, iç sıcaklık değişimi ihmal edilebilirse bir soğuma numunesi için ısıl denge denklemi aşağıdaki gibi olur (İberra, 1995):

$$-V\rho C_p .dT / dt = hA(T - T_0) \quad (5.1)$$

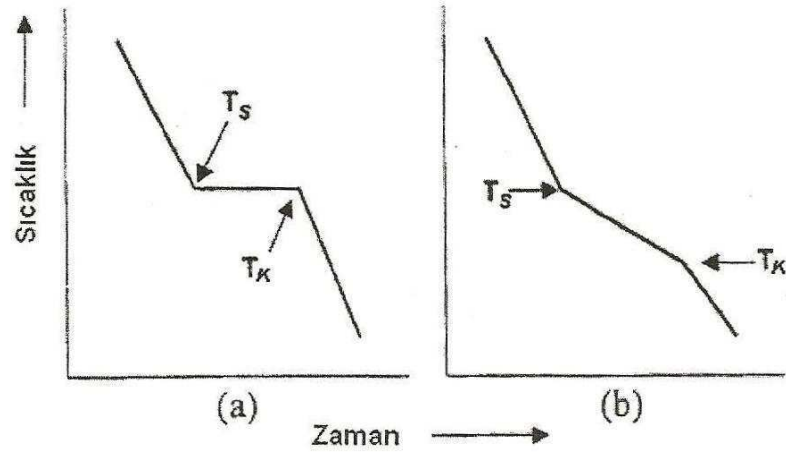
$$- [\text{metal tarafından kaybedilen ısı}] = [\text{çevreye verilen ısı}]$$

$$dT / dt = -hA(T - T_0) / V\rho C_p \quad (5.2)$$

Burada;

$V$  = numunenin hacmi,  $\rho$  = metalin yoğunluğu,  $C_p$  = metalin özgül ısı,  $T$  = numunenin sıcaklığı,  $T_0$  = çevrenin ısısı,  $t$  = zaman,  $h$  = ısı transfer katsayısı,  $A$  = yüzey alanı,  $dT/dt$  = numunenin soğuma hızıdır.

Saf metal ve ötektik alaşımları için katılaşma prosesi, belli bir sıcaklıkta meydana gelmektedir ve sadece bir ısıl duraklama gözlemlenir. Hiç sıcaklık değişimi göstermeyen bu ilerleme, soğuma eğrisinde gözlemlenebilir. Katılaşmanın gizli ısıyla numuneden açığa çıkan ısı eşit olduğu zaman sabit bir sıcaklık elde edilir ( $dT / dt=0$ ). Katı çözünen alaşımlar için dönüşüm belli bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Dönüşüm, soğuma eğrisinde katılaşmanın başlangıcı ve sonu olarak bir eğimle gözükmektedir.  $T_s$  sıcaklığında gizli ısı açığa çıkar ve eğrinin eğimi azalma gösterir, yani soğuma hızı azalır.  $T_k$  sıcaklığında ise bütün gizli ısı tükenmiş ve eğrinin eğimi artmaya başlamıştır. Bu noktadan sonra ısı transferi artık sadece numune ile çevresi arasında meydana gelir (İberra, 1995).

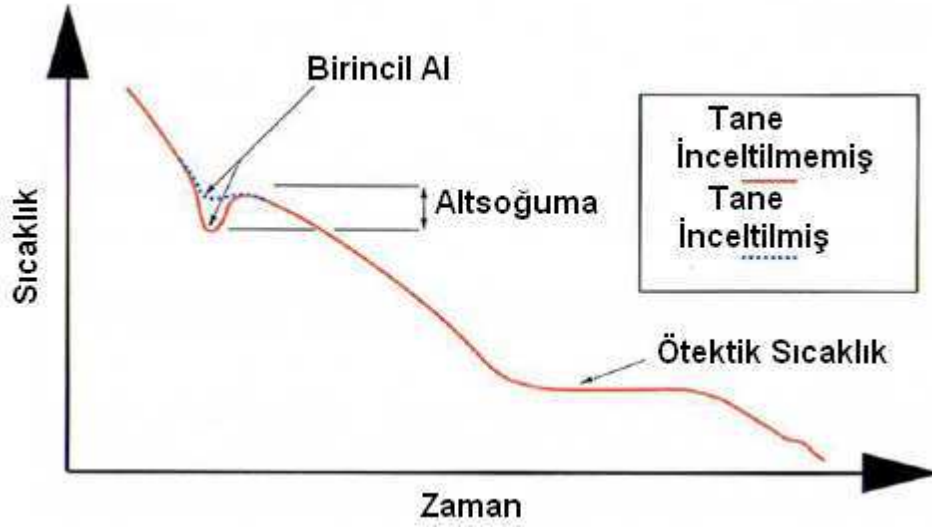


**Şekil 5.4** Soğuma eğrileri (a) Saf metal için (b) Katı çözünen alaşım için (İberra, 1995).

### 5.3 Termal Analiz Yöntemi ile Tane Küçültmenin Belirlenmesi

Ergimiş metalin katılaşması sonucunda yapılan ısıl analizde elde edilen soğuma eğrisiyle tane inceltme hakkında bazı verilere ulaşılır. Tane inceltme için yapılan uygulamalarda, tane inceltmenin derecesi ergiyik içerisinde katılan tane incelticilerin oluşturduğu altoğmanın derecesiyle ilişkilidir.

Bir ergimiş metal, içerisinde bulundurduğu ya da bulundurmadığı tane incelticiler sayesinde belli bir altsoğuma gösterir. Bu altsoğuma diğer empüritelerin ergimiş metal içerisinde homojen çekirdeklenme için aktivasyonu sağlar. Bunu yanı sıra alaşım elementleri de etkili çekirdeklenme bölgeleri oluştururlar, bu durumda çok küçük bir alt soğuma gerçekleşir ya da hiç altsoğuma gerçekleşmez. Böylece alaşımın küçük tane boyutuna sahip olması sağlanır (Cook, 1998).

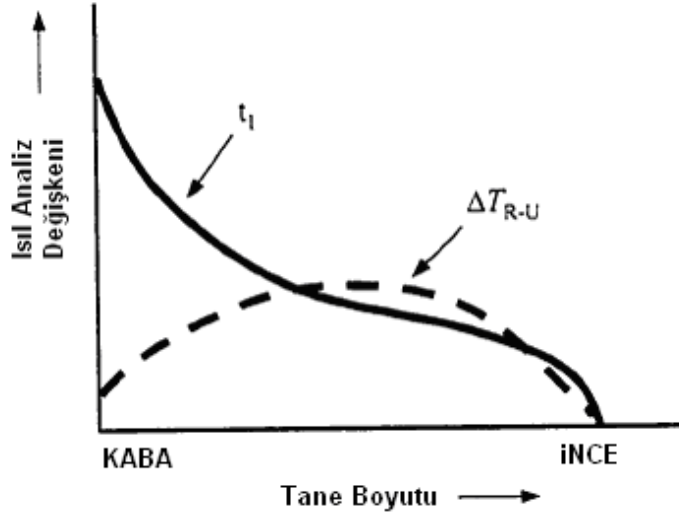


**Şekil 5.5** Al-Si alaşımlarında katılaştırmanın soğuma eğrisi (Cook, 1998).

Şekil 5.5'te de görülen ısı duraklamasının yaşandığı altsoğuma genellikle tane inceltmenin derecesini belirlenmesinde metal alaşımlarında kullanılan referans bölgesidir. Şekilde görülen değişik sıcaklık parametreleri ötektik altı Al-Si alaşımları için bulunan ısı analiz değerleridir. Dönüşümün bittiği ve ulaşılan en yüksek sıcaklık ile maksimum altsoğuma sıcaklığı arasındaki fark bize tane inceltmenin başarısını gösteren en önemli değerdir.

$$\Delta T_{R-U} = T_R - T_U \quad (5.3)$$

Tane inceltmenin derecesini ölçmede kullanılan diğer bir parametre ise zamandır. Charbonier, Tenekedjiev ve Gruzlaski tarafından yapılan araştırmada oluşan altsoğumanın zamanın, tane inceltmenin etkinliğini ölçmede alt soğuma miktarına göre daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ötektik altı Al-Si alaşımlarında tane boyutu  $\Delta T_{R-U}$  ve altsoğuma süresi arasında yapılan karşılaştırma sonucunda altsoğuma süresinin tane boyutu hakkında bilgi edinmede iyi bir ilişki kurulabilmektedir.



**Şekil 5.6** Altsöğüme sıcaklığı ve altsöğüme zamanına göre tane boyutundaki değişim (Yılmaz, 2003).

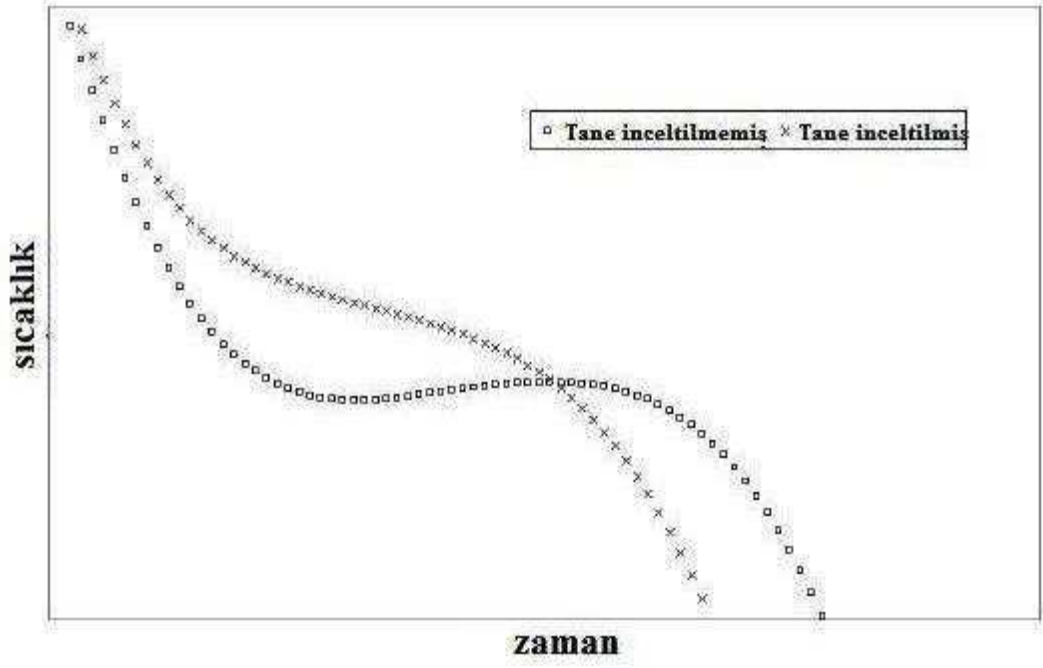
Şekil 5.6’da da gösterilen  $\Delta T_{R-U}$  altsöğümü tanımlamaktadır, katının çekirdeklenmesi için gerekli bir parametredir.  $\Delta T_{R-U}$  sadece ısının kaybedildiği noktadır ve gizli ısının oluşumundan daha az ısı miktarında meydana gelen bir durumdur (Yılmaz, 2003).

#### 5.4 Bakır-Çinko Alaşımlarında Termal Analizin Kullanımı

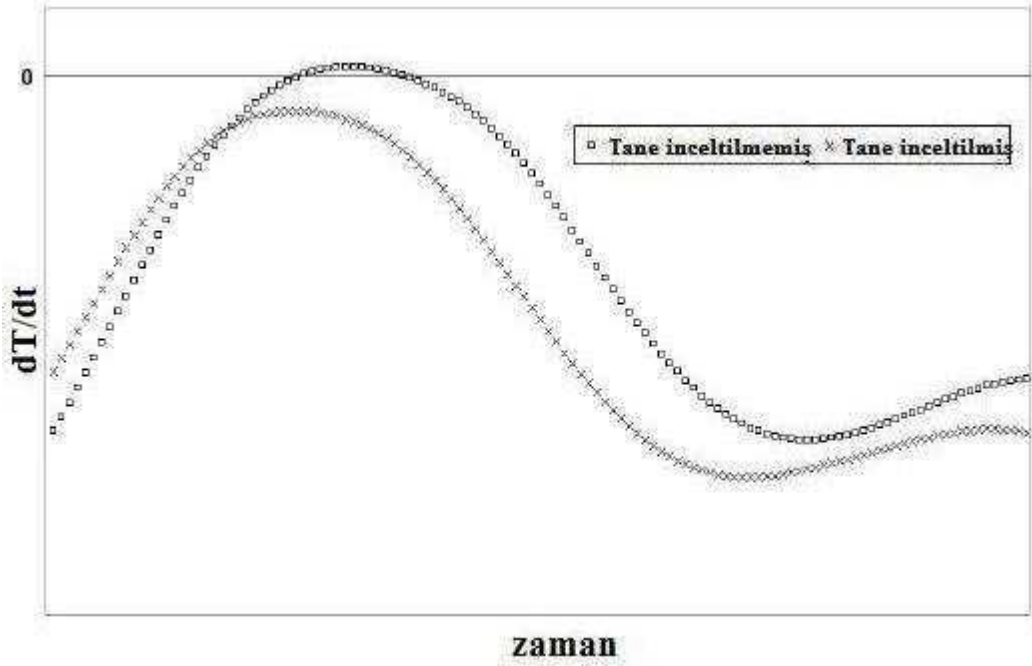
Termal analiz ile tane küçültme miktarının tayini daha çok alüminyum alaşımları için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bakır alaşımları için daha çok mekanik özellikleri ve oluşacak fazları önceden belirlemek amacıyla kullanılan yöntem hakkında araştırmalar yapılmaya devam etmektedir (Schetky vd., 1983).

Termal analiz sonucu elde edilen soğuma eğrisinde görülen alt soğuma, sıcaklıkta yaşanan ani ve ufak bir düşüştür. Alüminyum alaşımlarında genelde 3-4°C’lik bir alt soğuma gerçekleşirken, bakır alaşımlarında ise bu düşüş genellikle 1°C’den daha az seviyelerdedir (Bacherud vd., 1990).

Şekil 5.7 ve 5.8’de tane inceltme işlemi uygulanmış ve uygulanmamış olan iki sarı pirinç örneğine ait termal analiz eğrileri görülmektedir. Bakır alaşımlarında alt soğuma miktarı 1°C’den daha az seviyelerde olduğu için, sıcaklık zaman grafiği (Şekil 5.7), alt soğumayı görmek için yetersiz olabilmektedir. Onun yerine Şekil 5.8’deki gibi  $dT/dt-t$  grafiği, alt soğumanın daha net bir biçimde görülebilmesini sağlar.



Şekil 5.7 Sarı pirinç örneğine ait sıcaklık zaman grafiği (Sadayappan vd., 2004).



Şekil 5.8 Sarı pirinç örneğine ait dT/dt- zaman grafiği (Sadayappan vd., 2004).

Sadayappan ve arkadaşları tarafından yapılan denemelerde, Cu-%35Zn alaşımına, alaşım elementleri tek tek eklenmiş ve her ekleden sonra termal analiz eğrileri elde edilmiştir. Tablo 5.1’de önemli parametreler ve tane boyutu dereceleri verilmiştir. Tabloya göre tane boyutu 1C’den 7C’ye gidildikçe incelmektedir. Şekil 5.9’da da aynı alaşımlara ait makroyapı görüntüleri verilmiştir.

**Çizelge 5.1** Cu-%35Zn alaşımına eklenen alaşım elementlerinin tane boyutuna etkileri

Alaşım	Likidüs (°C)	Solidüs (°C)	$t_{TL \rightarrow TS}$ (s)	Tane Boyutu
Cu-%35Zn	908	863	62.31	<1C
Cu-%35Zn-%0,3Sn	904	858	41.21	<1C
Cu-%35Zn-%0,3Sn-0,3Al	906	875	45.82	<1C
Cu-%35Zn-%0,3Sn-0,3Al-%1Pb	901	842	67.58	2.5C
Cu-%35Zn-%0,3Sn-0,3Al-%1Pb,35ppmB	902	835	65.60	4C
Cu-%35Zn-%0,3Sn-0,3Al-	902	841	48.47	7C



a. Cu-35%Zn



b. Cu-35%Zn-0.3%Sn



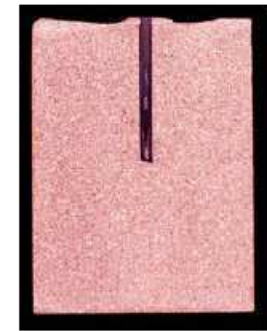
c. Cu-35%Zn-0.3%Sn-0.3%Al



d. Cu-35%Zn-0.3%Sn-0.3%Al-1%Pb



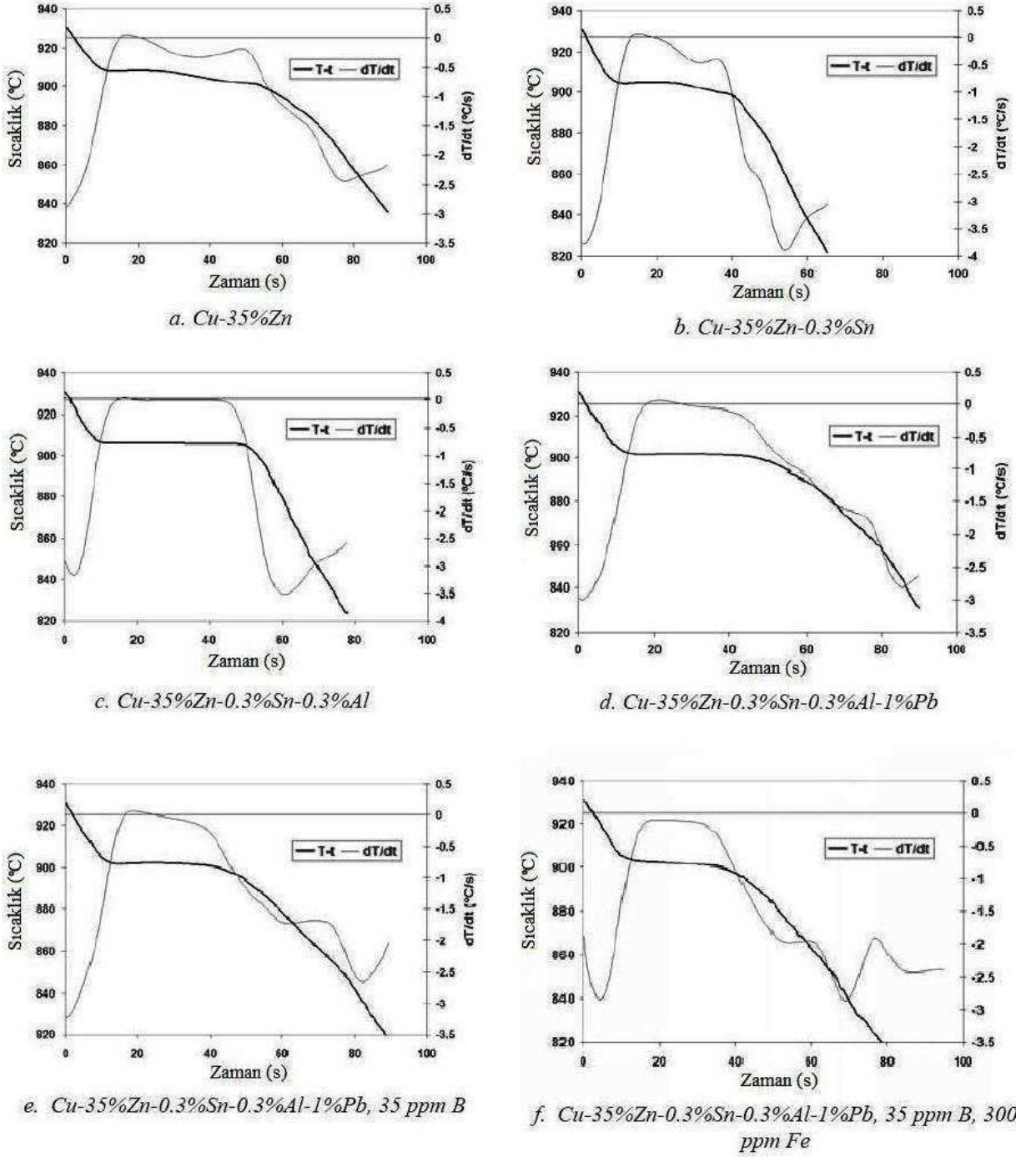
e. Cu-35%Zn-0.3%Sn-0.3%Al-1%Pb, 35 ppm B



f. Cu-35%Zn-0.3%Sn-0.3%Al-1%Pb, 35 ppm B, 300 ppm Fe

**Şekil 5.9** Cu-%35Zn alaşımına ilave edilen alaşım elementleri sonucunda ortaya çıkan makroyapı görüntüleri (Sadayappan vd, 2004).

Hazırlanan bu alaşımlara ait termal analiz grafikleri de Şekil 5.10'daki gibidir.



**Şekil 5.10** Cu-%35Zn alaşımına ilave edilen alaşım elementleri sonucunda ortaya çıkan soğuma eğrileri (Sadayappan vd., 2004).

Kalay ilavesi tane boyutuna herhangi bir etkide bulunmazken (Şekil 5.9b), birincil ve ikincil katılaşma sürelerini azaltır. Alaşıma alüminyum eklendiğinde, tane yapısının bir miktar incelendiği görülür (Şekil 5.9c). Alüminyum ilavesi, birincil katılaşma süresini artırırken, likidüs sıcaklığını 906°C'ye yükseltir (Şekil 5.10c). Yapıya demir ilave edildiğinde, tane

yapısında bir miktar daha incelme görülür (5.9d). Bor ilavesi, tane yapısını gözle görülür biçimde inceltirken, katılaşmaya çok fazla bir etkide bulunmaz. Bunun sebebi, alaşıma eklenen borun çok düşük konsantrasyonda olmasıdır. Son olarak, yapıya demir eklendiğinde, sarı pirinç tane yapısı en ince halini alır (Şekil 5.9f) ve katılaşma süresi gözle görülür biçimde düşer (Sadayappan vd., 2004).

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, pirinç alaşımına ilave edilen bor atığının tane küçültmeye etkisi araştırılmıştır. Bor atığının ilave miktarı, ilave yöntemi, ilave içeriği ve ilave sonrası bekleme süreleri değiştirilerek üretilen numuneler tane boyutu bakımından makroyapısal olarak ve termal analiz eğrilerindeki alt soğuma miktarları göz önünde bulundurularak karşılaştırılmıştır ve taramalı elektron mikroskobunda (SEM) mikroyapı karakterizasyonları yapılmıştır. Tane küçültme işlemi için optimum ilave miktarı, en etkili ilave yöntemi ve içeriğinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

### 6.1 Deneyselerde Kullanılan Malzemeler

Deneyselerde, kullanılan ve kimyasal bileşimi Çizelge 6.1’de belirtilen MS58 (CuZn40Pb<sub>2</sub>) pirinç talaşı, Pireks Bakır Alaşımları San. ve Tic. A.Ş.’den temin edilmiştir.

**Çizelge 6.1** Deneyselerde kullanılan pirinç talaşına ait kimyasal analiz değerleri (%)

Cu	Zn	Sn	Pb	Fe	Ni	Al	P	S	Si
60,96	35,28	0,458	2,555	0,541	0,163	<0,001	<0,001	0,005	0,002

Tane inceltici olarak kullanılan bor atığı, Eskişehir-Kırka Bor Tesisleri’nden temin edilen gölet atığıdır. XRD analizlerinde gölet atığının dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ve tinkal (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) içerdiği tespit edilmiştir. Gölet atığının kimyasal analizi ise Çizelge 6.2’de görülmektedir. Deneyselerin bir kısmında, bor atığına ek olarak tane inceltici etkisini incelemek amacıyla ergiyiğe tuz (NaCl) ilavesi de yapılmıştır. Örtü flaksı olarak, endüstriyel üretimde kullanılan ticari örtü flaksı kullanılmıştır.

**Çizelge 6.2** Deneyselerde kullanılan bor gölet atığına ait kimyasal analiz değerleri (%)

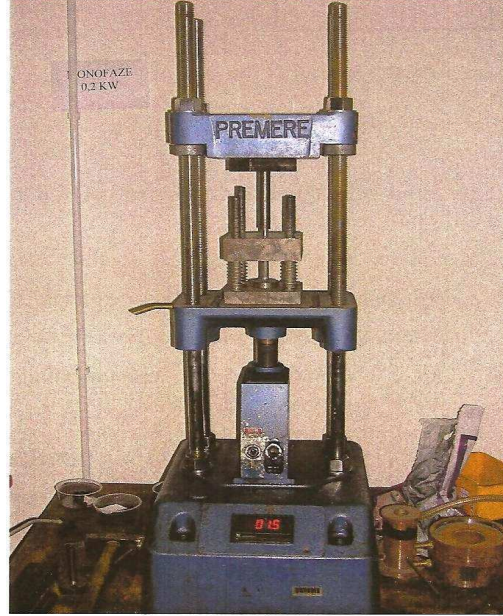
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MgO	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
16,08	11,62	6,67	12,66	11,32	0,95	1,0	0,21	0,0011

### 6.2 Deneyselerde Kullanılan Alet ve Cihazlar

Bor atığının, toz tane boyutunun küçültülmesi için bilyalı değirmen, kurutulması için 300°C kapasiteli Ecocell marka etüv kullanılmıştır (Şekil 6.1). Ergiyiğe tablet halinde ilave edilecek bor atığını presleme işlemi 5 ton kapasiteli Premere marka presleme cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.2). Deneyselerde, ergitme işlemi SiC potada gerçekleştirilmiş (Şekil 6.3) ve ergitme için Şekil 6.4’te gösterilen Lepel marka yüksek frekanslı (200kHz) induksiyon ocağı kullanılmıştır.



**Şekil 6.1** Bor atıklarının ön işlemleri için kullanılan EcoCell marka etüv



**Şekil 6.2** Bor atıklarının preslenmesinde kullanılan presleme cihazı



**Şekil 6.3** Piriç talaşının ergitilmesinde kullanılan SiC pota.



**Şekil 6.4** Ergitmede kullanılan Lepel marka induksiyon fırını

Ergiyik metalin dökümü için Heraeus Electro-Nite marka Quik-Cup tipi termal analiz kabı kullanılmıştır (Şekil 6.5). Termal analiz işlemi için ise 20 okuma/s hızda kayıt yapılabilen termal analiz cihazı kullanılmıştır.



**Şekil 6.5** Deneylerde kullanılan termal analiz kabı

Döküm sonrası numuneler, Metacome T255/300 numune kesme cihazında kesilmiş, metalografik işlemler Metkon Gripo markalı zımpara ve parlatma cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Numune hazırlama işleminde; sırasıyla 60, 120, 180, 220, 320, 400, 600, 800 ve 1000 meshlik SiC zımparalar kullanılmıştır. Numuneler, 0,05  $\mu\text{m}$ 'luk alümina pasta ve 3  $\mu\text{m}$ 'luk Struers marka elmas pasta ile parlatılmıştır. Dağlama ayracı olarak Nital-50 (%50  $\text{HNO}_3$  + %50 alkol çözeltisi) kullanılmıştır.

Mikroyapı incelemeleri için JEOL JSM 5410 LV markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Numunelerinin makro görüntüleri CANON dijital fotoğraf makinesi ile çekilmiştir.

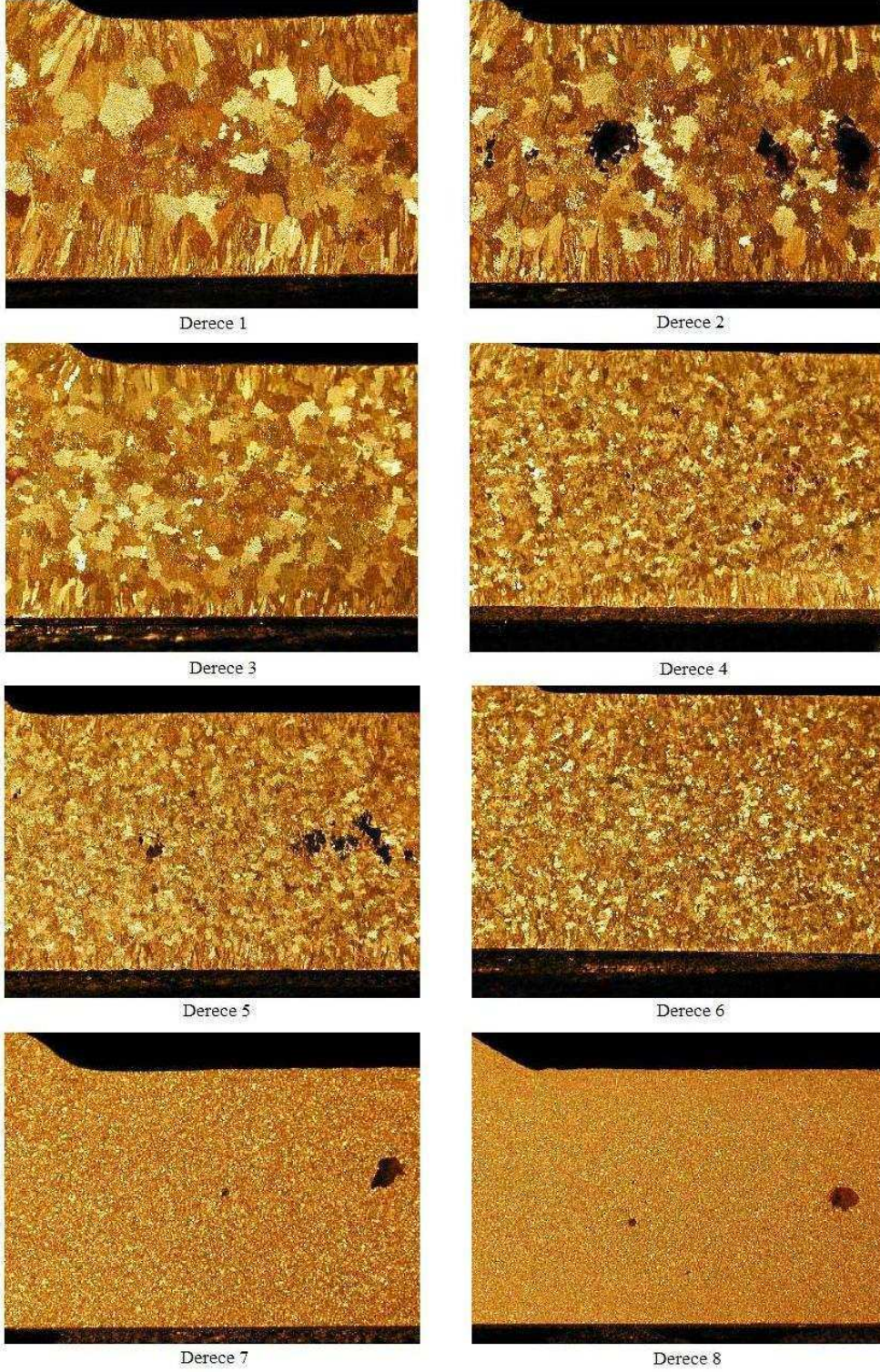
### 6.3 Deneylerin Yapılışı

Öncelikle bor gölet atığı tozunun bilyalı değirmende tane boyutu küçültülmüş ve nem giderme işlemi uygulanarak pirinç ergiyiğine ilave etmek için hazır hale getirilmiştir. Dökümler; bor atığı katkı oranı, ilave yöntemi, ilave içeriği ve ilave sonrası bekleme süresi

parametrelerini karşılaştırmak amacıyla 4 farklı grupta gerçekleştirilmiştir. Her bir dökümde pirinç talaşı ağırlığının %4'ü olacak şekilde örtü flaksı potaya ilave edilmiştir. Pirinç talaşının tamamı ergidikten sonra, her bir deney grubunda farklı içerikte ilaveler kullanılmıştır. Bu ilaveler bor atığı, bor atığı + tuz karışımı ya da boraks olmak üzere 3 çeşittir ve pirinç ergiyiğine toz veya tablet olmak üzere iki farklı yöntemle ilave edilmiştir. Bor atığı içeren tabletler, 10 gr ağırlığındaki bor atığının 2 ton basınçta 5 dakika preslenmesi sonucu elde edilmiştir. Pirinç talaşının ergiyik faza geçmesinin hemen ardından, ilave işlemi gerçekleştirilmiş ve ilavelerin ergiyik pirinçte homojen dağılımının sağlanması için karıştırma işlemi uygulanmış ve sabit sıcaklıkta 5 dakika ya da 10 dakika beklenmiştir. Döküm öncesi, oluşan curuf alınarak termal analiz kalıbına döküm gerçekleştirilmiştir. Dökümden önce termal analiz kalıbına ön ısıtma işlemi uygulanmıştır. Termal analiz verileri, 20 okuma/s hızda kayıt yapabilen özel geliştirilmiş bir sistem vasıtasıyla elde edilmiştir. Daha sonra bu verilerden yola çıkılarak soğuma eğrileri ve türevleri çizilmiştir. Ergiyiğin arta kalan kısmı metal kalıba dökülmüştür.

Termal analiz potasına dökülen numuneler, oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra metalografik numune hazırlama işlemlerinden geçirilmiştir. Zımparalama ve parlatma işlemlerinin ardından dağlama işlemi, numune yüzeyinin 60 ile 90 saniye arası bir süre boyunca Nital-50'ye teması ile gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra, numunelere ait makroyapı fotoğrafları çekilmiş ve görüntüler ASTM standardı tarafından belirlenen tane boyutu ölçekleri ile karşılaştırılmıştır. ASTM standardının belirttiği olduğu tane boyutu ölçeği Şekil 6.6'da verilmiştir.



**Şekil 6.6** ASTM standardı tarafından belirlenen pirinç tane boyutu dereceleri

Makroyapı analizinin ardından, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile numunelerin mikroyapıları karakterize edilmiştir.

### 6.3.1 Bor Atığı Katkı Oranı Bakımından Karşılaştırılan Numunelerin Üretimi

Bu gruptaki numuneler; ağırlıkça, %3, %5 ve %7 oranında bor atığının toz halinde ergiyiğe ilave edilmesiyle üretilmiştir (Çizelge 6.3). Ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla, ilk döküm, bor atığı ilavesi olmaksızın gerçekleşmiştir. Burada amaç, yapıya ilave edilen bor atığı miktarındaki değişimin tane inceltmeye etkisinin araştırılmasıdır. Katkılı dökümlerde, bor atığı eklendikten sonra, 10 dakika beklenmiş ve pirinç ergiyiği termal analiz potalarına dökülmüştür. Daha sonra termal analiz sonucunda elde edilen soğuma eğrilerindeki alt soğuma miktarları ve makroyapı fotoğrafları karşılaştırılarak tane boyutundaki küçülme tespit edilmiştir. Ayrıca numunelere SEM’de mikroyapı analizi ve uygulanmıştır.

**Çizelge 6.3** Bor atığı katkı oranı bakımından karşılaştırılan numunelerin üretim koşulları

Numune No	İlave Oranı	İlave Yöntemi	İlave İçeriği	Bekleme Süresi
D1	Katkısız	-	-	-
D2	%3	Toz	Bor atığı	10 dakika
D3	%5	Toz	Bor atığı	10 dakika
D4	%7	Toz	Bor atığı	10 dakika

### 6.3.2 İlave Yöntemi Bakımından Karşılaştırılan Numunelerin Üretimi

Bu gruptaki numuneler, bor atığının toz ve tablet halinde ilave edilmesi ile üretilmiştir ve daha etkili olan ilave şeklinin tespiti amaçlanmıştır. İlave yönteminin etkisi, %5’lik bor atığı katkısı ile üretilen numuneler üzerinde incelenmiştir. Döküm parametreleri Çizelge 6.4’te verilmiştir.

**Çizelge 6.4** İlave yöntemi bakımından karşılaştırılan numunelerin üretim koşulları

Numune No	İlave Oranı	İlave Yöntemi	İlave İçeriği	Bekleme Süresi
D3	%5	Toz	Bor atığı	10 dakika
D5	%5	Tablet	Bor atığı	10 dakika

Döküm işlemlerinin ardından makroyapı analizi ile sonuçlar değerlendirilmiştir.

### 6.3.3 İlave İçeriği Bakımından Karşılaştırılan Numunelerin Üretimi

Bu gruptaki numunelerin üretiminde, bor atığıyla birlikte tuz ilavesinin tane küçültmeye etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda bor atığı yerine %1’lik boraks ilavesinin tane boyutu üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Numunelerin üretimi, 3 farklı ilave içeriği uygulanarak gerçekleştirilmiştir. İlave içerikleri; bor atığı, boraks ve bor atığı + tuz karışımı şeklindedir. İlavelerden sonra bekleme süresi 5 dakikadır. Üretim koşulları, Çizelge 6.5'teki gibidir.

**Çizelge 6.5** İlave içeriği bakımından karşılaştırılan numunelerin üretim koşulları

Numune No	İlave Oranı	İlave Yöntemi	İlave İçeriği	Bekleme Süresi
D6	%1	Toz	%0,65 bor atığı + %0,35 tuz	5 dakika
D7	%1	Toz	bor atığı	5 dakika
D8	%1	Toz	%0,35 boraks + %0,65 tuz	5 dakika
D9	%1	Toz	boraks	5 dakika

Döküm işlemlerinin ardından 1. ve 2. grup numunelerde olduğu gibi makroyapı analizi uygulanarak sonuçlar değerlendirilmiştir

#### **6.3.4 İlave Sonrası Bekleme Süresi Bakımından Karşılaştırılan Numunelerin Üretimi**

Bu gruptaki numunelerin üretiminde amaç; bor atığı ilavesinin ardından, döküme kadar geçen bekleme süresinin tane inceltmeye etkisinin incelenmesidir. İncelemeler, %5 bor atığı ilave edilen numuneler üzerinde gerçekleşmiştir. İlavelerin ardından bekleme süreleri 5 ve 10 dakika olarak değiştirilmiş ve daha etkili olan bekleme süresinin tespiti amaçlanmıştır. Dökümlere ait üretim parametreleri Çizelge 6.6'daki gibidir.

**Çizelge 6.6** İlave sonrası bekleme süresi bakımından karşılaştırılan numunelerin üretim koşulları

Numune No	İlave Oranı	İlave Yöntemi	İlave İçeriği	Bekleme Süresi
D3	%5	Toz	Bor atığı	10 dakika
D10	%5	Toz	Bor atığı	5 dakika

Döküm işlemlerinin ardından diğer grup numunelerde olduğu gibi makroyapı analizi uygulanmıştır.

## 7. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde, dökümü gerçekleştirilen numunelere ait makroyapı görüntüleri, SEM görüntüleri ve termal analiz grafikleri verilmiş ve numuneler farklı parametrelere göre karşılaştırılmıştır.

### 7.1 Bor Atığı Katkı Oranı Bakımından Karşılaştırılan Numuneler

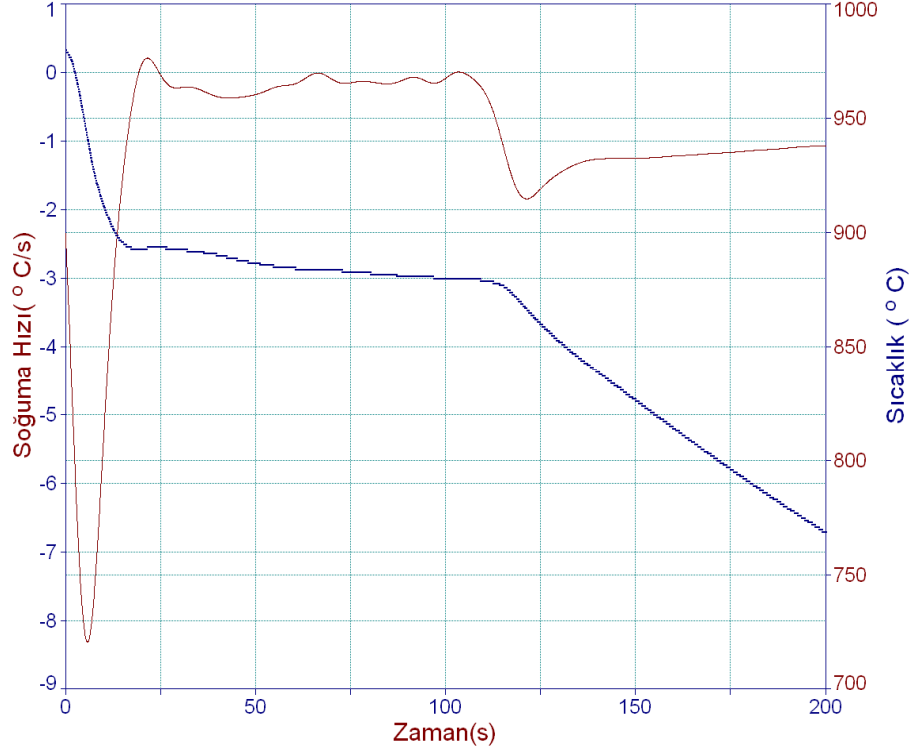
Döküm sonrası yapılan kimyasal analiz sonucunda elde edilen değerler Çizelge 7.1'deki gibidir.

**Çizelge 7.1** Bor atığı katkı oranı bakımından karşılaştırılan numunelere ait kimyasal analiz değerleri (%)

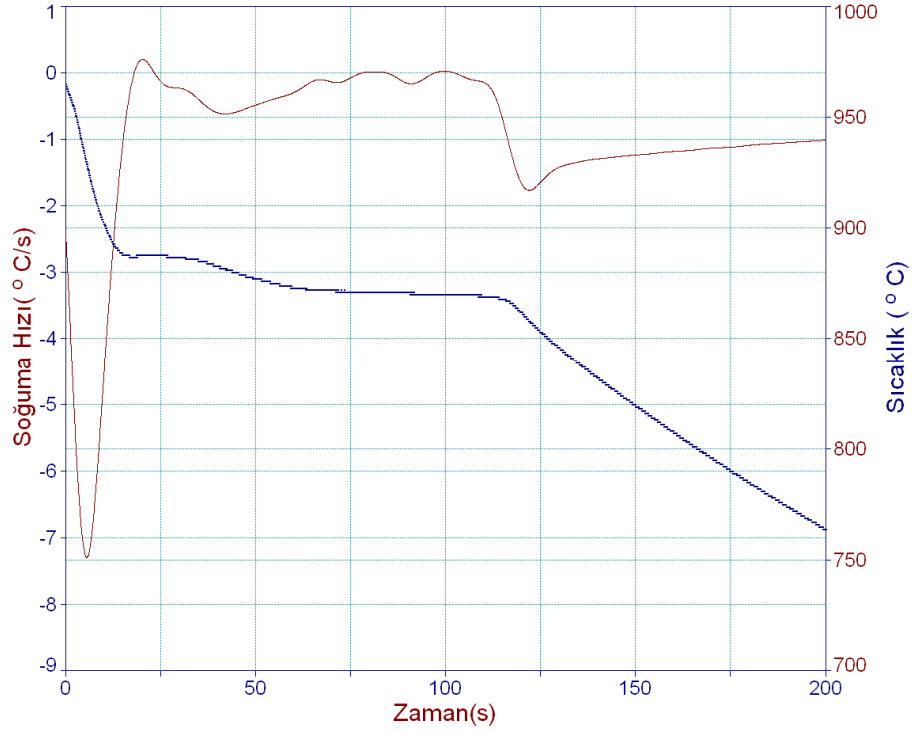
Numune No	İlave Oranı	Cu	Zn	Sn	Pb	Fe
D1	Katkısız	60,27	36,06	0,451	2,465	0,549
D2	%3	60,96	35,28	0,458	2,555	0,541
D3	%5	61,92	34,44	0,458	2,428	0,541
D4	%7	60,50	35,95	0,449	2,400	0,502

Hudson (1963) tarafından gerçekleştirilen benzer bir çalışmada, sarı pirinç yapısında bulunan demirin, tane inceltici olarak etki gösterebilmesi için yaklaşık %0,04 oranında bulunması ya da ASTM standartlarının belirtmiş olduğu gibi %0,5 oranını geçmemesi gerektiği belirlenmiştir. Çizelge 7.1'deki kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde yapıdaki demir oranının %0,5'ten fazla olduğu görülmektedir. Burada demir tane inceltici etkisini yitirmiştir ve bu durumda ince tane oluşumunu sağlayan etkinin yapıdaki bor miktarının artışı olduğu söylenebilir.

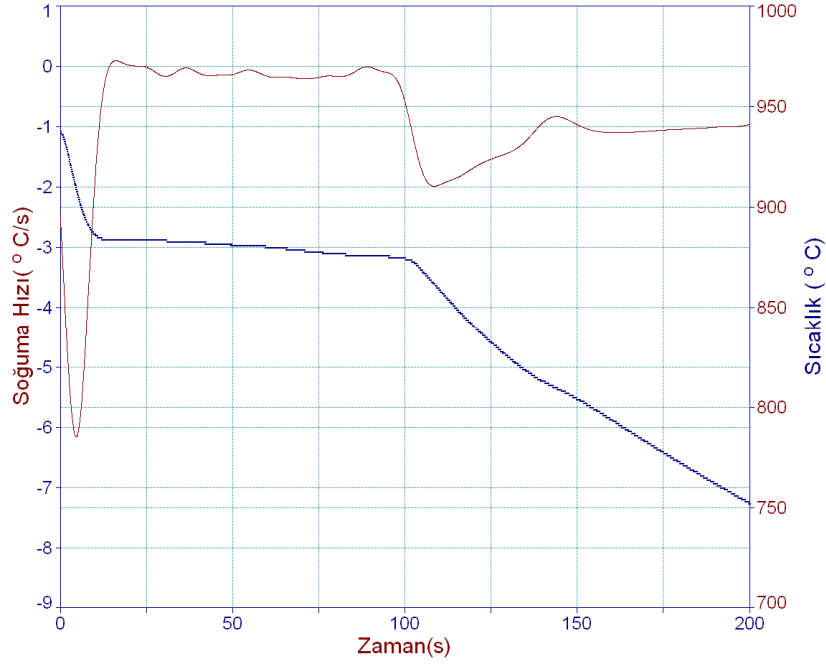
Tane incelmanın göstergesi olan bir diğer parametre de soğuma eğrisi grafiğindeki alt soğuma miktarıdır. Cook (1995), bir ergimiş metalin, içerisinde bulundurduğu ya da bulundurmadığı tane incelticiler sayesinde belli bir altsoğuma gösterdiğini belirtmiştir. Altsoğuma diğer empüritelerin ergimiş metal içerisinde çekirdeklenme için aktivasyonu sağlar. Bunu yanı sıra alaşım elementleri de etkili çekirdeklenme bölgeleri oluştururlar, bu durumda çok küçük bir alt soğuma gerçekleşir ya da hiç altsoğuma gerçekleşmez. Böylece alaşımın küçük tane boyutuna sahip olması sağlanır. Şekil 7.1, 7.2, ve 7.3'te D2, D3 ve D4 numaralı numunelere ait termal analiz grafikleri bulunmaktadır.



Şekil 7.1 D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait soğuma eğrisi ve türevi



Şekil 7.2 D3 numaralı (%5 bor atığı) numuneye ait soğuma eğrisi ve türevi

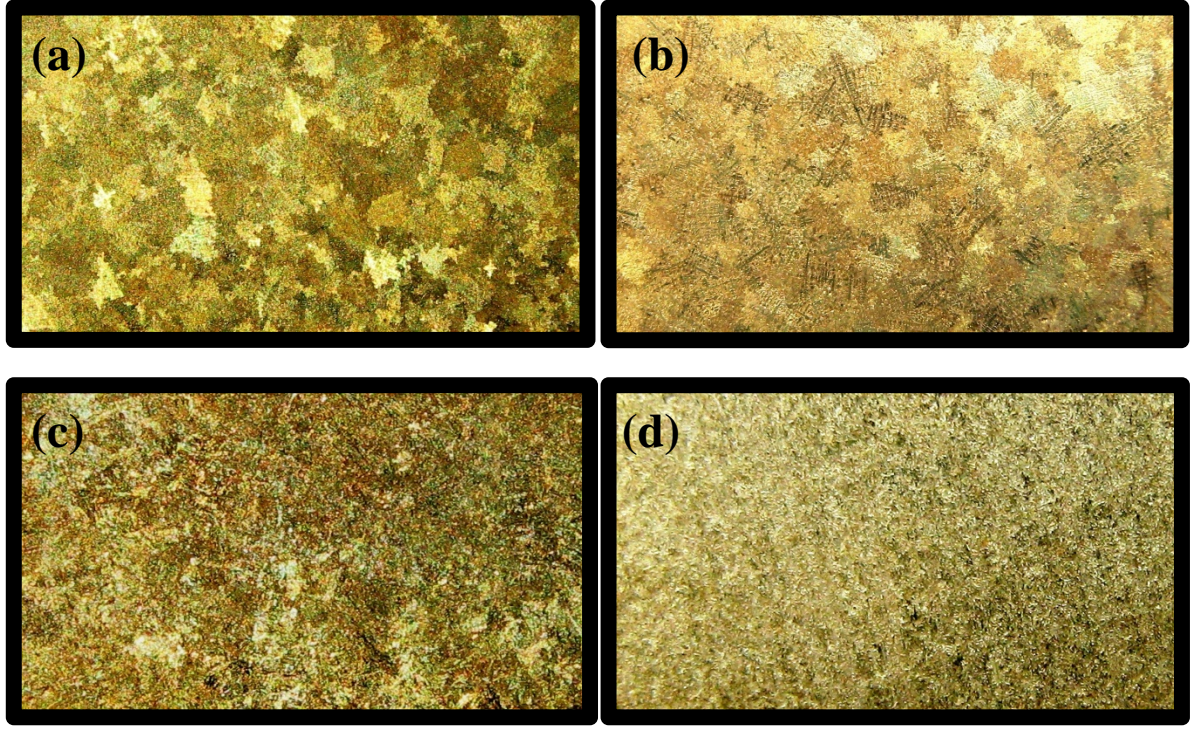


Şekil 7.3 D4 numaralı (%7 bor atığı) numuneye ait soğuma eğrisi ve türevi

Çizelge 7.2 Bor atığı katkı oranı bakımından karşılaştırılan numunelerinin soğuma eğrilerine ait alt soğuma miktarları

Numune No	İlave Oranı	Alt Soğuma- $\Delta T$ (°C)
D2	%3	0,82
D3	%5	0,68
D4	%7	0,00

Termal analiz grafikleri karşılaştırıldığında, Çizelge 7.2'den de görüleceği gibi alt soğuma miktarının %7 bor atığı içeren numunede en düşük seviyede olduğu görülmektedir. Alt soğumanın gerçekleşmediği bu numunede bor atıkları, çekirdekleyici görevi görerek alt soğumaya gerek kalmadan ince taneli yapının oluşmasını sağlamaktadır. Numunelere ait makroyapı görüntüleri Şekil 7.4'teki gibidir.



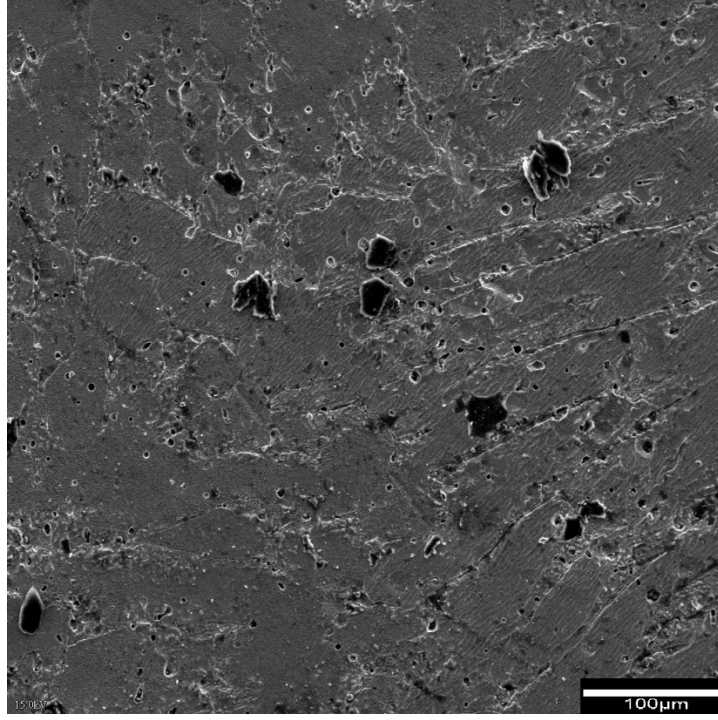
**Şekil 7.4** Bor atığı katkı oranı bakımından karşılaştırılan numunelerin makroyapı görüntüleri (a) D1 (katkısız), (b) D2 (%3 bor atığı), (c) D3 (%5 bor atığı), (d) D4 (%7 bor atığı).

Makroyapı görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, ilave edilen bor atığı miktarı değiştirilen numunelerde; ağırlıkça %3 bor katkısı ile dökümü gerçekleştirilen numunenin tane yapısı ile katkısız olarak dökümü gerçekleştirilen numunenin tane yapısı arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır. Ancak ilave edilen bor atığı miktarı ağırlıkça %5'e yükseltildiğinde, tane boyutunun gözle görülür biçimde küçüldüğü tespit edilmiştir. İlave oranı %7'ye çıkarıldığında ise tane yapısı oldukça incelmektedir. Numunelere ait ASTM standardına göre tane boyutu dereceleri Çizelge 7.3'te verilmiştir.

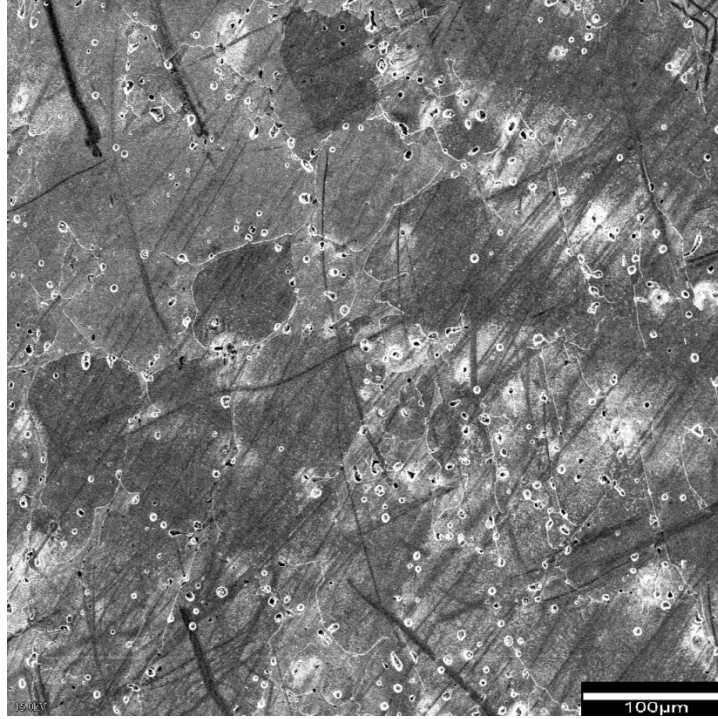
**Çizelge 7.3** Bor atığı katkı oranı bakımından karşılaştırılan numunelere ait tane boyutu dereceleri

Numune No	İlave Oranı	Tane Boyutu Derecesi
D1	Katkısız	Derece 3
D2	%3	Derece 3
D3	%5	Derece 5
D4	%7	Derece 7

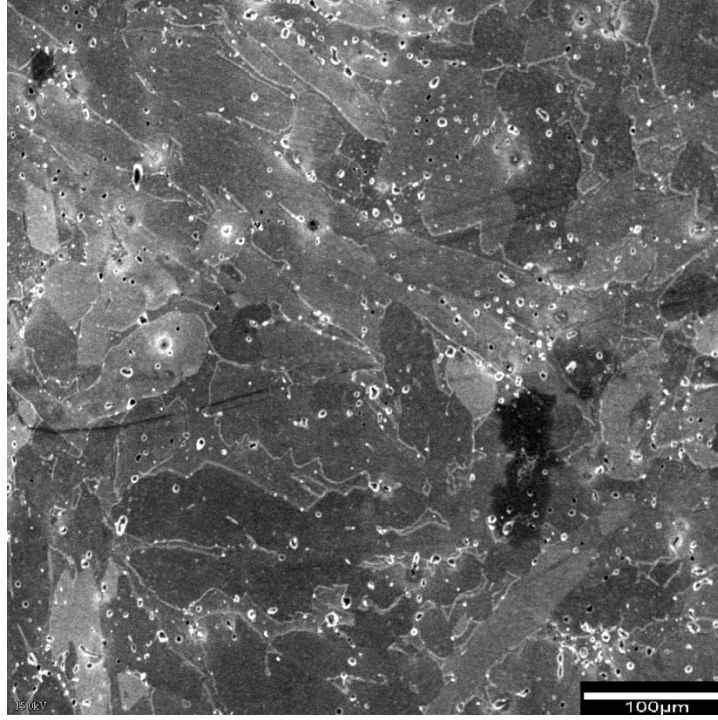
Şekil 7.5, 7.6 ve 7.7'de sırasıyla %3,5 ve 7 bor atığı katkılı numunelere ait düşük büyütmede SEM mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 7.5** D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait SEM mikroyapı görüntüsü

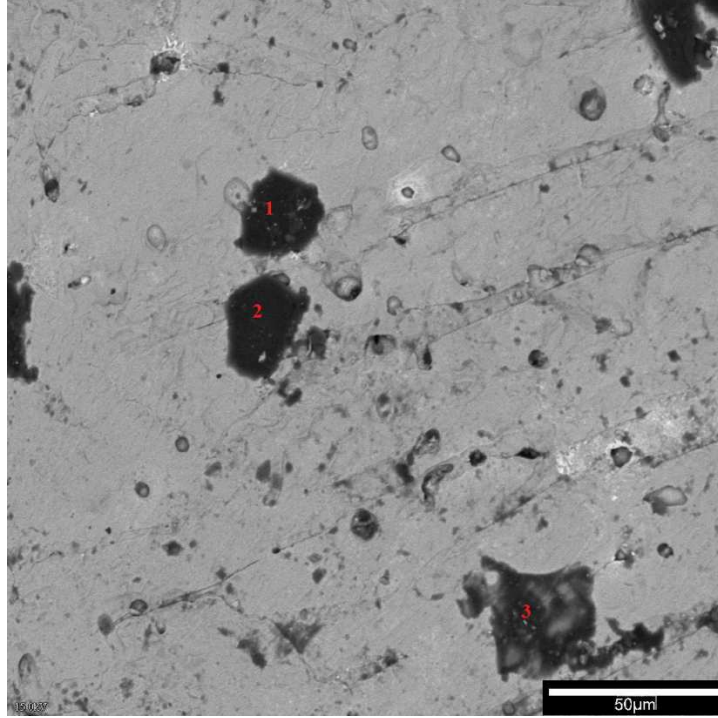


**Şekil 7.6** D3 numaralı (%5 bor atığı) numuneye ait SEM mikroyapı görüntüsü

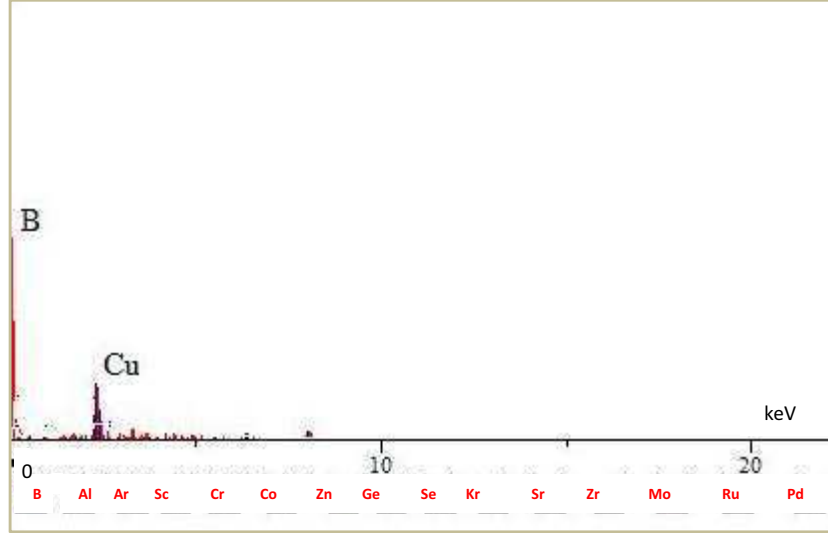


**Şekil 7.7** D4 numaralı (%7 bor atığı) numuneye ait SEM mikroyapı görüntüsü

Şekil 7.8’de %3 bor katkılı numunenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilde görülen 1,2 ve 3 numaralı siyah renkli partiküller bor partikülleridir. 1 numaralı noktaya ait EDS analiz grafiği ise Şekil 7.9’da görülmektedir.



**Şekil 7.8** D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait BSI modunda SEM mikroyapı görüntüsü



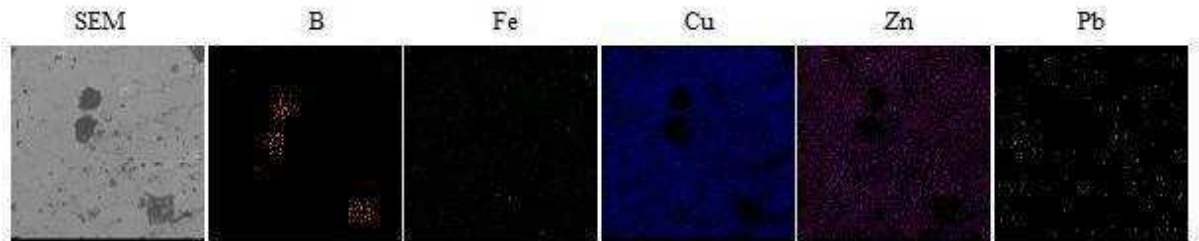
**Şekil 7.9** D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait BSI modundaki SEM mikroyapı görüntüsünde belirtilen 1 numaralı noktaya ait EDS analizi grafiği

Şekil 7.9'daki EDS analizi grafiğinden anlaşılacağı gibi 1 numaralı fazdaki bileşim bor açısından zengin bir yapıya sahiptir. Bu noktaya ait analiz değerleri Çizelge 7.4'teki gibidir.

**Çizelge 7.4** D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait BSI modundaki SEM mikroyapı görüntüsünde belirtilen 1 numaralı noktaya ait EDS analizi değerleri

Element	Ağırlık Miktarı (%)
B	95,562
Cu	2,631
O	1,035
Fe	0,773

Tarama elektron mikroskobundan elde edilen harita görüntüsü ile 1,2, ve 3 numara ile belirtilen noktaların yüksek oranda bor içeriğine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 7.10).



**Şekil 7.10** D2 numaralı (%3 bor atığı) numuneye ait BSI modundaki SEM mikroyapı görüntüsünden elde edilen faz haritası görüntüsü

Şekil 7.10'dan da anlaşılacağı gibi demir ve kurşun, ana matris olan bakır ve çinko içerisine homojen bir yayılım göstermektedir. Bor ise yapıda çözünmeden kalan partiküller şeklinde bulunmaktadır.

## 7.2 İlave Yöntemi Bakımından Karşılaştırılan Numuneler

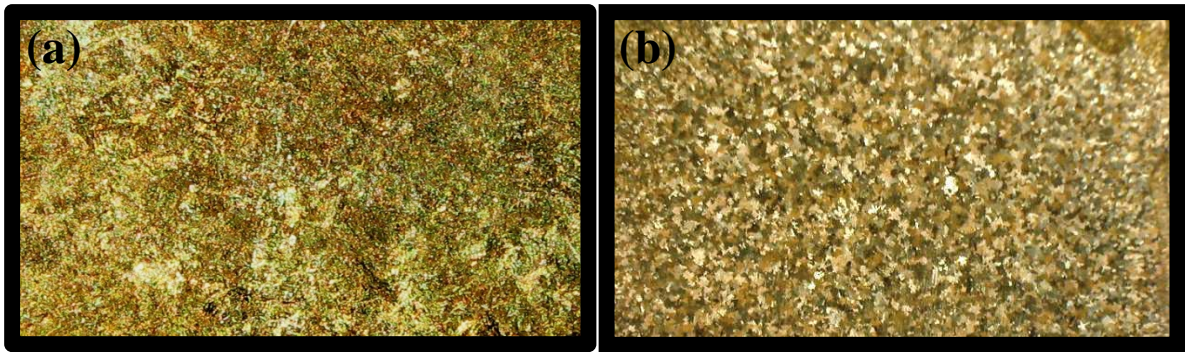
Bu gruptaki numuneler %5'lik bor atığının, toz ve tablet olmak üzere iki farklı yöntemle ilavesi sonucu üretilmiştir. D3 numaralı numune toz halinde; D5 numaralı numune ise tablet halinde bor atığı katkısı ile üretilmiştir. Döküm sonrası yapılan kimyasal analiz sonucunda elde edilen değerler Çizelge 7.5'teki gibidir.

**Çizelge 7.5** İlave yöntemi bakımından karşılaştırılan numunelere ait kimyasal analiz değerleri (%)

Numune No	İlave Yöntemi	Cu	Zn	Sn	Pb	Fe
D3	Toz	61,92	34,44	0,458	2,428	0,541
D5	Tablet	61,68	34,11	0,483	3,030	0,447

Çizelge 7.5'teki kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde D3 numaralı numunedeki demir oranının Hudson (1963)'a göre tane inceltmede kritik sınır olan % 0,5'ten fazla olduğu görülmektedir. Burada demir tane inceltici etkisini yitirmiştir. Ancak D5 numaralı numunede demir oranı %0,5'in altındadır. Bu durum borun yanı sıra demirin de bu numunede tane inceltici olarak rol alabileceğini göstermektedir.

Numunelere ait makroyapı görüntüleri Şekil 7.11'de verilmiştir.



**Şekil 7.11** İlave yöntemi bakımından karşılaştırılan numunelerin makroyapı görüntüleri (a) D3 (%5-toz), (b) D5 (%5-tablet)

Makroyapı görüntüleri incelendiğinde; tablet halinde bor atığı katkısı ile dökümü gerçekleştirilen numunelerin daha kaba bir tane yapısına sahip olduğu görülmektedir. D5 numaralı numunenin kimyasal analizi incelendiğinde ise demir oranının, tane boyutunu küçültücü etkisinin devam ettiği sınırlar içerisinde olduğu görülmektedir. Ancak buna

rağmen, bor atığının toz halinde ilave edildiği numunede daha ince bir tane yapısı elde edilmiştir. Numunelere ait ASTM standardına göre tane boyutu dereceleri Çizelge 7.6'da verilmiştir.

**Çizelge 7.6** İlave yöntemi bakımından karşılaştırılan numunelere ait tane boyutu dereceleri

Numune No	İlave Yöntemi	Tane Boyutu Derecesi
D3	Toz	Derece 5
D5	Tablet	Derece 4

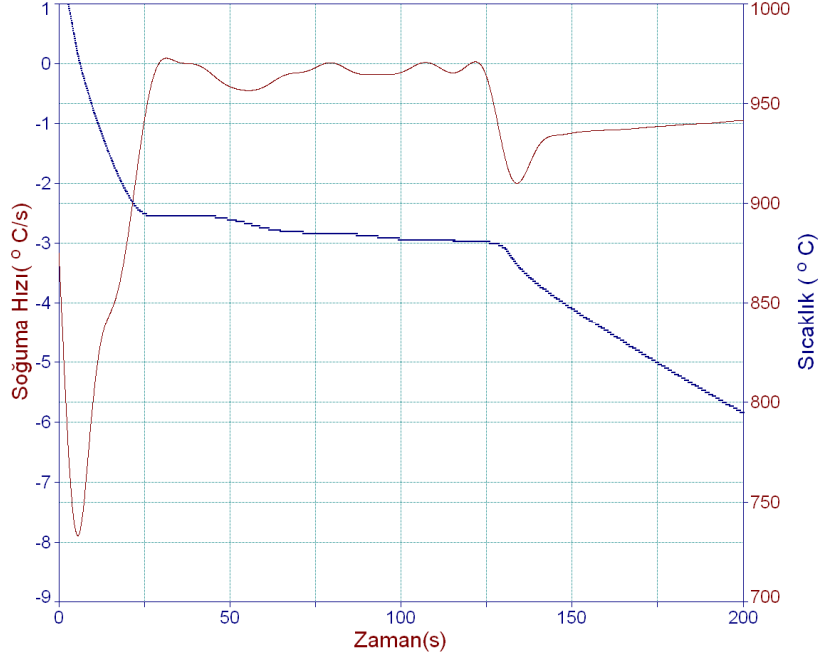
### 7.3 İlave İçeriği Bakımından Karşılaştırılan Numuneler

Bu gruptaki numunelerin üretiminde; tuzun, bor atığı ile birlikte ilave edilmesi sonucunda tane boyutundaki değişimin incelenmesi amaçlanmıştır. Numunelerin üretiminde, ilave oranları sabit tutulmuş (toplam %1), ancak ilave içerikleri değiştirilmiştir. Döküm sonrası yapılan kimyasal analiz sonucu elde edilen değerler Çizelge 7.7'deki gibidir.

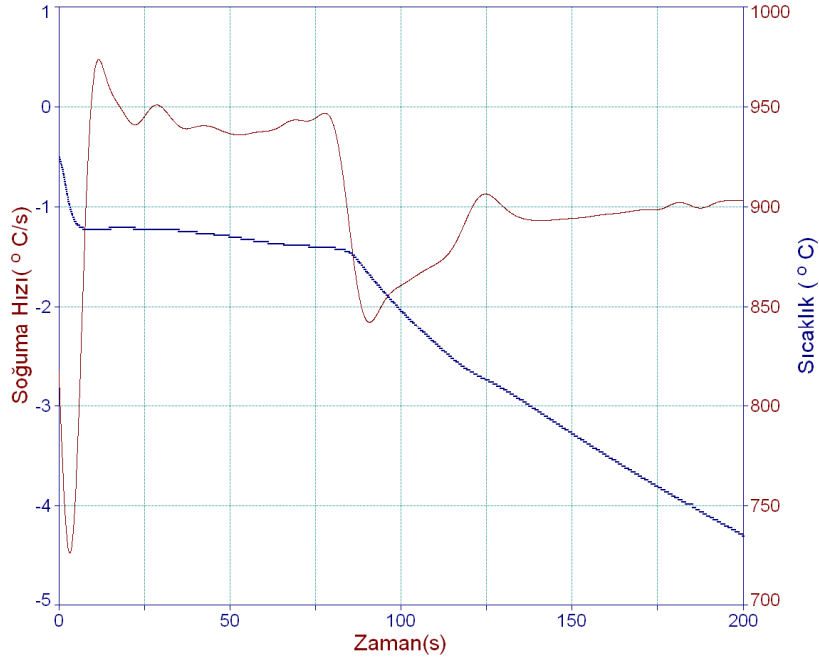
**Çizelge 7.7** İlave içeriği bakımından karşılaştırılan numunelere ait kimyasal analiz değerleri (%)

Numune No	İlave İçeriği	Cu	Zn	Sn	Pb	Fe
D6	%0,65 Bor atığı %0,35 tuz	60,29	36,09	0,449	2,490	0,480
D7	%1 bor atığı	60,32	35,82	0,451	2,660	0,486
D8	%0,35boraks %0,65 tuz	61,24	34,72	0,452	2,840	0,467
D9	%1 boraks	60,36	35,80	0,426	2,630	0,494

Kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde demir oranlarının tüm numunelerde birbirine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Bu durum, numunelerin tane boyutlarının karşılaştırılmasında, demir oranından çok, yapıdaki bor ve tuz miktarlarının etkili olduğunu göstermektedir. Bu gruptaki numunelere ait termal analiz grafikleri Şekil 7.12 ve 7.13'te; makroyapı görüntüleri ise Şekil 7.14'te verilmiştir.



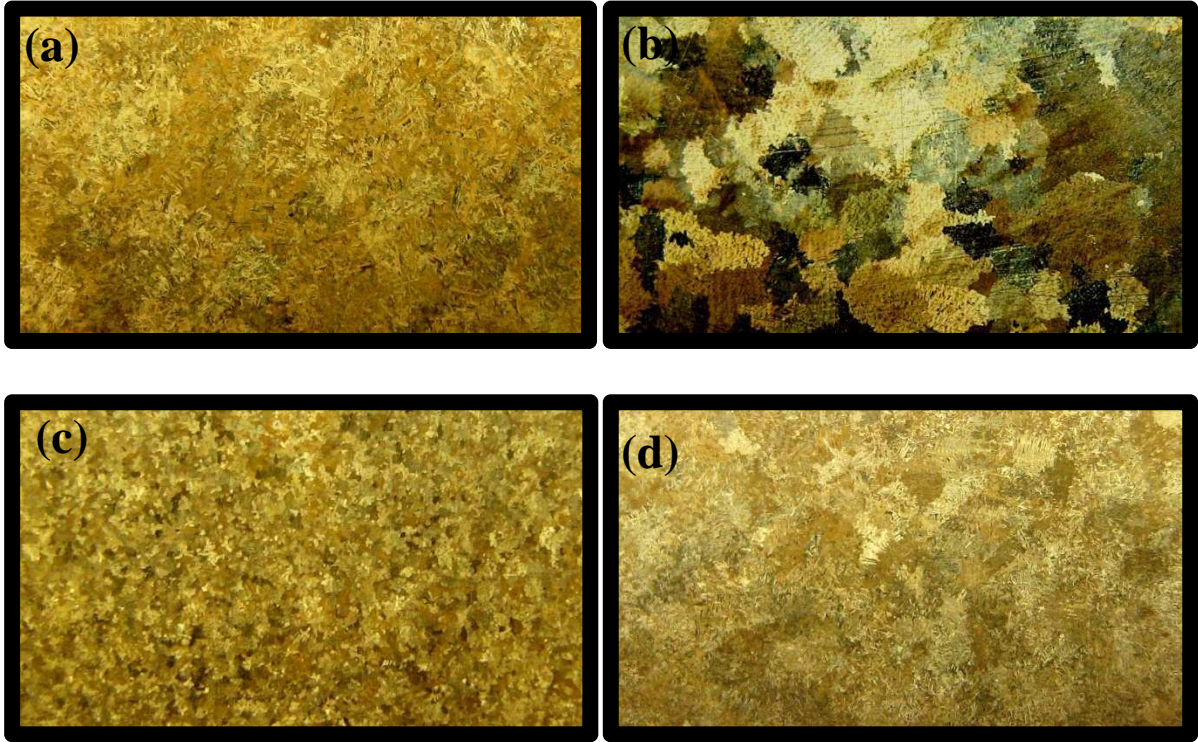
Şekil 7.12 D6 numaralı (%0,65 Bor atığı %0,35 tuz) numuneye ait soğuma eğrisi ve türevi



Şekil 7.13 D7 numaralı (%1 bor atığı) numuneye ait soğuma eğrisi ve türevi

Termal analiz grafikleri incelendiğinde; %0,65 Bor atığı ve %0,35 tuz ilavesi ile dökümü gerçekleştirilen D6 numaralı numunenin soğuma eğrisinde alt soğumanın gerçekleşmediği görülmektedir. %1 bor atığı ilavesi ile üretilen D7 numaralı numunede ise bir miktar alt soğuma gerçekleşmiştir. Bu durum D6 numaralı numunenin D7 numaralı numuneye göre

daha ince taneli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 7.14'deki makroyapı fotoğraflarında da tane boyutlarındaki değişim görülmektedir.



**Şekil 7.14** İlave içeriği bakımından karşılaştırılan numunelerin makroyapı görüntüleri  
(a)D6, (b)D7, (c)D8, (d)D9

Makroyapı görüntüleri incelendiğinde; termal analiz grafiklerinden ulaşılan sonuçla benzer bir şekilde %0,65 bor atığı + %0,35 tuz ilavesine sahip D6 numaralı numunenin, %1 bor atığı ilavesi ile dökümü gerçekleştirilen D7 numaralı numuneye göre oldukça ince bir tane yapısına sahip olduğu görülmektedir. Aynı şekilde; %0,35 boraks + %0,65 tuz ilaveli D8 numaralı numunenin, %1 boraks ilavesi ile dökümü gerçekleştirilen D9 numaralı numuneye göre daha ince tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, tuz ilavesinin pirinç tane boyutunun incelmesinde gözle görülür bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Numunelere ait ASTM standardına göre tane boyutu dereceleri Çizelge 7.8'de verilmiştir.

**Çizelge 7.8** İlave içeriği bakımından karşılaştırılan numunelere ait tane boyutu dereceleri

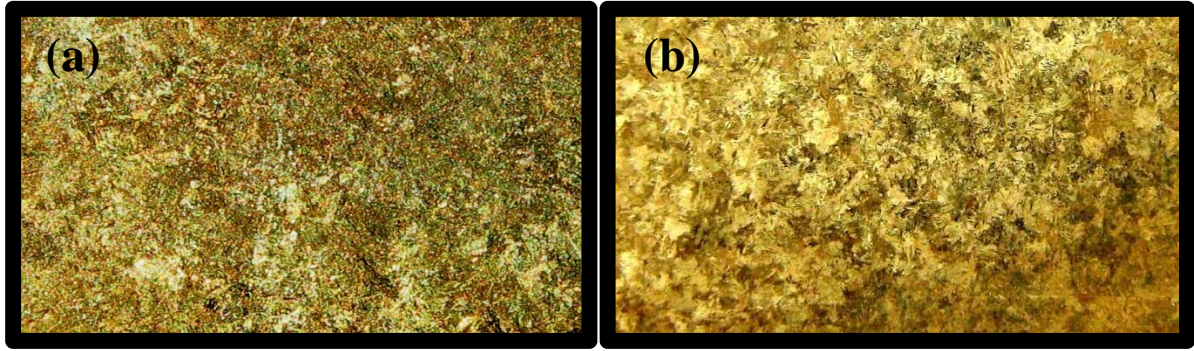
Numune No	İlave İçeriği	Tane Boyutu Derecesi
D6	%0,65 bor atığı %0,35 tuz	Derece 5
D7	%1 bor atığı	Derece 1
D8	%0,35boraks %0,65 tuz	Derece 6
D9	%1 boraks	Derece 2

#### 7.4 İlave Sonrası Bekleme Süresi Bakımından Karşılaştırılan Numuneler

Bu gruptaki incelemeler, toz halinde %5 bor atığı ilave edilen numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. İlavelerin ardından bekleme süreleri 5 ve 10 dakika olarak değiştirilmiş ve daha etkili olan bekleme süresinin tespiti amaçlanmıştır. D3 numaralı numunede ilave sonrası bekleme süresi 10 dakika, D10 numaralı numunede ise ilave sonrası bekleme süresi 5 dakikadır. Döküm sonrası yapılan kimyasal analiz sonucu elde edilen değerler Çizelge 7.9'daki gibidir.

**Çizelge 7.9** İlave sonrası bekleme süresi bakımından karşılaştırılan numunelere ait kimyasal analiz değerleri (%)

Numune No	Bekleme Süresi	Cu	Zn	Sn	Pb	Fe
D3	10 dakika	61,92	34,44	0,458	2,428	0,541
D10	5 dakika	60,13	36,22	0,436	2,480	0,512



**Şekil 7.15** İlave sonrası bekleme süresi bakımından karşılaştırılan numunelerin makroyapı görüntüleri (a)D3 (10dakika bekleme), (b)D10 (5 dakika bekleme)

Numunelere ait ASTM standardına göre tane boyutu dereceleri Çizelge 7.10'da verilmiştir.

**Çizelge 7.10** İlave sonrası bekleme süresi bakımından karşılaştırılan numunelere ait tane boyutu dereceleri

Numune No	Bekleme Süresi	Tane Boyutu Derecesi
D3	10 dakika	Derece 5
D10	5 dakika	Derece 3

Makroyapı görüntüleri ve tane boyutu dereceleri incelendiğinde, bor atığı ilavesinin ardından 10 dakika beklenen numunenin tane boyutunun daha ince olduğu görülmektedir. Bu durum ilave sonrası, döküm gerçekleşene kadar geçen sürenin daha uzun olmasının borun yapıda daha iyi çözünerek tane inceltici etkisini artırdığını göstermektedir.

## 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bor atıklarının, pirinç tane boyutunun incilmesi üzerindeki etkisinin araştırıldığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Bor üretim tesislerinde ortaya çıkan üretim atıkları, içerdikleri yüksek miktardaki bor oranı nedeniyle pirinç alaşımının tane boyutunu inceltici bir etkiye sahiptir.
2. Pirinç alaşımına ilave edilen bor atığının miktarı, tane boyutunun incilmesi açısından önemli bir parametredir. Termal analiz grafikleri ve makroyapı görüntüleri, %5 oranında ilave edilen bor atığının gözle görülür bir tane inceltici etki yarattığını göstermektedir. Bor atığı oranı %7'ye yükseltildiğinde de oldukça ince taneli bir yapı elde edilmektedir.
3. Bor atığı, ergiyiğe toz halinde ilave edildiğinde daha iyi bir sonuç vermektedir. Tablet olarak ilave edildiği durumda ise tane inceltici etkisi azalmaktadır.
4. Bor atığının tek başına ilavesi ile bor atığı + tuz karışımı ilavesi kıyaslandığında, bor atığı + tuz karışımının daha ince bir tane yapısının oluşmasını sağladığı görülmüştür. Ancak en etkili karışım oranının belirlenmesi için daha farklı oranlarda bor atığı ve tuz katkısı içeren dökümlerin gerçekleşmesi gerekir.
5. Aynı koşullarda üretilen numunelerde, bor atığını ilave ettikten sonra döküme kadar geçen bekleme süreleri karşılaştırıldığında, 10 dakikalık bekleme süresinin 5 dakikalık bekleme süresine göre daha iyi bir sonuç verdiği görülmüştür. Bekleme süresinin tane inceltmeye etkisinin tam olarak belirlenebilmesi için daha fazla deney ve ölçüm yapılmalıdır.
6. Bor tesislerinde ortaya çıkan atıkların bu şekilde değerlendirilmesi, üretim maliyetlerinin düşmesinin yanısıra, bor atıklarının çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin azalması açısından da önemli bir uygulama alanı olarak ortaya çıkmaktadır.

**KAYNAKLAR**

- Akgün, O., (2000), “Pirinç Alaşımının Hazırlanmasında Flaksların Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alp, I. ve Özdağ, H., (2000), “Investigation of Processing of Colemanite Tailings by Ultrasonic”, 8. International Mineral Processing Symposium, 2000, Antalya.
- Altuner, S., (2005), “Pirinç Baca Tozlarının Peletlenme Özelliklerinin ve Yeniden Değerlendirilmesinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Askeland, D.R. (1998), Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, (Çev: M.Erdoğan), Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- ASM Handbook, (1990), ASM Committee, ASM International, Metals Park, OH.USA, 2: 217-218.
- Aytekin, Y., Lübiç, C. ve Yamık, A., (1988), “Kırka Tinkal Cevherinin Rotasyonla Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması”, 2. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, 1988, İzmir.
- Babazadeh, K., (1999), An Investigation of Aluminum Grain Refinement Process and Study of the Abilities of Ultrasonic Detection Method in This Process, Yüksek Lisans Tezi, University of Toronto, Department of Metallurgy and Material Science.
- Bacherud, L., Chai, C. ve Tamminen, J., “Solidification of Aluminum Alloys”, Foundry Alloys, 2:13-19.
- Badruk, M., Yamık, A. ve Akçıl, A., (1997), “Tinkal Cevherinden Elde Edilen Konsantre ve Artığın Kompaktlaştırılması ve Konsantrenin Çökeltilmesi”, Türkiye 15. Madencilik Kongresi, 1997, Ankara.
- Bhadeshia, H.K.D., (2002), “Thermal Analysis Techniques”, University of Cambridge, Materials Science and Metallurgy, Cambridge.
- Birol, Y., (2006), “An Improved Practice to Manufacture Al–Ti–B Master Alloys by Reacting
- Bryant, M. ve Fisher, P., (1993), “Grain Refining Aluminum Industry: Past, Present and Future”, third Australian-Asian-Pacific Course and Conference, 04-08 July, 1993, Melbourne/Australia.
- Byczynski, G.E., (1997), “Quantification of Solidification Characteristics of Al-Si Alloys by Thermal Analysis”, Yüksek Lisans Tezi, University of Windsor, Department of Mechanical and Materials Engineering.
- Charbonnier, J., (2002), “Microprocessor Assisted Thermal Analysis Testing of Aluminum Alloy Structures, AFS Transactions, 84:907-908.
- Cook, R., (1998), “Grain Refinement of Al-Si foundry Alloys”, London & Scandinavian Metallurgical, Co Limited., South Yorkshire.
- Couture, A. ve Edwards, J.O., (1973), “Grain Refinement of Sand Cast Bronzes and Its Influence of Their Properties”, AFS Transactions, 81:361-453.
- Cowell, A.J.J. ve Nixon, R.C.C., (1989), “A New Grain Refining System For Copper Alloys”, Copper '86 Conference Proceedings Barga, 10-12 Sept. 1989, Lucca, Italy, 44-47.
- Çelebi, E. (2001), “Alüminyum Alaşımalarında Tane Küçültücüler”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çelik, M.S., Elma, I., Hançer, M. ve Miller, J.D., (1998), “Effect of In-Situ Ultrasonic Treatment on The Floatability of Slime Coaled Cole

- Dobrzanski, L.A., Krol, M., Tanski, T. ve Maniara, R., (2008), "Thermal Analysis of the MCMgAl9Zn1 Magnesium Alloy", *Achives of Materials Science and Engineering*, 34(2):113-116.
- Doğan, M.Z., Kaylaz, Y., Önal, G. ve Perek, K.T., (1997), "Bigadiç ve Kestelek Bor Atıklarının Isıl İşlem, Elektrostatik Ayırma ve Flotasyon ile Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması", 1. Uluslararası Hammaddeler Sempozyumu, 1997, İzmir.
- Dreher, G.K., (1946), "Manganese Bronze", *AFS Transactions*, 54:502-506.
- Ediz, N., (1999), "Tinkal Cevherinin Zenginleştirilmesi ve Borlu Suların Arıtılmasında Tek Kademeli Çözme Helezonunun Kullanımı" Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Emadi, D., Whiting, W.L. ve Djurdjevic, M., (2004), "Comprasion of Newtonian and Fourier Thermal Analysis Techniques for Calculation of Latent Heat and Solid Fraction of Aluminum Alloys", *Association of Metallurgical Engineers Serbia and Montenegro*, 16 Jan.2004, Windsor, Canada.
- Ersümer, A., (1976), "Bakır Alaşımlarının Dökümü ve Isıl İşlemleri", İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Fasoyinu, F.A., (1997), "Grain Refinement Of Permanent Mold Cast Yellow Brass", *Proc. Conf., 4th Decennial International Conference on "Solidification Processing - 97"*, 7-10 July 1997, Sheffield. UK.
- Gökboro, G., (1985), "Bor İçerikli Seramikler ve Etibank-Kırka Boraks İşetmesi Atıklarının Bor İçerikli Glazür Olarak Kullanılması Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü
- Griffin, T.S. ve Downing, T.L., (2001), "Rio Tinto Borax's Pond Reprocessing and Sustainable Development", 9. Balkan Mineral Processing Congrees, 2001, İstanbul.
- Gülgönül, I., Çelik, M.S. ve Çınar, M., (1997), "Üleksit Flotasyonunda Şlamın Etki Mekanizması", 1. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 1997, İzmir.
- Güyagüler, T., (2001), "Türkiye Bor Potansiyeli", 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 2001, İzmir
- Halide Salts with Molten Aluminium", *Journal of Alloys and Compounds*, 420:71–76.
- Hançer, M., Kaytaç, Y. ve Çelik, M.S., (1993), "Doygun Çözeltilerde Boraks Flotasyonunun Anyonik ve Katyonik Reaktiflerle İncelenmesi", Türkiye 13. Madencilik Kongresi, 1993, İstanbul.
- Hansen, M. ve Anderko, K., (1958), "Constituon of Binary Alloys", McGraw Hill Book. Co., New York, A.B.D.
- Hudson, D.A., (1963), "Iron-Rich Hard Spots Formed by Silicon and Boron in Brasses", *J. Inst. Of Metals*, 92:280-288.
- Iqbal, N., Dijk, N.H., Offerman, S.E., Moret, M.P., Katgerman, L. ve Kearley, G.J., (2007), "Nucleation Kinetics During the solidification of Aluminum Alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353:3640–3643.
- İberra, G.D., (1995), "Control of Grain Refinement of Al-Si Alloys by Thermal Analysis", Yüksek Lisans Tezi, University of McGill, Department of Mining and Materials.
- Jarvis, L.M, Webster, G.M. ve Totten, G.E., (1996), "Cooling Curve Analysis of Polymer Quenchants", Tarrytown, New York.

- Jhaa, A. ve Dometakis, U. C., (1997), "The Dispersion Mechanism of TiB Ceramic 2 Phase in Molten Aluminium and Its Alloys", *Materials & Design*, 18:297-301.
- Karadeniz, M., (1996), "Cevher Zenginleştirme Tesis Atıklarının Çevreye Etkileri", MTA MAT Daire Başkanlığı Raporu, 1996, Ankara.
- Kashyap, K. T. ve Chandrashekar, T., (2001), "Effects and Mechanisms of Grain Refinement in Aluminium Alloys", *Bull. Mater. Sci.*, 24(4):345-353.
- Kondracki, M. ve Szajnar, J., (2005), "Improvement of Modification Process of Some Copper Alloys", *Silesian University of Technology, Institute of Material Engineering and Biomaterials, Gliwice, Poland*.
- Krizman, A., (1986), "Grain Refining Brass For Gravity Die Casting.", *Livarsto*, 1: 9-14.
- Limmaneevichitr, C. ve Eidhed, W., (2003), "Fading Mechanism of Grain Refinement of Aluminum-Silicon Alloy with Al-Ti-B Grain Refiners", *Materials Science and Engineering*, 349:197-206.
- Limmaneevichitr, C. ve Eidhed, W., (2003), "Novel Technique for Grain Refinement in Aluminum Casting by Al-Ti-B Powder Injection", *Materials Science and Engineering*, 355:174-179.
- Moldovan, P. ve Popescu, G., (2004), "The Grain Refinement of 6063 Aluminum Using Al-5Ti-1B and Al-3Ti-0.15C Grain Refiners", *JOM*, 54(11):59-61.
- Morgan, S.W.K., (1985), "Zinc and It's Alloys and Compounds", *Ellis Horwood Publishing Limited, Sussex, England*.
- Muhfoud, M., Mucciardi, F. ve Gruzleski, J.E., (1997), "Detection of Solidifaciton Reactions in Aluminum Alloys Using Heat Pipe Technology", *AFS Transactions*, 97(25):473-475.
- Önal, G. ve Ateşok, G., (1994)., "Cevher Hazırlama El Kitabı", İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, 481-483, 1994, İstanbul.
- Özbayoğlu, G., Şener, S. ve Özdemir, Z., (2001), "Toz Üleksite Boyut Kazandırma", 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 2001, İzmir.
- Reif, W. ve Weber, G., (1987), "A New Grain Refiner For Copper-Zinc Alloys Containing 25-42% Zinc," *Metall*, 41:1131-1137.
- Romankiewicz, F., Ellefbrok, R. ve Engler, S., (1987), "Effect of Grain Refinement by Zirconium on the Morphology of Solidification, Feeding Capacity and Mechanical Properties of Brass CuZn30 and Silicon Brass CuZn15Si4", *Giessereiforschung*, 39:23-33.
- Ruddle, R.W., (1960), "Solidification of Copper Alloys", *Modern Castings*, 38:81-86.
- Sabah, E. ve Yeşilkaya, L., (2000), "Farklı Tipte Polimerlerle Kırka Boraks İşletmesi Tinkal Konsantratörü Atıklarının Çökelme Davranışlarının İncelenmesi", *Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Derneği Yayını, Sayı 3: 1-12*.
- Sadayappan, M., (2001), "Fading of Grain Refinement in Leaded Yellow Brass (C85800) and SeBiloy III (C89550, EnviroBrass III)", *AFS Transactions*, 109:27-33.
- Sadayappan, M., Cousineau, D., Zavadil, R., Sahoo, M. ve Michels, H., (2002), "Grain Refinement of Permanent Mold Cast Copper Base Alloys", *AFS Trainsactions*, 110:505-514.
- Sadayappan, M., Thomson, J.P., Elboujdaini, M., Ping Gu, G. ve Sahoo, M., (2004), *Grain Refinement o f Permanent Mold Cast Copper Base Alloys, MTL Final Report*.

Schetky, L.M.D., Bacherud, L., Liljenvall, L. M. ve Steen, H., “Microstructure and Macrostructure of Copper Alloys and the Use of Solidification Diagrams”, AFS Transactions, 91:137-144.

Smith, W.S., (2001), Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, (Çev., N.G. Kınıkoğlu), Literatür Yayıncılık, İstanbul.

Sritharan, T. ve Li, H., (1997), “Influence of Titanium to Boron Ratio on the Ability to Grain Refine Aluminum-Silicon Alloys”, Journal of Materials Processing Technology, 63:585-589.

Stock, D.C. ve Smellie, W.J., (1963), “The Character, Formation and Prevention of Hard Spots in High-Tensile Brasses”, J. Inst. Of Metals, 92:275-280.

Wallace, J.F. ve Kissling, J., (1963), “Grain Refinement in Copper and Cu Alloy Castings,” Foundry, 91:54-57.

Wang, C., Wan, M., Yu, B., Chena, D., Qin, P., Feng, M. ve Dai, Q., (2007), “The Grain Refinement Behavior of TiB<sub>2</sub> Particles Prepared with In-Situ Technology”, Materials Science and Engineering, 459:238–243.

Weins, M.J., (1973), “Hard Spots in Manganese Bronzes”, AFS Transactions, 81:557-565.

Yamık, A., Güneş, N. ve Topal E., (1995), “Kırka Boraks Atıklarının Soda Liçi”, 1. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu”, 1995, İzmir.

Yaşar, E., (1994), “Bor Minerallerinin Elektrostatik ve Elektrokinetik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yılmaz, A., (2002), “Her Derde Deva Hazinemiz Bor”, TÜBİTAK- Bilim ve Teknik Dergisi, Ankara.

Yılmaz, Ş., (2003), “Al-Si Döküm Alaşımlarının Termal Analizi”, Metal Dünyası, 126: 112-115.

Yu, L. ve Liu, X., (2006) , “The Relationship Between Viscosity and Refinement Efficiency of Pure Aluminum by Al-Ti-B Refiner”, Journal of Alloys and Compounds, 425:245–250.

## **İNTERNET KAYNAKLARI**

[1] [www.keytometals.com](http://www.keytometals.com)

[2] [www.brass.org](http://www.brass.org)

[3] [www.sv.vt.edu](http://www.sv.vt.edu)

[4] [www.etimaden.gov.tr](http://www.etimaden.gov.tr)

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 11.10.1983

Doğum yeri İstanbul

Lise 1998-2001 Özel Bilfen Lisesi

Lisans 2002-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fak.,  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

**Çalıştığı kurum(lar)**

2008- Devam ediyor Akmetal Metalürji Endüstrisi A.Ş.