

# BOR

DERGİSİ  
JOURNAL OF

# BORON



ULUSLARARASI BOR SEMPOZYUMU  
INTERNATIONAL BORON SYMPOSIUM  
ÖZEL SAYI / SPECIAL ISSUE

YIL/YEAR

20  
23

# BOR DERGİSİ

## JOURNAL OF BORON

BORON 2022 ÖZEL SAYI/SPECIAL ISSUE YIL YEAR 2023

**Türkiye Enerji Nükleer Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) Adına İmtiyaz Sahibi  
Owner on Behalf of Turkish Energy, Nuclear and Mining Research Authority (TENMAK)  
Başkan/President**

Dr. Abdulkadir Balıkcı (Ankara, Türkiye)

**Baş Editör/Editor in Chief**

Dr. Zafer Evis (Ankara, Türkiye)

**Editörler/Editors**

Dr. Abdulkerim Yörükoğlu (Ankara, Türkiye)

Dr. Bengi Yılmaz (İstanbul, Türkiye)

### DANIŞMA KURULU

#### ADVISORY BOARD

Dr. Ali Çırpan (Ankara, Türkiye)

Dr. Ammar Alshemary (Wenzhou, Çin)

Dr. Arun Chattopadhyay (Pittsburgh, ABD)

Dr. Atakan Peker (Washington, ABD)

Dr. Ayşen Tezcaner (Ankara, Türkiye)

Dr. Çetin Çakanyıldırım (Çorum, Türkiye)

Dr. Dursun Ali Köse (Çorum, Türkiye)

Dr. Duygu Ağaoğulları (İstanbul, Türkiye)

Dr. Emin Bayraktar (Paris, Fransa)

Dr. Erol Pehlivan (Konya, Türkiye)

Dr. Fatih Akkurt (Ankara, Türkiye)

Dr. Gülay Özkan (Ankara, Türkiye)

Dr. Hatem Akbulut (Sakarya, Türkiye)

Dr. Hüseyin Çelikkın (Ankara, Türkiye)

Dr. İhsan Efeoğlu (Erzurum, Türkiye)

Dr. İsmail Çakmak (İstanbul, Türkiye)

Dr. Jamal Y. Sheikh-Ahmad (Boston, ABD)

Dr. Juri Grin (Dresden, Almanya)

Dr. Mehmet Suat Somer (İstanbul, Türkiye)

Dr. Metin Gürü (Ankara, Türkiye)

Dr. Nalan Kabay (İzmir, Türkiye)

Dr. Nuran Ay (Eskişehir, Türkiye)

Dr. Olcay Şendil (Ankara, Türkiye)

Dr. Onuralp Yücel (İstanbul, Türkiye)

Dr. Osman Okur (Kocaeli, Türkiye)

Dr. Rafaqat Hussain (Islamabad, Pakistan)

Dr. Rasim Yarım (Friedrichshafen, Almanya)

Dr. Raşit Koç (Illinois, ABD)

Dr. Sait Gezgin (Konya, Türkiye)

Dr. Şafak Gökhan Özkan (İstanbul, Türkiye)

Dr. Taner Yıldırım (Maryland, ABD)

Derya Maraşlıoğlu (Ankara, Türkiye)

### Sorumlu Yazı İşleri Müdürü

#### Manager of Publication

Dr. Serap Topsoy Kolukısa

### Yayıncı/Publisher

TENMAK BOREN Bor Araştırma Enstitüsü

### Yayın İdare Adresi/Address of Publication Manager

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok,

Ankara, 06530, Türkiye

Tel: (0312) 201 36 00

Fax: (0312) 219 80 55

E-posta: journalofboron@tenmak.gov.tr

Web: <https://dergipark.org.tr/pub/boron>

### Editöryal Teknik Personel

#### Editorial Technical Staff

Dr. Abdulkadir Solak

Ayça Karamustafaoğlu

Sema Akbaba

Sinem Erdemir Guran

**Yayın Türü/Type of Publication:** Yaygın süreli yayın

**Yayın Aralığı/Range of Publication:** 3 Aylık

**Yayın Tarihi/Publication Date:** 30/09/2023

Bor Dergisi uluslararası hakemli bir dergidir. Dergi, ULAKBİM TR Dizin, EBSCO ve Google Scholar tarafından indekslenmekte olup yılda dört defa yayımlanmaktadır. Derginin yazım kılavuzuna, telif hakkı devir formuna ve yayınlanan makalelere <https://dergipark.org.tr/boron> adresinden ulaşılabilir. / Journal of Boron is International refereed journal. Journal of Boron is indexed by ULAKBİM TR, EBSCO Indexed and Google Scholar, published quarterly a year. Please visit the Journal website <https://dergipark.org.tr/boron> for writing rules, copyright form and published articles.

ANKARA

EYLÜL 2023 / SEPTEMBER 2023

## İÇİNDEKİLER/CONTENTS

<b>Investigation of the effect of cyclic borate ester groups in acrylic copolymers on paint and varnish coatings</b> .....	<b>1</b>
Cemil Dizman, Samet Sarica, Levent Babayiğit	
<b>Lüminesans özellik gösteren hekzagonal bor nitrür üretiminin araştırılması</b> .....	<b>12</b>
Janserin Özkurt, Nuran Ay	
<b>Enhancing the thermal and electrochemical properties of 18650 type Li-ion batteries via boron nitride coating</b> .....	<b>19</b>
Semih Engün, Burak Tarhan, Benan Elmusa, Servet Turan, Hikmet Karakoç, Nuran Ay	
<b>Exploring the interaction of water with boron surfaces using density functional theory</b> .....	<b>25</b>
Esra Eroğlu, Hande Toffoli, Rasiha Nefise Mutlu, Jayaraman Kandasamy, Mehmet Karaca, İskender Gökçalp	
<b>Küresel grafitli dökme demirin darbe dayanımı üzerinde borlama işleminin etkisi</b> .....	<b>32</b>
Yağmur Laleci, Uğur Kuruoğlu, Ferhat Gül	
<b>Bor karbür-silisyum karbür kompozit malzemelerin nötron zayıflatma özelliklerinin MCNP6 simülasyonu ile incelenmesi</b> .....	<b>40</b>
Bülent Büyük, M. Murat Yaşar, Nuri Yorulmaz, Miraç Kamışlıoğlu	





## Investigation of the effect of cyclic borate ester groups in acrylic copolymers on paint and varnish coatings

Cemil Dizman <sup>1,\*</sup>, Samet Sarica <sup>1</sup>, Levent Babayiğit <sup>1</sup>

<sup>1</sup>*İzel Kimya Research and Development Center, Kocaeli, 41455, Türkiye*

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received April 2, 2023

Accepted April 16, 2023

Available online June 31, 2023

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.1275704

#### Keywords:

Acrylic coatings

Borate ester

Boron acrylate copolymers

Paint and varnish

### ABSTRACT

In this study, cyclic borate ester-bearing methacrylic monomers were synthesized and then employed to synthesize acrylic copolymers with varying boron acrylate monomer contents (5, 10, and 20%). The monomers, methyl methacrylate, butyl acrylate, acrylic acid, and boron acrylate, were used to synthesize all of the polymers *via* free radical polymerization method in a solvent media. The polymers were characterized using Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Gel Permeation Chromatography (GPC), Proton and Boron Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H and <sup>11</sup>B NMR). Metal surfaces, such as sheet metal, galvanized steel, and aluminum were covered with varnish and paint compositions that had a fixed thickness. The physical characteristics of the coatings such as contact angle value, glossiness, hardness, drying time, pot life, yellowing resistance, and gloss loss following UV were all measured. According to the findings, with the addition of borate ester groups to polymers their hardness was increased whereas the drying time of the coatings was decreased. When compared to the binders used in commercially available paints, the polymer that contains 10% boron acrylate monomer can be utilized to produce paints and varnishes with equal or superior physical properties.

### 1. Introduction

Türkiye has the greatest boron deposits in the world, hence boron and its derivatives are very important to our nation. In recent years, it has become more important to find new uses for boron and its derivatives in various applications to create goods with a high added value. Earth's crust has two stable boron isotopes, <sup>10</sup>B and <sup>11</sup>B, with isotope abundances of 19.10-20.31% and 79.69-80.90%, respectively. Boric acid and other byproducts are created when boron combines with water at a high temperature. Depending on temperature and condensation, reactions with mineral acids can be either extremely slow or explosive. The most popular boron derivative is boric acid [1-4]. A wide range of sectors and applications, such as agriculture, metallurgy, energy storage, automobile (airbags, hydraulic brakes, etc.), water treatment applications, pigments and dryers, nuclear and space applications, and pharmaceutical and chemical sectors, all employ boron minerals and boron-based goods. They are generally used as fire retardant chemicals in resin additive materials [5-8]. On the other hand, there are studies in which boric acid and its derivatives are used as monomers in the development of many polymers, especially acrylic polymers [9-12]. Different acrylic copolymers containing boron monomers were used as binders in paints for their antifouling

and self-polishing properties [13-16]. The polymers were prepared via emulsion polymerization of boron-containing monomers for composite, flame retardant and adhesive applications [17-20]. Road marking paint made from acrylic copolymers is crucial since it can be used in cold regions and it dries quickly -within minutes-which is an important aspect to prevent traffic delays when applied. They are highly favored since they are compatible with different surfaces and are simple to apply with brushes and hand sprayers. Researchers employ several acrylic monomer types to enhance physical, mechanical, and thermal qualities including hardness and weather resistance [21-24].

To the best of our knowledge, there is no study about boron-containing acrylic copolymer-based road marking paints in the literature. In this work, it was found that, the incorporation of boron monomers into the acrylic copolymer backbones enhanced all the above-mentioned significant features compared to the acrylic copolymers that do not contain boron monomers.

### 2. Materials and Methods

#### 2.1. Materials

Ortho-phosphoric acid (>85.0%, Sigma Aldrich), boric

\*Corresponding author: cemil.dizman@izelkimya.com.tr

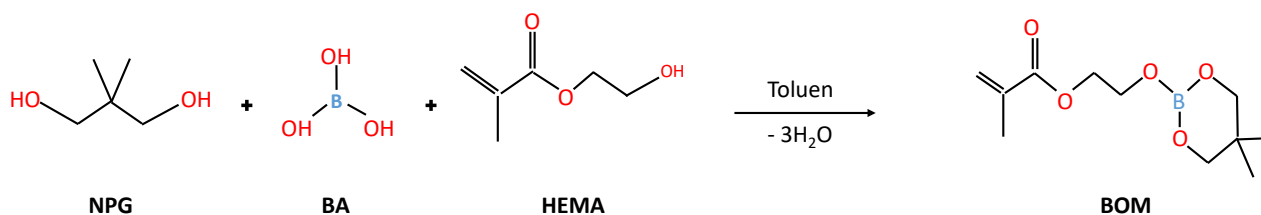


Figure 1. Synthesis of boron methacrylate monomer (BOM).

acid (BA, 99%, Sigma Aldrich), neopentyl glycol (NPG, >99%, BASF), 2-hydroxyl ethyl methacrylate (HEMA, >99%, Prochema Chemical LTD.), 4-methoxy phenol (MeHQ, 99%, Sigma Aldrich), toluen (>99%, Sigma Aldrich), methyl methacrylate (MMA, 98%, ARKEM), butyl acrylate (Bac, >99% Ataman Chemicals), acrylic acid (AA, 98%, ARKEM), tert-Butyl peroxybenzoate (AKPA, Ataman Chemicals), N-dodecyl mercaptane (NDM, 98%, Ataman Chemicals) were purchased and used without any further purifications.

## 2.2. Methods

### 2.2.1. Synthesis of boron methacrylate monomer (BOM) (2-(5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yloxy)ethyl methacrylate)(1)

The boron methacrylate monomer (BOM) was synthesized according to the modified procedure described in the literature and the synthetic route of whole reaction process is depicted in Figure 1. The monomer was obtained by two subsequent esterification reactions. Initially, 60 g of boric acid, 101.4 g of neopentyl glycol, 200 ml toluene, and 0.11 g of aqueous ortho-phosphoric acid was added to a 1000 ml four-necked round bottom flask equipped with a Dean-Stark trap and a condenser. After 3 hours of mixing at reflux temperature, two equivalents of water was removed. Then, the heater was closed and, 117.6 g of HEMA and 0.67 g of MEHQ were added at room temperature. After stirring for about five minutes, the reaction was heated to reflux temperature to remove one equivalent of water by azeotropic distillation with Dean-Stark. The solvent was then removed by vacuum distillation. The product was transparent, colorless liquid (yield: 95%).

### 2.2.2. Synthesis of boronate ester-containing acrylic co-polymers (2-5)

Free radical polymerization was accomplished according to an adapted procedure (Figure 2) to create acrylic copolymers (poly(MMA/BA/BOM/AA)) in nitrogen atmosphere. All the monomers and the initiator were fully charged in a 3-4 hours of time interval to a three-necked round bottomed flask filled with pre-heated toluene at reflux temperature under the nitrogen atmosphere. The reaction was monitored by ATR-FTIR and the measurement of the solid content at every half hour. After the reaction was completed, the mixture was cooled down to the room temperature.

The amounts of the monomers, solvent and initiator were shown in Table 1. The blank polymer that did not contain any boron monomer was synthesized as reference to understand the effect of the boron monomer on the paint and varnish coatings. The solid amount was adjusted to 60% for all polymerizations meaning that each resin composition contains 40% solvent and 60% polymer. Acrylic copolymers containing 5%, 10% and 20% borate esters were abbreviated as AC-5%-Boron Acrylate, AC-10%-Boron Acrylate, and AC-20%-Boron Acrylate, respectively.

### 2.2.3. Characterization of monomer and polymers

FTIR spectra were measured with JASCO FT/IR-4200 with ATR (JASCO Corp., Tokyo, Japan). Spectra were obtained at mid-IR region (ca. 4000-700  $\text{cm}^{-1}$ ) at a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$  with 16 scans (Spectra Manager II software, JASCO Corp.).  $^1\text{H}$  NMR and  $^{11}\text{B}$  NMR analyses were performed with an Agilent VNMRs spectrometer at 500 MHz. Tetramethylsilane (TMS)

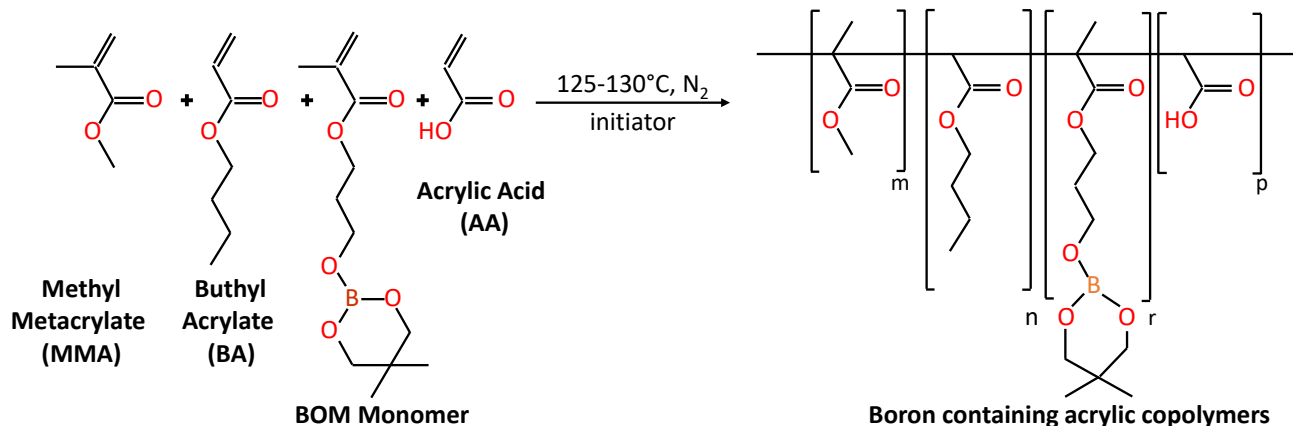


Figure 2. Synthesis of boron containing acrylic copolymers (poly(MMA/BA/BOM/AA)).

**Table 1.** The compositions of borate ester containing acrylic co-polymers (2-5).

Raw materials	Blank (2)	AC-5%	AC-10%	AC-20%
		Boron Acrylate (3)	Boron Acrylate (4)	Boron Acrylate (5)
MMA (g)	50	50	50	50
BAC (g)	40	40	40	40
AA (g)	1.2	1.2	1.2	1.2
Tert-Butyl peroxybenzoate (g)	1.2	1.2	1.2	1.2
Boron Acrylate (g)	0	4.92	10.38	23.35
Solid amount (g)	92.4	98.32	103.78	116.75
Solvent (g)	61.6	65.54	69.2	77.84
Total amount (g)	154	163.86	172.98	194.59
Solid %	60.00	60.00	60.00	60.00
Boron Acrylate %	0.00	5.00	10.00	20.00

was used as internal standard in  $^1\text{H}$  NMR spectra ( $\delta=0$ ). Deuterated chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) was used as solvent ( $\delta_{\text{1H}}=7.26$  ppm).  $^{11}\text{B}$  NMR spectra were referenced to external  $\text{BF}_3$  etherate ( $\delta=0$ ). Molecular weights and polydispersity indexes of the polymers were measured by gel permeation chromatography (GPC) employing an Agilent 1100 instrument equipped with a differential refractometer by using tetrahydrofuran (THF) as the eluent at a flow rate of  $1 \text{ ml min}^{-1}$  at  $30^\circ\text{C}$ . Molecular weights were determined by using polystyrene standards. Brookfield viscosity was measured by Brookfield viscometer (RVDV-I Prime,  $25^\circ\text{C}$ , spindle SC4-21, 50 rpm). Crosscut adhesion test kit CC2000 from TQC Sheen B.V. (Capelleaan den IJssel, Netherlands) was used to test the adhesion of dry coatings on their substrate. The brightness of the films was determined using a Novo-Gloss Trio glossmeter.

#### 2.2.4. Preparation of paint and varnish formulations

A simple paint recipe was applied for the polymeric resins, separately. Varnishes (no pigment) and white paints (with pigment) were prepared in each case by using the same amount of resins, pigments and other ingredients in the formula. For mixing all ingredients in the paint, a high-speed mixer was used, and fineness of grinding was monitored by using a grindometer.

Paints were applied to the glass and metal surfaces by using a film applicator with 90 micrometer thickness. Adhesion, touch, drying time, and gloss properties of the paints were determined by using metal surfaces. Glass panels were used for the determination of hard drying times by drying time recorder. The paint formulations were shown in Table 2.

#### 2.2.5. Characterization of painted and varnished surfaces

##### 2.2.5.1. Drying time measurements

Touch drying times were checked in regular intervals by applying a force with fingertip to a painted or varnished surface on a metal panel. Hard drying time was determined by drying time recorder. A paint or varnish was applied to a glass panel and the glass panel was putted on the machine. The scratching ending on glass panels shows the complete dry time.

##### 2.2.5.2. Adhesion test

After keeping the paint applied on the surface of a metal panel for about one day cross cut adhesion method was applied. In the adhesion test the panel sliced with 1 mm gap between 4 vertical and 4 horizontal lines. Cellophane tape was applied to whether the paint was

**Table 2.** The compositions of paints that are given as a percentage.

Contents (%)	Blank	AC-5%	AC-10%	AC-20%
		Boron Acrylate	Boron Acrylate	Boron Acrylate
Acrylic copolymers	25.0	25.0	25.0	25.0
Wetting and dispersing additive	0.5	0.5	0.5	0.5
Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ )(for cloaking)	10.0	10.0	10.0	10.0
Barite (for filler)	10.0	10.0	10.0	10.0
Calcite	28.0	28.0	28.0	28.0
Defoamer	1.0	1.0	1.0	1.0
Wetting substrates	0.6	0.6	0.6	0.6
UV absorber	0.6	0.6	0.6	0.6
Solvent	23.7	23.7	23.7	23.7
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

removed from the surface or not to get the adhesion degree.

### 2.2.5.3. Contact angle measurements

The contact angle measurements of UV-cured coatings were performed using standard goniometer (250, Ramehart instrument company, USA) by applying sessile drop method.

### 2.2.5.4. Gloss test of the coatings

Using an applicator, paints with and without boron acrylate groups were applied to the zebra card to create a 90 micron thick layer. In accordance with ISO2813 and ASTM D523 standards, 20/60/85° gloss measurements were performed using a glossmeter after the films were dried.

### 2.2.5.5. Surface hardness

Using an applicator, a 150  $\mu\text{m}$  thick layer of paints with and without boron acrylate groups were applied to the glass plates. The König or Persoz technique, as described in ISO 1522, was used to measure the hardness of the surfaces using the Pendulum Hardness Tester.

### 2.2.5.6. Conical bend test

Using paints and resins with and without boron acrylate groups, 90 micron-thick films were created on sheet metal, galvanized steel, and aluminum metal plates. TS EN ISO 6860 and ASTM D522 standards have been used to assess the flexibility or cracking resistance of coatings, paints, and varnishes. A magnifying lens was used to identify fractures and rips.

### 2.2.5.7. Impact test

On sheet metal, galvanized metal, and aluminum metal plates, 90  $\mu\text{m}$  thick coatings were created using paints and resins with and without boron acrylate. In line with TS EN ISO 6272-1 requirements, various plates were set up in the impact test apparatus, and 1 kg weights were put on the metal surfaces with 5N force from a height of 50 cm. A magnifying lens was used to interpret the fractures that appear.

### 2.2.5.8. Taber abrasion test

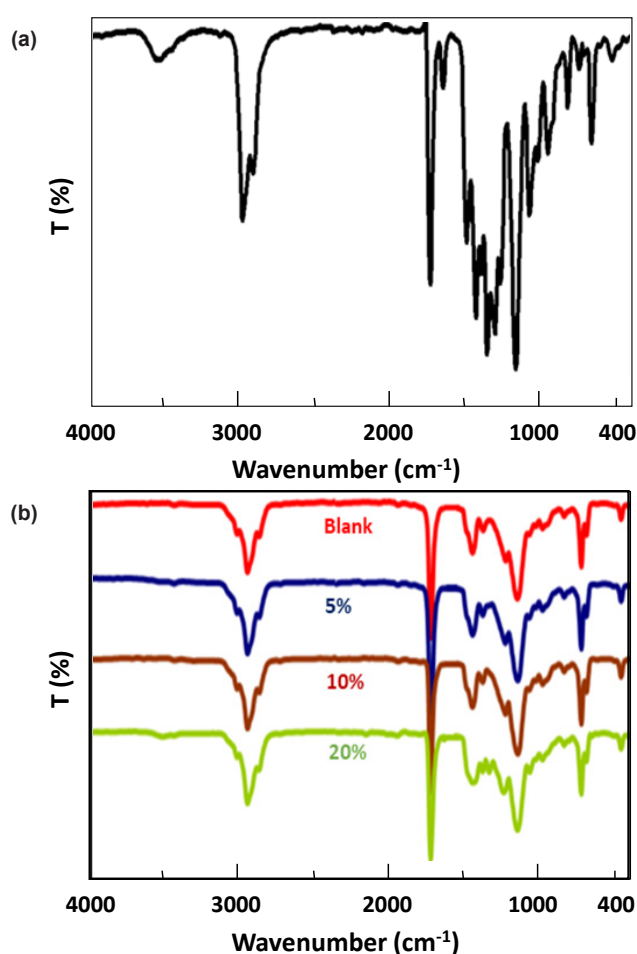
Paints and resins were applied with a brush to 8x8 cm square sheet plates for the Taber abrasion test. According to ASTM D4060 standards, the applied plates were put through a wear test at 1000 rpm and 72 rpm using the mass loss technique.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Characterization of Boronate Ester Acrylic Monomer (BOM) and Polymers

Structural analysis of the acrylic monomer and polymers

were achieved by using ATR-FTIR and  $^1\text{H}$  NMR. In the ATR-FTIR spectrum of the BOM monomer, as shown in Figure 3, the stretching bands of hydrogens on  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  groups showed characteristic peaks at 2958 and 2923  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. Strong absorption around 1724  $\text{cm}^{-1}$  corresponded to the vibration of the  $\text{C}=\text{O}$  double bond of ester groups. In addition, the presence of the acrylate group was confirmed by the absorption bands observed at 1635 and 813  $\text{cm}^{-1}$ . The characteristic peak at 1419  $\text{cm}^{-1}$  indicated the  $\text{B}-\text{O}$  bond of cyclic borate ester. In the ATR-FTIR spectrum of the acrylic copolymers, as shown in Figure 3, the polymerization of acrylate groups was confirmed by the absence of the absorption bands of the acrylic double bonds observed at 1635 and 813  $\text{cm}^{-1}$  in the monomers before polymerization.



**Figure 3.** ATR-FTIR spectrum of A) BOM monomer and B) blank and 5%, 10% and 20% boron containing copolymers.

The structures of the BOM monomer and copolymers were further confirmed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. Figure 4 shows the  $^1\text{H}$ -NMR spectra of boron acrylate monomer and boron containing acrylic copolymer in  $\text{CDCl}_3$ . The peak at 2-2.2 ppm (c) indicated  $\text{CH}_3$  protons in the boron acrylate monomer. The peaks at 5.5-6.3 ppm (a+b) prove the presence of the acrylic double bonds ( $-\text{C}=\text{C}-$ ). Protons attached to carbons at the ester groups ( $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$ ) were detected at



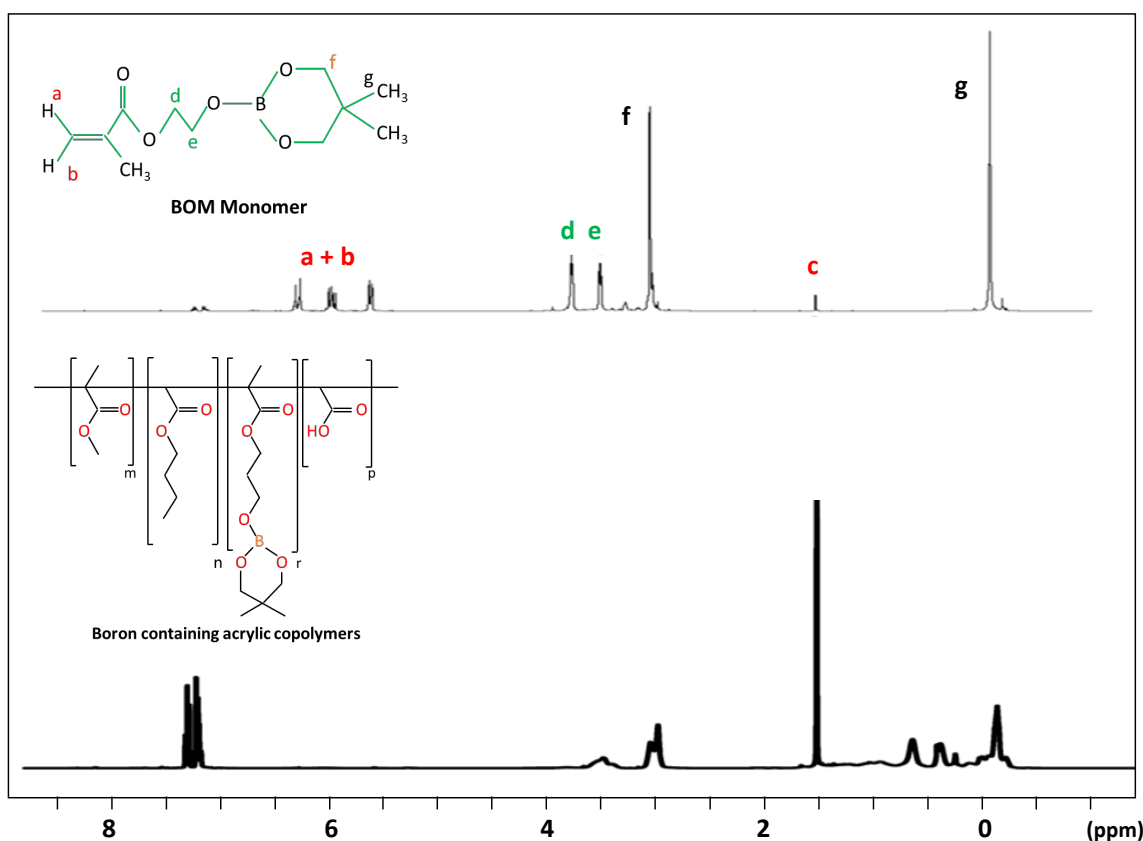


Figure 4.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of boron acrylate monomer (BOM) and boron containing acrylic copolymer in  $\text{CDCl}_3$ .

3.90-4.30 ppm (d, e and f). The apparent peak at 0.99 ppm was due to the  $\text{CH}_3$  protons in the cyclic ring of the borate ester. The peak seen at 3.6 ppm was due to the  $\text{CH}_2$  protons of the borate ester. In the spectra of the acrylic copolymers, the absence of the peaks related to acrylic double bonds at 5.5-6.3 ppm confirmed the polymerization of acrylic monomers.

The molecular weight characteristics of the polymers were presented in Table 3. In case of the addition of boron methacrylate monomer into the polymers in different ratios, the weight average molecular weight (Mw) of the polymers was increased. This may be due to the high molecular weight of the boron containing monomer (more massive than the other monomers) addition made the polymer chains more massive leading the contribution in Mw.

Table 3. Molecular weight characteristics of blank and boron containing acrylic copolymers.

Polymer	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Polydispersity Index (PDI)
Blank	1609	2706	1.68
AC-5% Boron Acrylate	1309	2456	1.88
AC-10% Boron Acrylate	1310	2516	1.92
AC-20%-Boron Acrylate	1343	2861	2.13

The DSC graph given in Figure 5 indicated that increasing the proportion of boron-containing

monomers in the polymers decreased the glass transition temperature of the polymers. This might be caused by the enhanced flexibility of the polymers due to the pendant long chain of monomers.

### 3.2. Mechanical and Physical Properties of the Resins and Paints

Physical and mechanical characteristics of the coatings are listed in Table 4, including color, glossiness, hardness, drying time, pot life, adhesiveness, bending, and corrosion behavior.

### 3.3. Adhesiveness of the Resins into Different Substrates

For aluminum, galvanized, and sheet metal surfaces, a cross cut test was performed in accordance with the ASTM D3359 standard. Following the cut, it was removed from the surfaces using adhesive tape. Figure 5 depicted the test results for the adherence of blank resin and resins with boron acrylate ratios in varnish coatings.

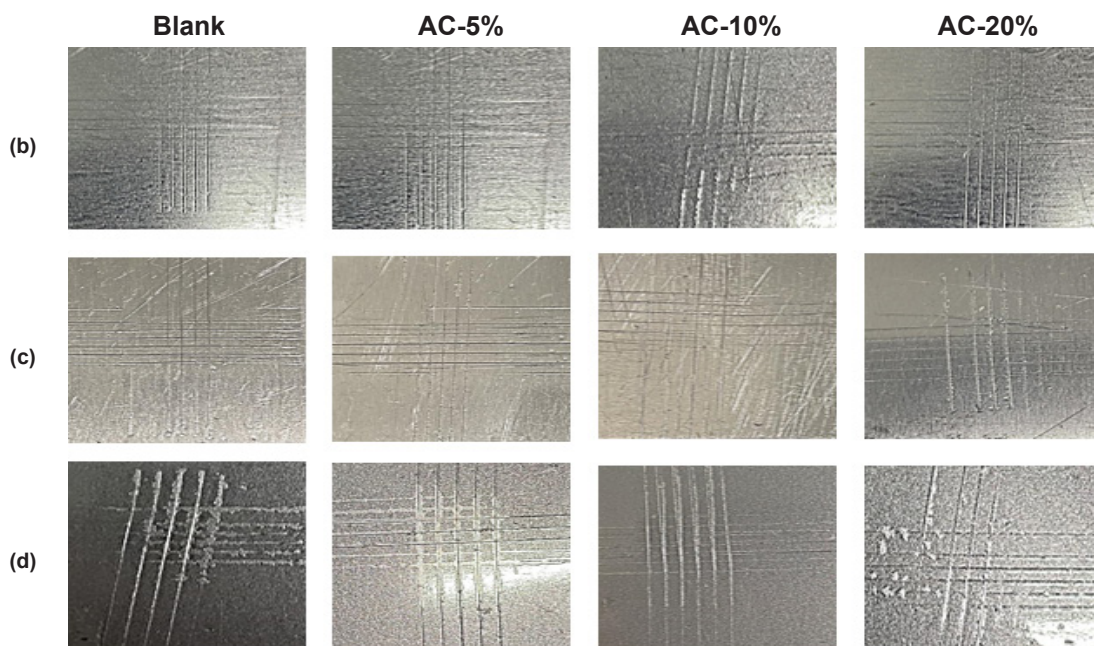
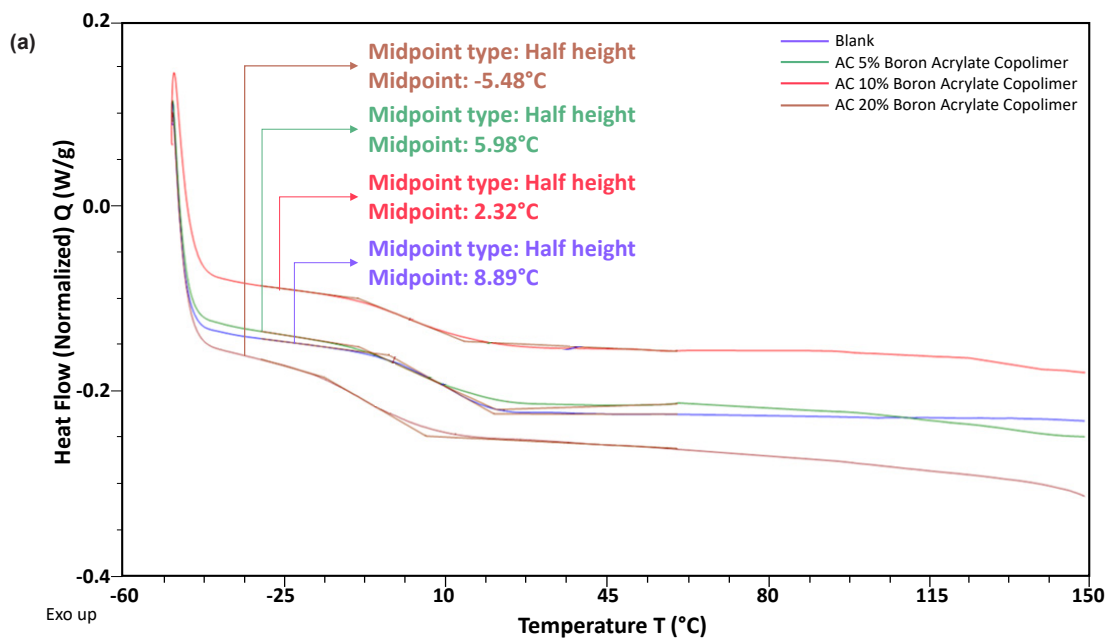
### 3.4. Softening Test For the Resins

Thermoplastic resins are polymers that soften when heated and harden when cooled. This study investigated how various boron acrylate ratios influenced the produced film's softening point. Glass surfaces were coated with 200 micron thick resins, then flakes of identical weight and diameter were placed on

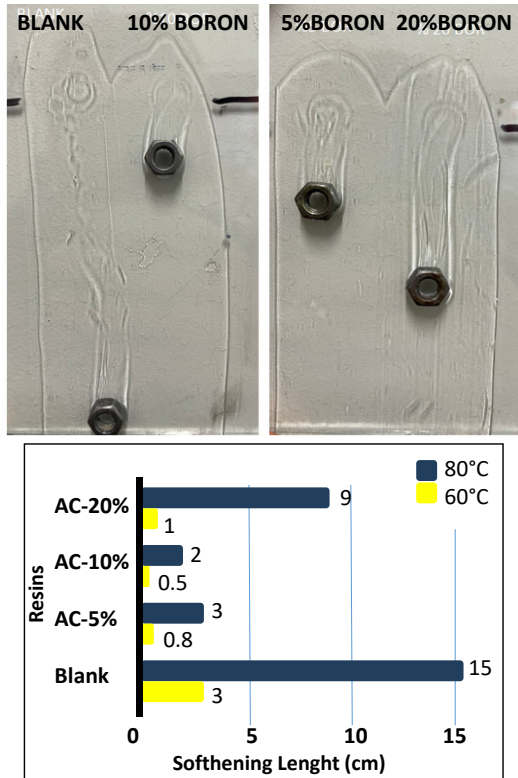
**Table 4.** Physical and mechanical properties of the blank and boron containing polymer coatings.

Test	Blank	AC-5% Boron Acrylate	AC-10% Boron Acrylate	AC-20% Boron Acrylate
Gloss (20 degree)	72.2	74.3	75.2	71.6
Persoz Hardness (150 micron, 7 days)	51-94	60-120	78-142	53-114
Drying (min)	20	15	10	85
Impact Strength (1000 g/50 cm)*	3/3/3	3/2/3	1/1/1	1/1/2
Cross-cut Adhesion Test (aluminum/galvanized/sheet)*	0/0/2	0/0/2	0/0/1	0/0/2
Conical Bending (aluminum/galvanized/sheet)*	0/0/1	0/0/1	0/0/0	0/0/0
Salt Solution Resistance* (10 days immersed in salt solution)	0	0	0	0

\*0 is the best and 5 is the worst.



**Figure 5.** a) DSC graphs for blank and boron containing acrylic copolymers, cross-cut images for b) galvanized, c) aluminum and d) sheet surfaces.



**Figure 6.** Softening behavior of blank and boron containing resins.

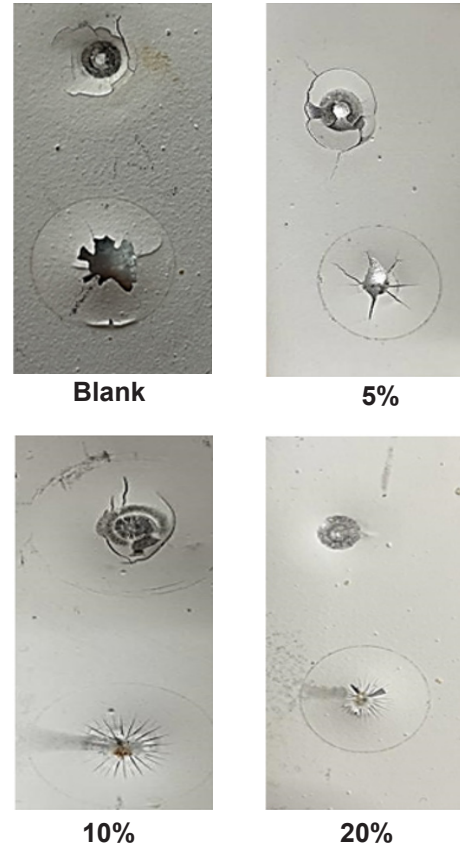
it and allowed to dry for a day. The glass plates were dried, then placed upright in an oven and heated for 15 minutes at 60°C before being incubated for 30 minutes at 80°C. Figure 6 depicted the test results. According to the softening test, the flake placed on the Blank resin slides down 3 cm at 60°C and 15 cm at 80°C as a result of the resin softening. At 80°C, it was found that resins containing 5% and 10% boron acrylate moved down 3 cm and 2 cm, respectively. It was determined that boron acrylic resin containing 20% boron provided unsatisfactory results. Given the extended drying time of 20% boron acrylic resin, it was fair to predict that softening would be greater under the same conditions.

### 3.5. Impact Test for Resins

In the impact test, which is used to evaluate the hardness, fracture resistance, or impact resistance of a material during an impact, a generally known weight is released to collide with the sample with a sudden force from a known height. Sheet metal plates coated with paints were subjected to the impact test from a height of 50 cm and weight of 1000 gr. Test results were given in Figure 7. It was observed that the impact strengths were very close in the paint prepared with Blank resin and resin containing 5% boron acrylate, and there was an improvement in paints prepared with resins containing 10% and 20% boron acrylate.

### 3.6. König Bending Test for Resins

Bending strength is the resistance of the paint film

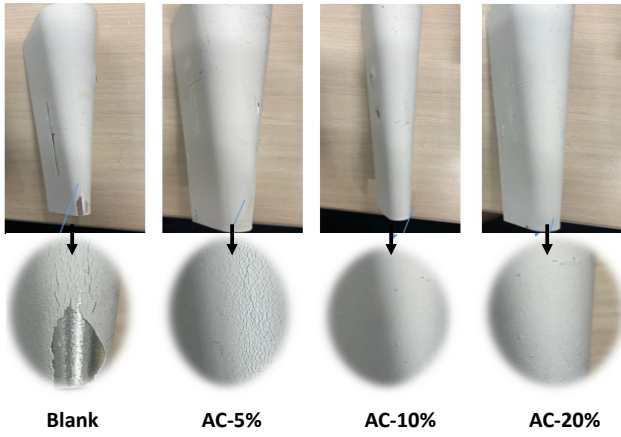


**Figure 7.** Impact test results for the paints obtained from blank and boron containing polymers.

to cracking, breaking, and peeling faults when bent with the metal panel on which it is applied. Bending strength was tested by bending the panel around cylinders, conical cylinders or bending directly by folding. The paints were applied to the plates at 90 microns and left to cure for one day using blank, 5%, 10%, and 20% boron acrylic resins. The sheet metal plates were submitted to the conical bend test after drying. They were bent around a steel mandrel in roughly 1 second with a steady force. The frequency of fractures generated in the paint film from the top of the cone was inspected and analyzed following the tests. The sheet metal plates were displayed as a result of the Conical Bend Test in Figure 8. Cracks were seen in the blank resin paint due to the force applied during the bending test. In the bending test, it was observed that there was no cracks or shedding in the paints prepared with resins containing 10% and 20% boron acrylate, but only small cracks were revealed in the 5% boron acrylate resin paint. Furthermore, the resistance against defects such as, cracking, breakage and separation from the surface increased as the boron acrylate ratio increased.

### 3.7. Gloss Test

Using an applicator at a 60 micron thickness, the glosses of the blank resin and the resins containing boron acrylate in different ratios were measured using a glossmeter for the gloss test. The glossmeter data

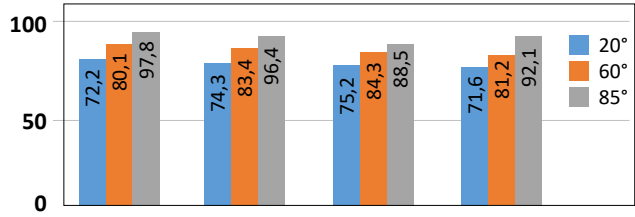


**Figure 8.** Conical bending test results of the sheet plates covered with paints made from blank and boron containing polymers.

showed that the brightness of the resins containing boron acrylate were enhanced compared to the blank sample (Figure 9).

### 3.8. Taber Abrasion for the Resins

The sample's original weight was calculated first in the test performed in accordance with the ASTM D4060 standard and mass loss. The test sample was then placed in the abrasion tester. The abrasive wheel was loaded with 500 g of load and spun 1000 times.

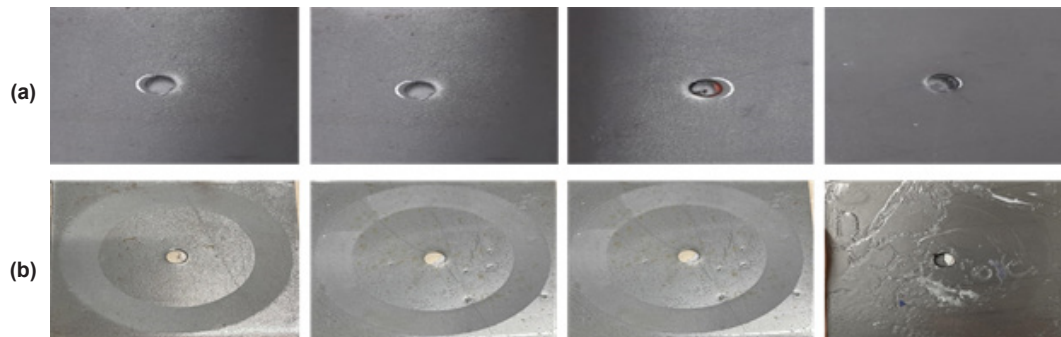


**Figure 9.** Gloss results of resins at different angles.

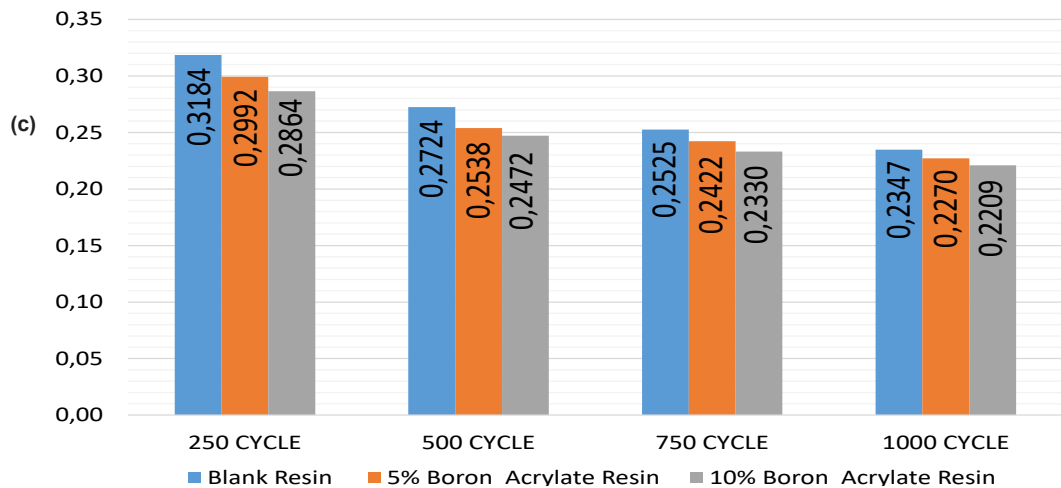
After the prescribed number of cycles, the final weight was measured, and the amount of surface material removed was determined. The wear test results for the following materials were shown in Figure 10 for acrylic copolymers containing 5, 10, and 20% boron. In Eq. 1, A is weight of the specimen before abrasion, B is weight of the specimen after abrasion, and C is the number of test cycles. The Taber Wear Index was calculated as in Eq. 1 and the calculated values were used to create the graph in Figure 10c.

$$\text{Taber Wear Index} = ((A - B) \times 1000) / C \quad (1)$$

When the number of spins for blank and 10% boron-containing acrylic copolymer increased, less wear occurred. The drop in the Taber Wear Index values pointed to this (Figure 10c). As the boron ratio in the mixture increased the wear began to decrease. The Taber abrasion test could not be performed for the



**TABER ABRASION TEST**



**Figure 10.** A) Pre-test, B) Abrasion test images after 1000 cycles a) Blank, b) 5%, c) 10%, and C) Graphical displays according to the Taber Wear Index.

resin containing 20% boron acrylate because it did not fully dry and remained soft. The rise in the index values for boron-containing acrylic copolymers that include 5%, 10%, and blank can be interpreted as an increase in hardness and subsequent increased wear in the internal layers after surface wear.

**3.9. Contact Angle, Surface Tension, and Surface Energy Tests for the Resins**

The wettability of coatings containing boron acrylate resin was assessed using the water contact angle test. The perspectives of the coatings in relation to water contact were shown in Figure 11. It was measured that the contact angle of the glass surface was 41°, but it rose to 72° as the boron acrylate ratio increased to 20%.

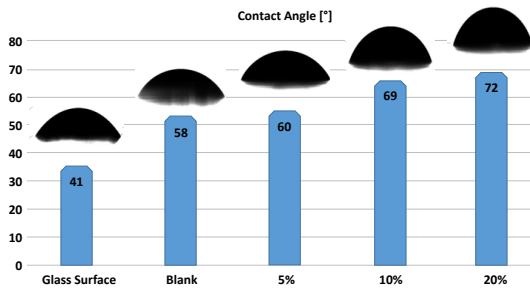


Figure 11. Contact angle test results.

In general, a paint layer will be able to wet the substrate effectively if it has lower surface tension than the substrate. Although the glass surface had a 43 mN/m surface tension, as illustrated in Figure 12, it was discovered that when the boron acrylate ratio increased, the adhesion to the surface improved and the surface tension decreased by 41 mN/m.

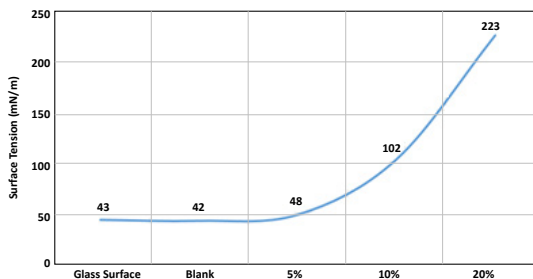


Figure 12. Surface tension test results.

Figure 13 demonstrated that when the boron acrylate ratio increased, the surface energy decreased and the surface hydrophobicity increased. It was discovered that the top coat paint or varnish adhered to the covered surface more strongly when surface energy dropped.

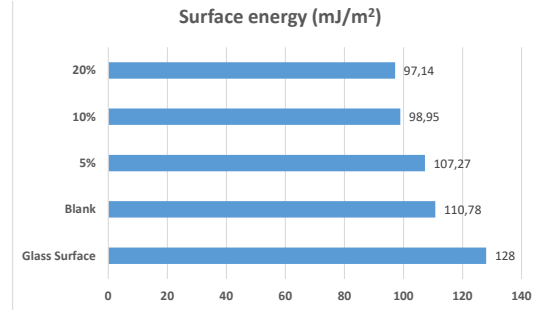


Figure 13. Surface energy results.

When the influence of UV radiation on the film was investigated, it was discovered that there was no deterioration in yellowing resistance over a 10-day period. The saline solution resistance of the coatings used on the glass panels was tested (Table 5). They were immersed in a 20% NaCl solution for 72 hours, and four glass test panels were also immersed for 72 hours. At the end of the experiment, the experimental panel was removed and dried using blotting paper. The presence of spills or surface trenches was examined with the help of a lens and it was observed that it was resistant to saline solution. It was observed that the drying time was prolonged and the surface hardness decreased when the boron acrylate ratio of the paint exceeded 10%. It was observed that as the boron acrylate ratio in the paints increased, the hardness and, accordingly, the abrasion increased. The paint made of thermoplastic resin containing boron acrylate was subjected to the softening test in an oven at 80°C and 120°C, and it was observed that the paints did not soften at 80°C and 120°C.

**4. Conclusions**

In the light of the findings of the study conducted, it became clear that 10% boron acrylate resin performed better in the gloss test than other resins. As the amount of boron acrylate was raised, the properties that are crucial for road marking paints -high surface hardness, late wear, and weather resistance-also increased. Yet, when boron acrylate content rises, it becomes a perfect resin for primer applications as surface energy

Table 5. Test results for paints.

Test	Blank	AC-5%-Boron Acrylate	AC-10%-Boron Acrylate	AC-20%-Boron Acrylate
Persoz Hardness (150 micron, 7 days)	51-94	60-120	78-142	53-114
Drying (min)	25	20	15	110
Abrasion Test (mg loss/1000 cycle)*	0.485	0.574	0.614	-
Conical Bending (aluminum/galvanized/sheet)*	2	1	1	1
Salt Solution Resistance*	0	0	0	0

falls and adhesion in topcoat applications rises. The resin containing 10% boron acrylate had the greatest hardness value in the hardness test. The quick drying time of road line paints is a desired quality. Therefore, the drying period was shortened by adding up to 10% more boron acrylate than blank resin. When compared to blank resin, resins with additional boron acrylate have a better effect on softening. Comparing 10% boron acrylate resin to other resins, the results of the adhesion and impact tests show that it performs better. In comparison to other resins, 10% boron acrylate resin exhibited reduced wear in the abrasion tests. It was found after all the test data were analyzed that the copolymers containing 10% boron acrylate had improved qualities when employed in varnish and paint formulations.

### Acknowledgement

This work was supported by the Research Fund of Izel Kimya.

### References

- [1] Özkan, Ş. G., Çebi, H., Delice, S., & Doğan, M. (1997). *Bor minerallerinin özellikleri ve madenciliği [Properties and mining of boron minerals]*, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu [2. Industrial Raw Materials Symposium], İzmir, 224-228. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06337>.
- [2] Kar, Y., Şen, N., & Demirbaş, A. (2006). Boron minerals in Turkey, their application areas and importance for the country's economy. *Minerals & Energy-Raw Materials Report*, 20(3-4), 2-10. <https://doi.org/10.1080/14041040500504293>.
- [3] Zhu, Y., Cai, J., Hosmane, N. S., & Zhang, Y. (2022). Introduction: Basic concept of boron and its physical and chemical properties. In *Fundamentals and Applications of Boron Chemistry* (pp. 1-57). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822127-3.00003-X>.
- [4] Elçiçek, H. (2012). *Sulu ortamda karbondioksit basıncı altında üleksit cevherinin çözünme kinetiği ve optimizasyonu [Dissolution kinetics and optimization of ulexite ore in aqueous medium under carbondioxide pressure]* [M. Sc. thesis, Ataturk University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 312914).
- [5] Karadagli, E., & Cicek, B. (2020). Boron mining and enrichment waste: A promising raw material for porcelain tile production. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17(2), 563-572. <https://doi.org/10.1111/ijac.13438>
- [6] Murthy, T. S., Sonber, J. K., Sairam, K., Majumdar, S., & Kain, V. (2020). Boron-based ceramics and composites for nuclear and space applications: synthesis and consolidation. In *Handbook of advanced ceramics and composites: Defense, security, aerospace and energy applications*, 703-738. Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-16347-1\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-030-16347-1_22).
- [7] Gol, F., Kacar, E., Saritas, Z. G., Cibuk, S., Ture, C., Arslan, M., & Sen, F. (2023). The use of boron based materials on efficiency of environmentally friendly porous ceramics. *Environmental Research*, 216, 114454. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114454>.
- [8] Dogan, M., Dogan, S. D., Savas, L. A., Ozcelik, G., & Tayfun, U. (2021). Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials. *Composites Part B: Engineering*, 222, 109088. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109088>.
- [9] Chauhan, N. P. S., Hosmane, N. S., & Mozafari, M. (2019). Boron-based polymers: Opportunities and challenges. *Materials Today Chemistry*, 14, 100184. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.08.003>.
- [10] Akarsu Dülger, C., Çakır Çanak, T., & Serhatlı, İ. E. (2019). Effect of boron acrylate monomer content and multi-acrylate functional boron methacrylate on adhesive performance for water-borne acrylic polymers. *Polymer Bulletin*, 76, 2499-2517. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2490-z>.
- [11] He, C., & Pan, X. (2020). MIDA boronate stabilized polymers as a versatile platform for organoboron and functionalized polymers. *Macromolecules*, 53(10), 3700-3708. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00665>
- [12] Dong, J., He, C., Xu, C., Yun, J., & Pan, X. (2022). Vinyl boronate polymers with dynamic exchange properties. *Polymer Chemistry*, 13(46), 6408-6414. <https://doi.org/10.1039/D2PY01274J>.
- [13] Song, F., Wang, J., Zhang, L., Chen, R., Liu, Q., Liu, J., & Duan, J. (2022). Synergistically improved antifouling efficiency of a bioinspired self-renewing interface via a borneol/boron acrylate polymer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 612, 459-466. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.187>.
- [14] Li, Y., Chen, R., Feng, Y., Sun, X., Tang, L., Takahashi, K., & Wang, J. (2019). Synthesis of amphiphilic acrylate boron fluorinated polymers with antifouling behavior. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(19), 8016-8025. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06337>.
- [15] Li, Y., Liao, J., Zhang, H., Tang, X., Zhong, S., Yu, Y., & Li, Q. (2021). Super-structural 2D ultrathin carbon nitride/acrylate boron silane polymer with multi-function for enhancing antifouling performance. *Journal of Coatings Technology and Research*, 18, 1051-1064. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00459-5>.
- [16] Zhang, Z., Li, Y., Chen, R., Liu, Q., Liu, J., Yu, J., ... & Wang, J. (2021). Photocatalytic antifouling coating based on carbon nitride with dynamic acrylate boron fluorinated polymers. *New Journal of Chemistry*, 45(2), 780-787. <https://doi.org/10.1039/D0NJ05132B>.
- [17] Temelkaya Bilgin, E., Akarsu Dülger, C., Çakır Çanak, T., & Serhatlı, İ. E. (2021). Effect of boron methacrylate monomer on the thermal and pressure-sensitive adhesive properties of 2-EHA-based copolymer latexes synthesized via mini-emulsion polymerization procedure. *Polymer Bulletin*, 78, 133-145. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03101-x>.
- [18] Aliyeva, N., Canak, T. C., & Serhatlı, İ. E. (2021). Synthesis and characterization of boron-acrylate/Santa Barbara Amorphous-15 polymer composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(20), 50445. <https://doi.org/10.1002/app.50445>.
- [19] Rawat, R. S., Talwar, M., Diwan, R. K., & Tyagi, A.

- K. (2021). A study on flame-retardancy property of UV curable epoxy coating for wooden surfaces using boron diluent and phosphorus based initiator. *Journal of Polymer Materials*, 38. <https://doi.org/10.32381/JPM.2021.38.3-4.9>
- [20] Temelkaya Bilgin, E. (2019). *Synthesis and characterization of water-based acrylic polymers for pressure-sensitive adhesive applications via mini-emulsion polymerization*. [Doctoral Thesis, İstanbul Technical University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 560917).
- [21] Mirabedini, S. M., Zareanshahraki, F., & Mannari, V. (2020). Enhancing thermoplastic road-marking paints performance using sustainable rosin ester. *Progress in Organic Coatings*, 139, 105454. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105454>.
- [22] Lim, W. B., Kim, J. W., Lee, J. H., Bae, J. H., Min, J. G., & Huh, P. (2023). Synthesis of a room-temperature curable acrylic-urethane polymer binder for road markings with high transmittance. *Materials*, 16(3), 1322. <https://doi.org/10.3390/ma16031322>.
- [23] Pereira, A. P., Ribeiro, J. L., Oliveira, A. C. F., Vasconcelos, C. K. B., Viana, M. M., & Lins, V. D. F. C. (2021). Lignin-modified road marking paint: weathering aging studies. *REM - International Engineering Journal*, 74, 225-233. <https://doi.org/10.1590/0370-44672020740113>
- [24] Hadizadeh, E., Pazokifard, S., Mirabedini, S. M., & Ashrafian, H. (2020). Optimizing practical properties of MMA-based cold plastic road marking paints using mixture experimental design. *Progress in Organic Coatings*, 147, 105784. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105784>.



# BOR DERGISI

## JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



## Lüminesans özellik gösteren hekzagonal bor nitrür üretiminin araştırılması

Janserın Özkurt<sup>1,\*</sup>, Nuran Ay<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 26555, Türkiye

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale Geçmişi:

İlk gönderi 10 Nisan 2023  
Kabul 30 Nisan 2023  
Online 30 Eylül 2023

#### Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1266900

#### Anahtar kelimeler:

Disprozyum  
Evropiyum  
Hekzagonal bor nitrür  
Karakterizasyon  
Lüminesans

### ÖZET

Lüminesans özellik gösteren hekzagonal bor nitrür (hBN) borik asit, melamin,  $\text{Eu}^{+3}$  ve  $\text{Dy}^{+3}$ 'ün  $1200^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ısıl işlemi ile sentezlendi. Bor nitrür UV ışık ile uyarıldığında  $\text{Eu}^{+3}$  ve  $\text{Dy}^{+3}$  iyonlarının varlıkları maviden kırmızıya emisyon göstermiştir. Farklı  $[\text{Dy}^{+3}/\text{Eu}^{+3}]$  oranları kullanılarak enerji verimliliği en yüksek olan formülasyon belirlenmiştir. Yüksek enerji verimliliğine ( $\sim 0,83$ ) sahip emisyon  $[\text{Dy}^{+3}/\text{Eu}^{+3}]=0,5$  oranında görülmüştür. Ayrıca  $\text{Dy}^{+3}$  iyonlarının miktarının artmasıyla ışıldama yoğunluğunun azaldığı görülmüştür. Işıldama göstermeyen disprozyum borat ( $\text{DyBO}_3$ ) fazının oluşumu lüminesans özelliği olumsuz etkilemiştir.

## Investigation of hexagonal boron nitride production with luminescent properties

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received April 10, 2023  
Accepted April 30, 2023  
Available online September 30, 2023

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.1266900

#### Keywords:

Dysprosium  
Europium  
Hexagonal boron nitride  
Characterization  
Luminescence

### ABSTRACT

Hexagonal boron nitride (hBN) with luminescent properties was synthesized by heat treatment of boric acid, melamine,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  at  $1200^\circ\text{C}$  for 1 hour. When boron nitride was excited with UV light, the presence of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ions showed emission from blue to red. The formulation with the highest energy efficiency was determined by using different  $[\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}]$  ratios. Emission with high energy efficiency ( $\sim 0.83$ ) was observed at a rate of  $[\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}]=0.5$ . In addition, it was observed that the luminescence intensity decreased with the increase of the amount of  $\text{Dy}^{3+}$  ions. The formation of the non-emitting dysprosium borate ( $\text{DyBO}_3$ ) phase effected the luminescence property negatively.

### 1. Giriş (Introduction)

Lüminesans malzemeler elektromanyetik ışımaya uyarılma veya uyarılma üzerine optik ışımaya gösteren kimyasal bileşikler olarak tanımlanabilir ve optoelektronik cihazlarda, boyalarda, trafik işaretlerinde, tekstil endüstrisi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Nitrür yarı iletkenlerinde doping aktivatör iyonları iyi görünür ışık emisyonuna sahip olduğu için renk dönüştürme fosforları olarak kullanılmaktadır. Nadir toprak elementlerinin (RE) nitrür yarı iletkenlerine katılanmasıyla ana malzemenin bant aralığının genişlemesiyle fosforesans özelliğinin iyileşmesi görülmüştür ve buna bağlı olarak geniş bant

aralıkları, mükemmel kimyasal kararlılıkları ve yüksek verimlilik gibi özellikleriyle nitrür seramikler (hBN, AlN, GaN) ilgi çekmektedir [1]. İkili nitrür seramikler yarı iletkenler, lüminesans aktivatörleri için ana malzeme olarak nadiren kullanılırken, RE iyonlarıyla katkılındıklarında GaN, AlN ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ten görünür emisyonlar elde edilmiştir [2-4]. hBN yüksek elektrik direnci, termal iletkenliği, yüksek erime noktası ve geniş bant aralığı enerjisiyle hem teorik hem deneysel olarak araştırılmıştır [5-8]. Geniş bant aralığı 4,4-6 eV aralığında değişmektedir ve bu bant aralığı ile ultraviyole lazerli malzeme olarak kullanılabilceği belirtilmektedir [8]. Sahteciliği tespit teknolojilerinde

\*Corresponding author: janserinokurt@ogr.eskisehir.edu.tr



fosforlar, organik boyalar, kuantum noktaları gibi malzemeler endüstriyel ürünleri veya belgeleri korumak için kullanımları yaygın hale gelmiştir [9-11]. Bor nitrür (BN) yüksek oksidasyon direnci ve yaklaşık 1000°C'ye kadar olan sıcaklıklarda kararlıdır. Bu özellikleriyle yüksek sıcaklıktaki bileşenler için hBN bazlı inorganik fosforlar kullanılabilirliği ortaya çıkmıştır [12].

Son zamanlarda farklı RE katkı BN'ler sentezlenmiştir ve ultraviyole (UV) ışıkla uyarıldığında farklı renklerde ışık emisyonları görülmüştür [13-17]. Literatürde farklı üretim yöntemleri ve farklı RE başlangıç bileşikleri kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Jung ve ark. Disprozyum ( $Dy^{+3}$ ) ve seryum ( $Ce^{+3}$ ) ile [13] ve  $Ce^{+3}$  ve teberyum ( $Tb^{+3}$ ) kullanılarak nanofosforlar elde etmişlerdir [14]. Bir başka çalışmada sadece  $Ce^{+3}$  ile farklı oranlarda  $Ce^{+3}$  iyonlarının lüminesans özelliğe etkisi incelenmiştir ve 0,5  $Ce^{+3}$  oranında en iyi lüminesans özelliği gösterdiği belirtilmiştir [15]. Wu ve ark. ise %1  $Ce^{+3}$  ilavesinin en yüksek fosforesans özellik sergilediğini ifade etmiştir [16]. Chen ve ark. ise BN nanotüplere evropiyum ( $Eu^{+2}$ ) ekleyerek nano boyutlu ışık kaynağı üretmeyi amaçlamışlardır [17].

$Eu^{+3}$  kullanılarak yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle  $Eu^{+3}$  ve  $Dy^{+3}$  birlikte etkisini incelenmek üzere bu çalışma planlanmıştır. Bu çalışmada,  $Eu^{+3}$  sabit tutularak  $Dy^{+3}$  miktarı artırılıp nano hBN sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

## 2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Deneysel çalışmalarda borik asit ( $H_3BO_3$ ), melamin ( $C_3H_6N_6$ ), disprozyum oksit ( $Dy_2O_3$ ) ve evropiyum oksit ( $Eu_2O_3$ ) kullanılmıştır. hBN oluşturabilmek için borik asit ve melamin su içinde 7:1 mmol borik asit:melamin olacak şekilde çözündürülmüştür.  $Eu_2O_3$  ve  $Dy_2O_3$  nitrik asit içerisinde çözündürülerek  $Eu(NO_3)_3$  ve  $Dy(NO_3)_3$  üretilmiştir.  $Eu^{+3}$  sabit miktarda tutularak farklı oranlarda  $Dy^{+3}$  çözeltiye eklenerek mekanik karıştırma işlemi yapılmış ve 80°C etüvde kurutulmuştur. Numuneler kurutulduktan sonra tüp fırın içerisinde azot atmosferinde 1200°C'de 1 saat ısıl işleme tabii tutulmuştur. Tablo 1'de numunelerin  $Dy^{+3}/Eu^{+3}$  oranları ve numune kodları verilmiştir.

**Tablo 1.** Numunelerin katkı malzeme oranları (Dopant ratios of samples).

Numune kodu	$[Dy^{3+}]/[Eu^{3+}]$
T0	-
T1	0,0
T2	0,1
T3	0,2
T4	0,5
T5	1,0
T6	2,0

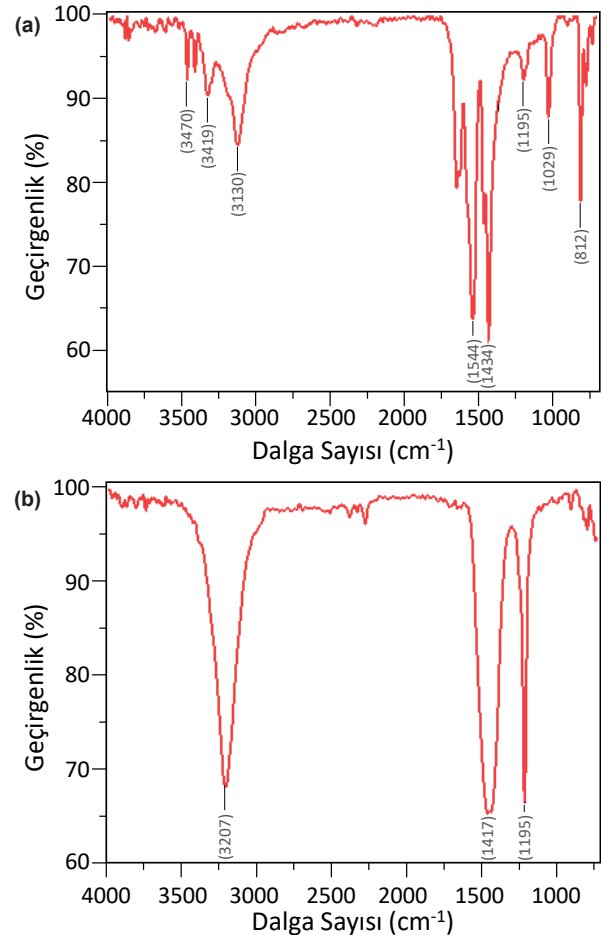
Numunelerin karakterizasyonları için termogravimetrik analiz cihazı (TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous

TGA / DTA), Rigaku Miniflex 600 X-ışını Kırınım Cihazı (20 KV, 15 mA), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR Bruker Tensor 27) ve floresans spektrometre (Perkin Elmer LS55) kullanılmıştır.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

### 3.1. Hammaddelerin Analizi (Raw Materials Analysis)

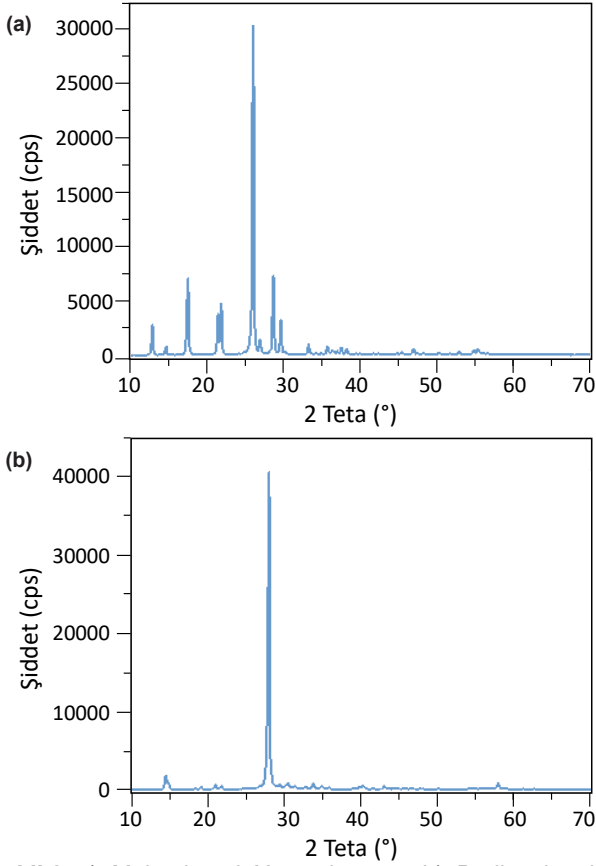
Melamin ve borik asitin FTIR, XRD, ısıl analizi yapılmış ve optik mikroskop ile mikro yapısı incelenmiştir. Melaminin FTIR analizi sonucu Şekil 1'dedir. 3000-3650  $cm^{-1}$  pik N-H esneme titreşimlerine, 1100-1650  $cm^{-1}$  bandı C-N, C=N ile ilgili esneme titreşimlerine karşılık gelir ve genellikle bu aromatik halkaların iskelet esneme titreşimleriyle ilişkilendirilir. Yaklaşık 812  $cm^{-1}$  bu halkaların düzlem dışı bükülme pikidir. [18-22]. Borik asitin FTIR analizi sonucu Şekil 1b'de verilmiştir. 3207  $cm^{-1}$  O-H, yaklaşık 1434  $cm^{-1}$ 'deki  $BO_3$  yapısındaki B-O'nun asimetrik gerilmesinden oluşur. 1195 pik yapıdaki B-OH düzlemindeki atom titreşimlerinin bükülmesinden kaynaklanır [23,24].



**Şekil 1.** a). Melamin FTIR grafiği, b). Borik asit FTIR grafiği (FTIR graph of melamine, b). FTIR graph of boric acid).

Faz analizi sonucunda tüm piklerin melamine ait olduğu belirlenmiştir (JCPDS Kart No: 391950) (Şekil 2) [25]. Borik asitin faz analizi yapılmış (Şekil 2b)

JCPDS Kart No: 231034 numarası ile belirlenen borik asite ait olduğu tespit edilmiştir [26,27].

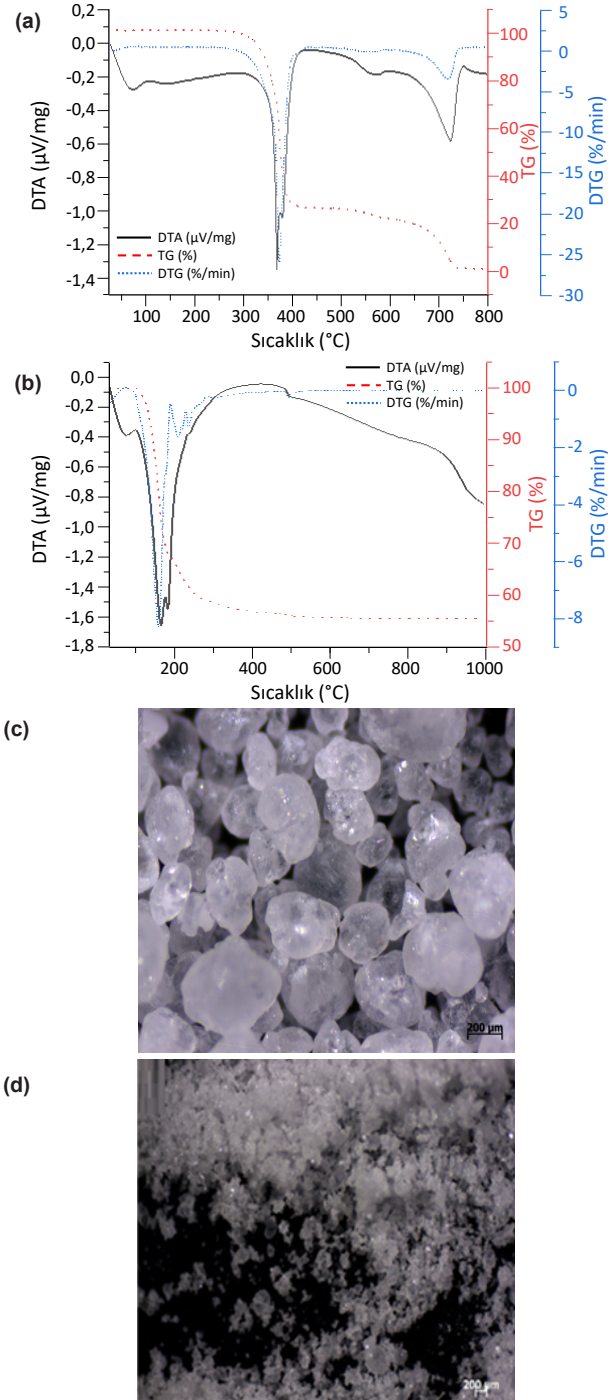


**Şekil 2.** a). Melamine ait X ışını kırınımı, b). Borik asite ait X ışını kırınımı (a). X-ray diffractogram of the boric acid, b) X-ray diffractogram of the melamine).

Melamin ısıl davranışı 47,523 mg numune platin pan içerisinde azot atmosferinde oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 5°C/dk ısıtma hızıyla ölçülmüştür. 90°C'ye kadar olan kütle kaybı suyun buharlaşması sebebiyle olmaktadır. Yaklaşık 370°C'ye kadar kararlı olan melamin 370-400°C arasında bozulmaktadır [28-30] (Şekil 3). Borik asit ısıl davranışı 42,334 mg numune platin pan içerisinde azot atmosferinde oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızı ile ölçülmüştür. 300°C'nin altında ağırlık kaybı oluşmaktadır. 500°C civarında sıvı hale dönüşmektedir [31-33]. Borik asit ve melaminin mikroyapısı optik mikroskop ile belirlenmiş Şekil 3b'de görülmektedir.

### 3.2. Numunelerin Karakterizasyonu (Characterization of the Samples)

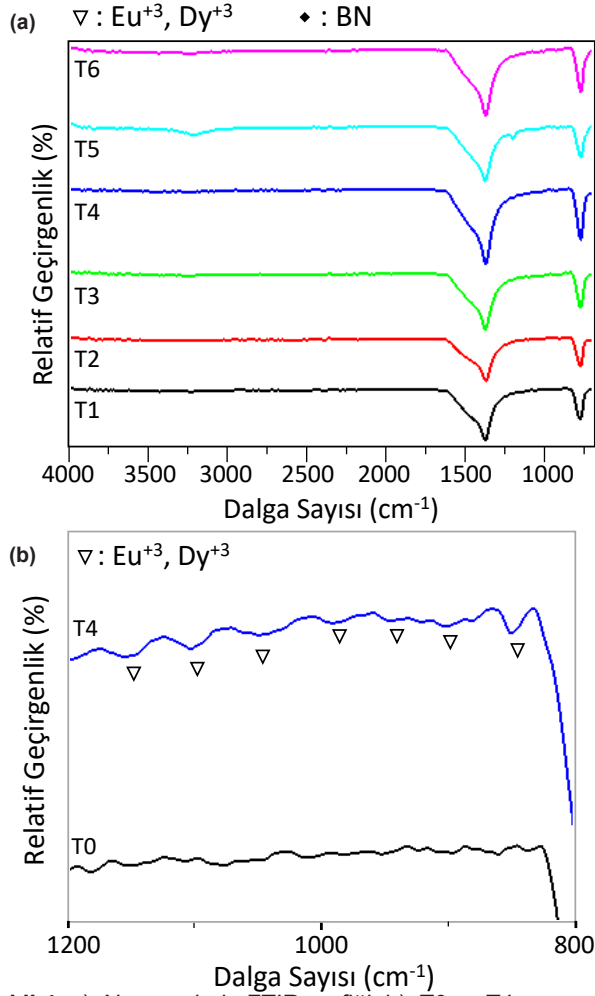
hBN'ye disprozium ve evropiyum katkılanmış 7 farklı numune (T0, T1, T2, T3, T4, T5 ve T6) üç tekrarlı olarak hazırlanmıştır. Her bir numunenin FTIR, XRD ve UV analizleri yapılmıştır. Tüm numunelerde BN pikleri tespit edilmiştir. BN karakteristik FTIR pikleri 1400-1350  $\text{cm}^{-1}$  ve 800-750  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır (Şekil 4) [34-37]. Literatürde yapılan çalışmalarda FTIR analizleri yapılmamış olup bu çalışmada FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizlerinde 1200-800



**Şekil 3.** a). Melamin ısıl analiz grafiği, b). Borik asit ısıl analiz grafiği, c) Borik asit optik mikroskop görüntüsü d) melamin optik mikroskop görüntüsü (a). Thermal analysis of the boric acid, b). Thermal analysis of the melamine, c).Optic microscope image of the boric acid d). Optic microscope image of the melamine).

$\text{cm}^{-1}$  bölgesinde fark görüldüğü bunun  $\text{Dy}^{+3}$  ve  $\text{Eu}^{+3}$  iyonlarından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Numunelerin XRD analizleri incelendiğinde hBN piklerinden oluştuğu belirlenmiştir (JCPDS PDF No: 034-421). Evropiyum ve disprozium pikleri hBN piklerine oldukça yakın olduğu için keskin bir evropiyum ve disprozium pikleri gözlemlenmemiştir

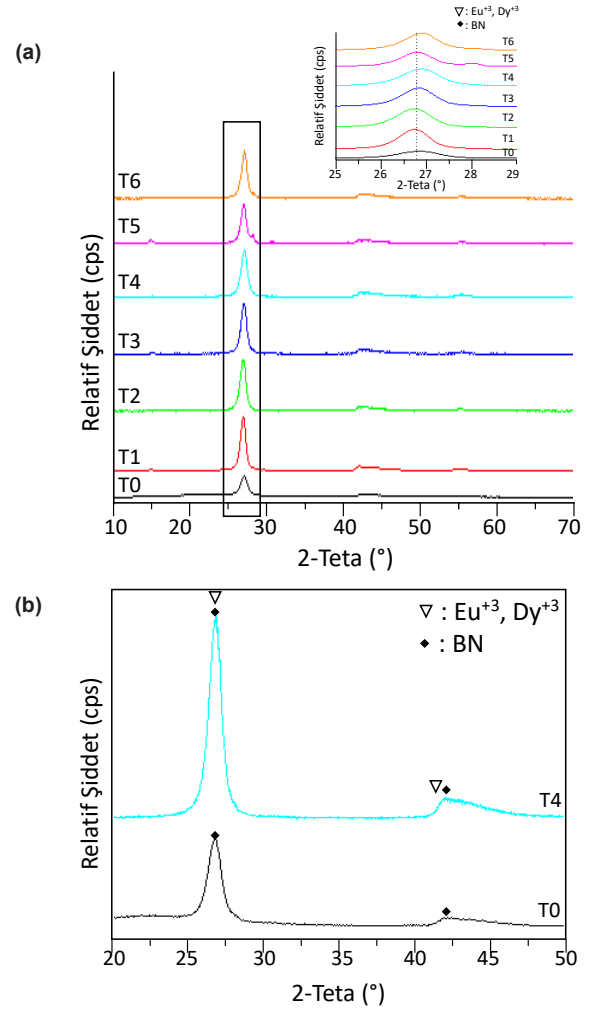


**Şekil 4.** a). Numunelerin FTIR grafiği, b). T0 ve T4 numunelerinin FTIR grafiği (a). FTIR graph of the samples, b). FTIR graph of the T0 and T4).

(Şekil 5). İncelenen literatür çalışmalarına göre katkı malzemelerinin borat ( $DyBO_3$ ,  $TbBO_3$  vb.) oluşturduğu ifade edilmektedir [13,14]. Bu çalışmada  $Dy^{+3}$  miktarının artmasıyla birlikte  $DyBO_3$  oluşumu tespit edilmiştir.

Numunelere farklı miktarda [ $Dy^{+3}/Eu^{+3}$ ] katkılı olduğunda hBN'nin grafeninkine benzer olan altıgen yapısını koruduğu belirlenmiştir [38,39]. [ $Dy^{+3}/Eu^{+3}$ ] oranı arttıkça hBN'nin (002) pikinin  $26,82^\circ$ 'deki pikin  $26,98^\circ$ 'ye kaydığı ve pik şiddetinin 2118 cps'ten 5400 cps'e çıktığı bulunmuştur. Bunun sebebinin daha önce yapılan çalışmalarda belirtildiği gibi disprozyum iyonlarının  $B_3N_3$  ara katman aralığının genişletmesiyle olduğu tespit edilmiştir [13,14]. Yarıçapı bor iyonlarından daha büyük katkı malzemeleri (Tb, Dy, Ce) düzlemler arası mesafenin artmasına sebep olduğu yapılan çalışmalarda sunulmuştur [13-15]. Bu çalışmada  $Dy^{+3}$  iyonlarının ( $r_{Dy}:1.052\text{Å}$ , CN:6) yarıçapının bor iyonlarıyla ( $r_B:0.41\text{Å}$ , CN:6) kıyaslandığında  $Dy^{+3}$  iyonunun yarıçapının daha büyük olması nedeniyle düzlemler arası mesafenin arttığı tespit edilmiştir [40].

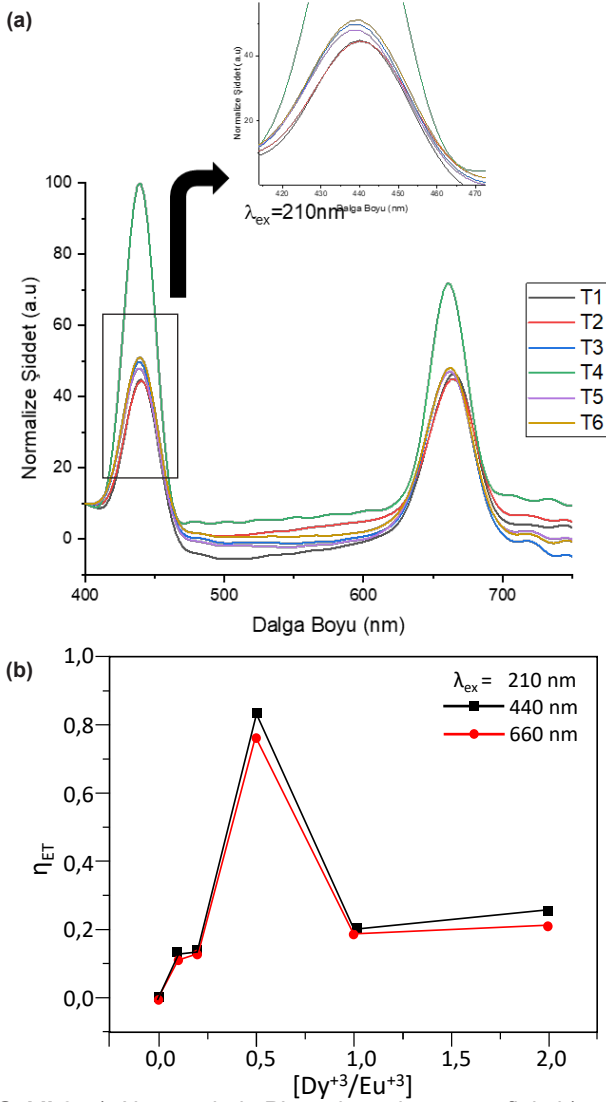
$Eu^{+3}$  miktarı sabit tutularak farklı miktarlarda  $Dy^{+3}$  iyonlarıyla sentezlenen hekzagonal bor nitürlerin (T1,



**Şekil 5.** a). Numunelerin X ışını kırınımı, b). T0 ve T4 X ışını kırınımı (a). X-ray diffractogram of the samples, b). X-ray diffractogram of the T0 and T4).

T2, T3, T4, T5 ve T6) PL (fotoluminesans) spektrumları Şekil 6'da gösterilmiştir.

Tüm numunelerde iki kuvvetli pik 440 ve 660 nm'de görülmektedir.  $Dy^{+3}$  oranına bağlı olarak farklı şiddetler ortaya çıkmıştır. [ $Dy^{+3}/Eu^{+3}$ ] oranı 0,5 olduğunda en yüksek PL şiddeti tespit edilmiştir.  $Dy^{+3}$  miktarının artmasıyla absorpsiyon spektrumlarının şiddetinin arttığı tespit edilmiştir. T1 ve T2 aynı PL şiddet seviyesinde kalırken T3, T5, T6 ise yaklaşık olarak aynı PL şiddet seviyesindedir. Sadece  $Eu^{+2}$  eklenmesiyle 490 nm'de en kuvvetli PL piki oluşurken [17], bu çalışmada ise  $Eu^{+3}$  440 nm'de kuvvetli PL pikinin oluşmasına neden olmuştur.  $Dy^{+3}$  ve  $Ce^{+3}$  katkılanarak yapılan çalışmada kuvvetli iki pik 480, 575 nm'de görülürken [13] bu çalışmada  $Eu^{+3}$  etkisiyle birinci pik daha düşük, ikinci pik ise daha yüksek nanometrelerde oluşmuştur.  $Dy^{+3}$  ve  $Eu^{+3}$  arasındaki enerji transferleri nedeniyle olduğu düşünülmektedir. En şiddetli absorpsiyon spektrumu T4 numunesindedir ([ $Dy^{+3}/Eu^{+3}$ ]=0,5). Sharma ve ark. yaptığı çalışmada aktivatör iyonlarının etrafındaki yerel simetri geçişlerinden kaynaklı 10 nm'den küçük nanofosforların bulk partiküllerle kıyaslandığında PL şiddetinin daha yoğun olduğunu tespit etmişlerdir



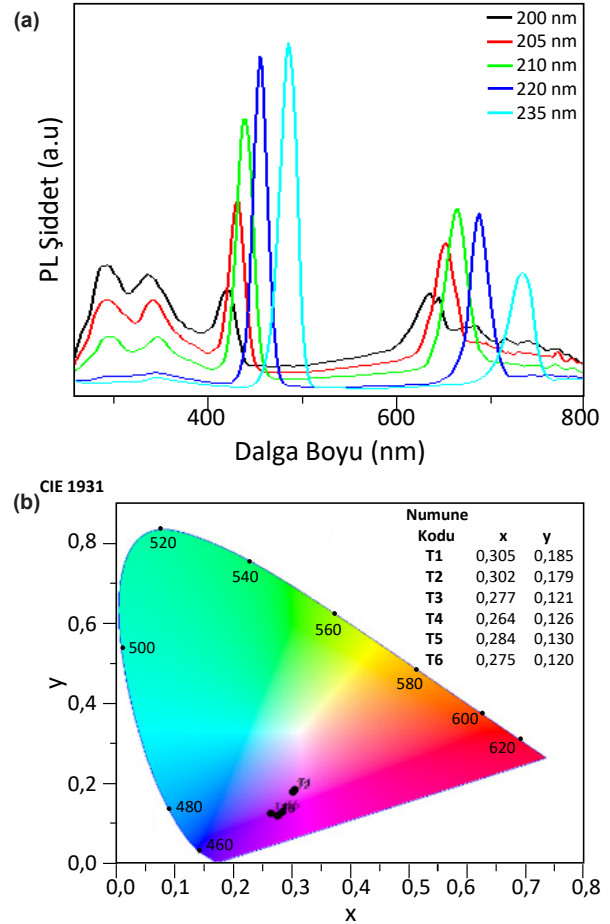
**Şekil 6.** a). Numunelerin PL spektrumlarının grafiği , b). Numunelerin enerji transfer ( $\eta_{ET}$ ) grafiği (a). PL spectra of the samples , b). The efficiency of energy transfer ( $\eta_{ET}$ ) graph of the samples).

[41]. Daha fazla  $Dy^{3+}$  iyonunun eklenmesi iyonların kümelenmesi ve yayılım göstermeyen  $DyBO_3$  oluşumuyla lüminesans yoğunluğunun düşmesine sebep olmuştur. Enerji transferini incelemek için PL sonuçlarından yararlanılmıştır. Enerji transferinin ( $\eta_{ET}$ ) verimliliği  $Eu^{3+}$ 'ün  $Dy^{3+}$  için iyi bir duyarlaştırıcı (sensitizer) olarak aktivitesi hakkında bilgi verir.  $\eta_{ET}$  emisyon yoğunluğundan yararlanarak Eş. 1 kullanılarak hesaplanmıştır.  $I$  ve  $I_0$ , sırasıyla aktivatörün ( $Dy^{3+}$ ) varlığında ve yokluğunda duyarlaştırıcının ( $Eu^{3+}$ ) emisyon yoğunluklarıdır.

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

hBN nanofosforlarında  $Eu^{3+}$ 'dan  $Dy^{3+}$ 'e enerji transferleri hesaplandığında verimliliği en yüksek olan numune T4'tü. En yüksek PL şiddetlerinin olduğu 440 ve 660 nm'de  $\eta_{ET}$  değerleri sırasıyla 0,83 ve 0,76 olarak hesaplanmıştır.

Numuneler farklı dalga boylarıyla uyarıldığında emisyon piklerinin dalga boyunun da arttığı görülmektedir (Şekil 7). Bu durumda daha düşük dalga boyuyla uyarılma ile yüksek enerji elde edilebilir. Numunelerde  $Dy^{3+}$  miktarının artmasıyla CIE renk koordinat sistemine göre (Şekil 7b) kırmızı bölgeden mavi bölgeye doğru kaymıştır.



**Şekil 7.** a). Farklı dalga boylarıyla uyarılmış T4 numunesinin PL grafiği , b). IE renk koordinat sisteminde numuneler (a). PL plot of T4 sample excited with different wavelengths, b). CIE color coordinate of the samples).

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

$Dy^{3+}$  ve  $Eu^{3+}$  iyonları katkılanarak, borik asit ve melamin karışımından hBN nanofosforları başarılı bir şekilde üretilmiştir.  $[Dy^{3+}/Eu^{3+}]$  oranlarından faydalanarak maviden kırmızıya emisyon renkleri görülmüştür.  $Dy^{3+}$  oranlarının değiştirilmesiyle fosforesans özelliğinin T4 ( $Dy^{3+}/Eu^{3+}=0,5$ ) fosforesans özelliğinin maksimum seviyede elde edildiği ve enerji verimliliği de iyileştirildiği tespit edilmiştir.  $[Dy^{3+}/Eu^{3+}]$  oranının 0,5'ten az veya çok olması durumunda fosforesans özelliğinin düştüğü görülmüştür ve daha sonra yapılacak çalışmalar için kullanılacak oranının tespiti sağlanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda genellikle tek bir dalga boyuyla numuneler uyarılmıştır. Farklı dalga boyları kullanılarak numuneler uyarıldığında emisyon piklerinin daha yüksek dalga boylarına doğru kaydığı

ve bununla birlikte düşük dalga boylarında daha yüksek enerjilere ulaştığı ölçülmüştür. Bu durum güneş panelleri, LED aydınlatmalar, lazerler, elektronik cihazlar ve optik hafızalar gibi farklı uygulama alanları için avantaj sağlayabilir. Çalışmaların sonucu dikkate alınarak üretilen malzemelerle uygulamalar yapılabilir. Literatürde Dy<sup>+3</sup> ve Eu<sup>+3</sup> birlikte kullanılarak herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

## Kaynaklar (References)

- [1] Khan, S. A., Khan, N. Z., Hao, Z., Ji, W. W., Abadikhah, H., Hao, L., Xu, X. & Agathopoulos, S. (2018). Influence of substitution of Al-O for Si-N on improvement of photoluminescence properties and thermal stability of Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: Eu<sup>2+</sup> red emitting phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 730, 249-254. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.335>.
- [2] Li, Y. Q., Hirotsaki, N., Xie, R. J., Takeda, T., & Mitomo, M. (2010). Photoluminescence properties of rare earth doped α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of Luminescence*, 130(7), 1147-1153. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.02.012>.
- [3] Steckl, A. J., & Birkhahn, R. (1998). Visible emission from Er-doped GaN grown by solid source molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 73(12), 1700-1702. <https://doi.org/10.1063/1.122250>.
- [4] Moon, S., Kim, J., Park, J., Im, S., Kim, J., Hwang, I., & Kim, J. K. (2023). Hexagonal boron nitride for next-generation photonics and electronics. *Advanced Materials*, 35(4), 2204161. <https://doi.org/10.1002/adma.202204161>.
- [5] Jiang, T., Jin, Z., Yang, J., & Qiao, G. (2009). Investigation on the preparation and machinability of the B<sub>4</sub>C/BN nanocomposites by hot-pressing process. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(1), 561-571. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.02.026>.
- [6] Vel, L., Demazeau, G., & Etourneau, J. (1991). Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications. *Materials Science and Engineering: B*, 10(2), 149-164. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(91\)90121-B](https://doi.org/10.1016/0921-5107(91)90121-B).
- [7] Singla, P., Goel, N., & Singhal, S. (2015). Boron nitride nanomaterials with different morphologies: synthesis, characterization and efficient application in dye adsorption. *Ceramics International*, 41(9), 10565-10577. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.15>.
- [8] Ferreira, F., Chaves, A. J., Peres, N. M. R., & Ribeiro, R. M. (2019). Excitons in hexagonal boron nitride single-layer: a new platform for polaritonics in the ultraviolet. *Journal of the Optical Society of America B*, 36(3), 674-683. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.000674>.
- [9] Liang, L., Chen, C., Lv, Z., Xie, M., Yu, Y., Liang, C., Lou, Y., Li, C., & Shi, Z. (2019). Microwave-assisted synthesis of highly water-soluble LuVO<sub>4</sub>:Eu nanoparticles as anti-counterfeit fluorescent ink. *Journal of Luminescence*, 206, 560-564. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.088>.
- [10] Antoniuk, M. A., Grzyb, J., & Nyk, M. (2019). Preserved two-photon optical properties of hydrophilic proteins-conjugated quantum dots. *Journal of Luminescence*, 209, 57-60. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.029>.
- [11] Yu, B., Liu, D., Wang, Y., Zhang, T., Zhang, Y. M., Li, M., & Zhang, S. X. A. (2019). A solid-state emissive and solvatochromic fluorophore and its application in high-contrast, fast, and repeatable thermochromic blends. *Dyes and Pigments*, 163, 412-419. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.12.008>.
- [12] Zabiliūtė-Karaliūnė, A., Aglinskaitė, J., & Vitta, P. (2021). The reduction of the thermal quenching effect in laser-excited phosphor converters using highly thermally conductive hBN particles. *Scientific Reports*, 11(1), 6755. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86249-4>.
- [13] Jung, J. Y., Shim, Y. S., Son, C. S., Kim, Y. K., & Hwang, D. (2021). Boron nitride nanoparticle phosphors for use in transparent films for deep-UV detection and white light-emitting diodes. *ACS Applied Nano Materials*, 4(4), 3529-3536. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00013>.
- [14] Jung, J. Y., Song, B. K., & Kim, Y. K. (2019). Tunable color emission of transparent boron nitride nanophosphors towards anti-counterfeiting application. *Journal of Alloys and Compounds*, 791, 81-86. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.269>.
- [15] Jung, J. Y., Baek, Y. K., Lee, J. G., Kim, Y. D., Cho, S. H., & Kim, Y. K. (2018). The structure and luminescence of boron nitride doped with Ce ions. *Applied Physics A*, 124, 1-6. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2054-y>.
- [16] Wu, J., Yin, L., & Zhang, L. (2013). Tuning the electronic structure, bandgap energy and photoluminescence properties of hexagonal boron nitride nanosheets via a controllable Ce 3+ ions doping. *RSC Advances*, 3(20), 7408-7418. <https://doi.org/10.1039/C3RA23132A>.
- [17] Chen, H., Chen, Y., Li, C. P., Zhang, H., Williams, J. S., Liu, Y., Liu, Z. & Ringer, S. P. (2007). Eu-doped boron nitride nanotubes as a nanometer-sized visible-light source. *Advanced Materials*, 19(14), 1845-1848. <https://doi.org/10.1002/adma.200700493>.
- [18] Li, Y., Shen, Y., Gong, C., Li, B., Huang, H., & Ji, K. (2018). Synthesis and characterization of boron nitride powder. *AIP Conference Proceedings*, 1971(1), 020007. <https://doi.org/10.1063/1.5041102>.
- [19] Hu, C., Xiao, Y., Zhao, Y., Chen, N., Zhang, Z., Cao, M., & Qu, L. (2013). Highly nitrogen-doped carbon capsules: scalable preparation and high-performance applications in fuel cells and lithium ion batteries. *Nanoscale*, 5(7), 2726-2733. <https://doi.org/10.1039/C3NR34002C>.
- [20] Zhao, Y. C., Yu, D. L., Zhou, H. W., Tian, Y. J., & Yanagisawa, O. (2005). Turbostratic carbon nitride prepared by pyrolysis of melamine. *Journal of Materials Science*, 40(9-10), 2645-2647. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2096-3>.
- [21] Torabi, O., Golabgir, M. H., Tajizadegan, H., & Jamshidi, A. (2016). Mechanochemical behavior of magnesium-boron oxide-melamine ternary system in the synthesis of h-BN nanopowder. *Ceramics International*, 42(5), 6450-6456. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.084>.
- [22] Rounaghi, S. A., Rashid, A. K., Eshghi, H., & Khaki, J. V. (2012). Formation of nanocrystalline h-AlN during mechanochemical decomposition of melamine in the presence of metallic aluminum. *Journal of Solid State Chemistry*, 190, 8-11. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.005>.

- [23] Zhang, W., Liu, T., & Xu, J. (2016). Preparation and characterization of 10 B boric acid with high purity for nuclear industry. *SpringerPlus*, 5, 1-10. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2310-6>.
- [24] Elbeyli, İ. Y. (2015). Production of crystalline boric acid and sodium citrate from borax decahydrate. *Hydrometallurgy*, 158, 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.022>.
- [25] Islam, M., Chakraborty, A. K., Gafur, M. A., & Rahman, M. (2019). Easy preparation of recyclable thermally stable visible-light-active graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst for efficient decomposition of hazardous organic industrial pollutants in aqueous medium. *Research on Chemical Intermediates*, 45(4), 1753-1773. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3703-7>.
- [26] Töre, İ. (2015). Hexagonal boron nitride powder synthesis and sintering behaviours (Council of Higher Education Thesis Number: 198422) [Doctoral Dissertation, Anadolu University]. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=9FQtSikHPUTz3EQg-LiMOA&no=4PK1jqY5YTP6mTUGfuwp8A>.
- [27] Kirbaş, İ. (2021). Improving the structural and physical properties of boric acid-doped rigid polyurethane materials. *Composites and Advanced Materials*, 30, 26349833211010819. <https://doi.org/10.1177/26349833211010819>.
- [28] Liu, Y., Chen, Z., Zhang, J., Ai, S., & Tang, H. (2019). Ultralight and thermal insulation carbon foam/SiO<sub>2</sub> aerogel composites. *Journal of Porous Materials*, 26(5), 1305-1312. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00732-y>.
- [29] Suryanto, B. H., Fang, T., Cheong, S., Tilley, R. D., & Zhao, C. (2018). From the inside-out: leached metal impurities in multiwall carbon nanotubes for purification or electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(11), 4686-4694. <https://doi.org/10.1039/C7TA11257B>.
- [30] Wen, J., Xie, J., Chen, X., & Li, X. (2017). A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts. *Applied Surface Science*, 391, 72-123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>.
- [31] Hernández, M. F., Suárez, G., Cipollone, M., Conconi, M. S., Aglietti, E. F., & Rendtorff, N. M. (2017). Formation, microstructure and properties of aluminum borate ceramics obtained from alumina and boric acid. *Ceramics International*, 43(2), 2188-2195. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.002>.
- [32] Hernández, M. F., Violini, M. A., Serra, M. F., Conconi, M. S., Suarez, G., & Rendtorff, N. M. (2020). Boric acid (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) as flux agent of clay-based ceramics, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> effect in clay thermal behavior and resultant ceramics properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139, 1717-1729. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08563-4>.
- [33] Huber, C., Setoodeh Jahromy, S., Jordan, C., Schreiner, M., Harasek, M., Werner, A., & Winter, F. (2019). Boric acid: a high potential candidate for thermochemical energy storage. *Energies*, 12(6), 1086. <https://doi.org/10.3390/en12061086>.
- [34] Kivanç, M., Barutca, B., Koparal, A. T., Göncü, Y., Bostancı, S. H., & Ay, N. (2018). Effects of hexagonal boron nitride nanoparticles on antimicrobial and antibiofilm activities, cell viability. *Materials Science and Engineering: C*, 91, 115-124. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.028>.
- [35] Singh, B., Kaur, G., Singh, P., Singh, K., Kumar, B., Vij, A., ... & Kumar, A. (2016). Nanostructured boron nitride with high water dispersibility for boron neutron capture therapy. *Scientific Reports*, 6(1), 1-10. <https://doi.org/10.1038/srep35535>.
- [36] Ansaloni, L. M. S., & de Sousa, E. M. B. (2013). Boron nitride nanostructured: Synthesis, characterization and potential use in cosmetics. *Materials Sciences and Applications*, 4(1), 22-28. <https://doi.org/10.4236/msa.2013.41004>.
- [37] Ryu, S., Oh, H., & Kim, J. (2019). Facile liquid-exfoliation process of boron nitride nanosheets for thermal conductive polyphthalamide composite. *Polymers*, 11(10), 1628. <https://doi.org/10.3390/polym11101628>.
- [38] Weng, Q., Wang, X., Wang, X., Bando, Y., & Golberg, D. (2016). Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(14), 3989-4012. <https://doi.org/10.1039/C5CS00869G>.
- [39] Wang, J., Ma, F., & Sun, M. (2017). Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: Properties and applications. *RSC Advances*, 7(27), 16801-16822. <https://doi.org/10.1039/C7RA00260B>.
- [40] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 32(5), 751-767. [doi.org/10.1107/S0567739476001551](https://doi.org/10.1107/S0567739476001551).
- [41] Sharma, P. K., Dutta, R. K., & Pandey, A. C. (2012). Size-dependent emission efficiency and luminescence characteristics of YBO<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> nanocrystals under vacuum ultraviolet excitations. *Journal of Applied Physics*, 112(5), 054321. <https://doi.org/10.1063/1.4751335>.



## Enhancing the thermal and electrochemical properties of 18650 type Li-ion batteries via boron nitride coating

Semih Engün<sup>1,\*</sup>, Burak Tarhan<sup>2</sup>, Benan Elmusa<sup>3</sup>, Servet Turan<sup>3</sup>, Hikmet Karakoç<sup>2,4</sup>, Nuran Ay<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Zonguldak Bulent Ecevit University, Faculty of Engineering, Metallurgical and Materials Engineering Department, Zonguldak, 67100, Türkiye

<sup>2</sup>Eskisehir Technical University, Faculty of Aeronautics and Astronautics, Eskisehir, 26555, Türkiye

<sup>3</sup>Eskisehir Technical University, Faculty of Engineering, Materials Science and Engineering Department, Eskisehir, 26555, Türkiye

<sup>4</sup>Istanbul Ticaret University, Information Technology Research and Application Center, Istanbul, 34134, Türkiye

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received April 2, 2023

Accepted April 30, 2023

Available online September 30, 2023

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.1249060

#### Keywords:

hBN coating

Li-ion battery

Thermal management

### ABSTRACT

Lithium-ion batteries have a significant safety concern since they are prone to thermal runaway as the battery technology advances with high energy density and fast charge requirements. New material solutions are emerging that provide better heat dissipation to address this issue. Boron nitride is a promising candidate as a heat conductor material in thermal management systems because of its high thermal conductivity. Therefore, this material allows effective heat dissipation and reduces the risk of thermal runaway issues. To this end, hexagonal boron nitride (hBN) was coated onto the outer cases of 18650-type batteries to dissipate the generated heat inside the battery. In addition, a cyclic charge-discharge test was performed on the hBN-coated battery sample at 10C to compare the results with a reference sample with only a polymer insulator. The findings revealed that the hBN coating on the insulator-free battery case offered efficient heat dissipation, improved capacity retention, and less change in internal resistance. Thus, the hBN coating has the potential as a solution for the efficient thermal management of Li-ion battery cases.

### 1. Introduction

Electric vehicles (EVs) are becoming widespread thanks to their less greenhouse gas emissions than their gasoline counterparts. Besides, they offer several advantages, such as high energy efficiency, reduced dependence on oil, lower operating costs, and a more enjoyable driving experience. Parallel to the development of EVs, battery technologies are also advancing rapidly. As the world continues to face pressing environmental and energy security challenges, the vast growth of the electric vehicle industry will be inevitable [1]. Li-ion batteries play a critical role in developing long-range driving EV technology thanks to their high energy density and low self-discharge rate [2]. These batteries are practical for daily use because of being highly efficient and charging quickly [3]. They are also becoming greener thanks to developments in new material technologies [4]. With the growing EV market, the demand for Li-ion batteries is increasing daily for cleaner and more sustainable transportation. Therefore, developing high-performance and cost-effective electric vehicles is directly related to the development and innovation in Li-ion battery technology.

Although Li-ion batteries have several advantages, they also have some drawbacks, such as a high cost due to the expensive materials used in their construction [5]. Besides, the temperature sensitivity of Li-ion batteries can cause capacity and lifespan reduction [6] as well as thermal runaway issues such as explosions or fires. Internal short circuits, overcharging, physical damage, and manufacturing defects cause thermal runaway. The risk of thermal runaway increases with the increasing energy density of the battery because of the battery chemistry, which is more susceptible to electrode and liquid electrolyte reactions. Once the thermal runaway starts in the battery, it can be challenging to stop it due to the chain of exothermic reactions, which entirely results in the car's burning. Therefore, addressing the thermal runaway issue is critical for the safety and performance of Li-ion batteries for electric vehicle applications [7].

Battery management systems (BMS) are critical for the performance and safety of EV batteries, which help monitor the battery's properties, such as the state of charge, voltage, and temperature. Therefore, BMS can help extend battery lifespan by identifying and mitigating issues that could cause premature

\*Corresponding author: semihengun@beun.edu.tr

aging or failure [8]. In addition, thermal management is essential to BMS since it helps regulate the battery's temperature and ensures it works within a safe and optimal temperature range [9]. This system keeps the temperature consistent by avoiding overheating and helps optimize the charge and discharge cycles of the battery throughout the process [10]. Therefore, the battery degradation is delayed, and the lifespan is extended.

BMS's typically consist of several parts that work together to keep the battery's optimal temperature based on transferring the heat away from the battery. Therefore, the material choice for battery cases is essential for efficient heat dissipation to operate the system in the desired temperature range. Several materials, like copper and aluminum, can better conduct heat in batteries. Applying a coating layer can also improve the thermal properties of such metal surfaces. This coating layer must be an excellent thermal conductor and electric insulator [11].

Boron nitride (BN) has been becoming an increasingly used ceramic material in various fields thanks to its excellent thermal conductivity, which allows transferring heat away outside quickly. hBN is a polymorph of BN with the same crystal structure as graphite consisting of hexagonal layers separated by a distance of 0.33 nm [12]. The essential physical and chemical properties of hBN are high corrosion resistance, good lubrication behaviour, good thermal conductivity (250-600 W/mK), high-temperature stability, good electronic insulation, and low dielectric constant [13]. Having those unique properties, hBN has broad application areas such as coatings, electrical insulation, optical storage, optoelectronic devices, medical treatment, and lubricants [14,15].

Several attempts have been made to use hBN for battery thermal management systems. The studies used hBN with various materials, such as silicon wax, expanded graphite, and paraffin. Mortazavi et al. compared the effect of expanded graphite and hexagonal BN addition on the thermal conductivity of paraffin wax using molecular dynamics simulation. Their results show that BN is more effective in improving the thermal conductivity of paraffin wax [16]. Zhang et al. developed a new flexible phase change material that utilized silicone rubber as a polymer support material, with boron nitride as a thermal conductivity additive and expanded graphite to enhance the compatibility between silicone rubber and paraffin wax. Their research revealed that the phase change material they designed reduced the temperature from 60.3 to 45.7°C at 3C and 74.3 to 53.4°C at 4C [13]. Li et al. developed a composite material made of silicon sealant and boron nitride, which they used to cover the surroundings of a 18650 battery. They then tested the battery's performance at a 3C charge-discharge rate and found that the composite material effectively reduced temperature [17]. Lu et al. utilized ice-template freeze-drying to fill paraffin wax with hBN nanosheets

that were both highly ordered and interconnected. This approach led to efficient heat dissipation in commercial 18650 batteries, resulting in excellent performance [18]. Saw et al. examined the effect of a boron nitride coating on 18650 battery cases. They used the Taguchi experimental design method to optimize the coating's effectiveness to identify the optimal surface roughness and thickness. Testing various coating thicknesses and surface roughness levels revealed that both factors significantly affect adhesion strength. In addition, they found that the BN-coated battery effectively dissipated heat, whereas a significant temperature gradient occurred in the polymer-insulated battery [11]. Although most studies have focused only on using hBN as a filler in different phase-change materials, few studies have investigated the coating of batteries with hBN systematically, to the best of our knowledge [13,19,20]. Therefore, there is limited data on temperature change, capacity retention, and internal resistance during the cyclic use of hBN-coated 18650-type batteries.

This paper aims to investigate the potential use of hBN as a coating material for the 18650-type battery case to effectively dissipate the formed heat by enhancing thermal conductivity.

## 2. Experimental Studies

The polymeric outer surface of the 18650VTC4 model cylindrical battery is peeled and cleaned to ensure proper adhesion of the boron nitride. The characteristics of the battery used in the tests are given in Table 1.

**Table 1.** The characteristics of the battery used in this study.

Brand	Sony/Murata
<b>Chemical Specification</b>	Li-ion
<b>Cathode Chemistry</b>	LiNiMnCoO <sub>2</sub>
<b>Nominal Voltage</b>	3,7 V
<b>Battery Capacity</b>	2100 mAh
<b>Battery Size</b>	18 mm * 65 mm
<b>Maximum Discharge Current</b>	30 A
<b>Cycle Life</b>	500 cycle
<b>Weight</b>	41 g

Then, the battery is sprayed with a thin, uniform coating of Boron nitride spray (Bortek, Boron Technologies, and Mechatronic Inc, >99.99% purity and D50: 120 nm) and left to dry for 24 hours. A comprehensive examination of the physical characteristics of hBN has been provided in the previous research [21]. The thickness of the coating was measured with a digital calliper as 200 µm. The coated battery is then placed in a battery test system (Battterymeter Gw Instek-Gmb3300) and charged and discharged using the constant current (CC) and constant voltage (CV) methods at



different current rates. At the same time, temperature measurements were recorded using a thermal camera (Optris 500) throughout each test. The thermal camera was calibrated before making any measurements by considering the material found on the surface of the battery to ensure optimal accuracy and precision of readings. The ambient temperature was kept constant in the climatic test cabinet. The ambient temperature is between 25-28°C. The applied current densities during testing are varied to investigate the effect of current on battery performance and temperature. The schematic view of the experimental setup is given in Figure 1. The test results are analyzed to determine the effect of the hBN coating on the battery's thermal and electrochemical properties.

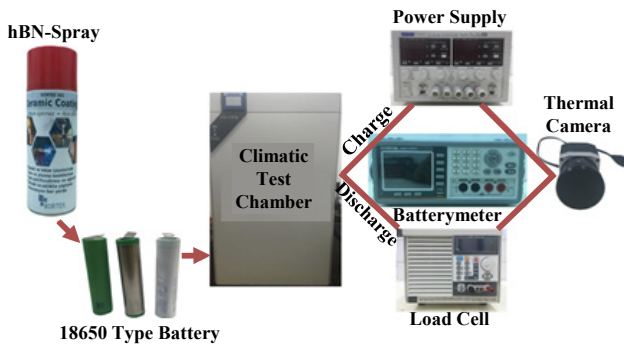


Figure 1. Schematic view of the experimental setup.

### 3. Results and Discussions

Three 18650-type batteries having similar properties are tested with three different configurations. In the first configuration, the battery with a polymer insulator, PI, was not processed as received. In the second configuration, an hBN is sprayed onto the battery surface with a polymer insulator, PI+hBN. Lastly, in the third configuration, after removing the polymer insulator, the hBN is sprayed on the battery, namely hBN, by masking the pole heads to prevent contact problems.

Temperature changes during cyclic were recorded to understand the heat dissipation behavior of noncoated and hBN-coated batteries during charge and discharge, and the results are given in Figure 2. At the beginning of the charge step, all three batteries have similar temperatures of around 25-26°C (Figure 2a). The maximum temperature is observed around the 14<sup>th</sup> and 16<sup>th</sup> minutes when the battery reaches the maximum voltage. After getting the maximum voltage value, the current value decreases over time due to the CC-CV charging method [22]. Therefore, the maximum temperature is not exceeded. Due to the decrease in the current value, the power value given to the battery decreases, so the temperature drops. While the highest temperature was recorded for the hBN coated battery, which was 41.9°C, the battery with only polymer insulator (PI) had the lowest temperature of 34°C and the battery with polymer insulator and hBN coating (PI+hBN) had a slightly higher temperature of

37.4°C.

During the discharge step, the battery with only a polymer insulator (PI) recorded the lowest temperature of 55.7°C at the maximum voltage. The battery with polymer insulator and hBN coating (PI+hBN) recorded a slightly higher temperature of 56.4°C, and the battery with only hBN coating (hBN) recorded the highest temperature of 58.5°C (Figure 2b). These findings align with those reported by Li et al., supporting that the faster increase in temperature can be attributed to the higher degree of thermal conductivity [19]. It is important to note that the temperature measurements were taken using a thermal camera from the entire battery's outer surface rather than an interior thermocouple [13]. The temperature differences among these batteries suggest that the thermal behaviour of the batteries changes with the presence of a polymer case and hBN coating. Therefore, the higher measured temperature values of hBN-coated samples indicate the amount of heat removed from the inside of the battery. Although the hBN coating helps dissipate the battery's heat having a polymer shield, the heat is still trapped between the polymer and the metal case. As the polymer case is completely removed and coated with hBN, it is seen that the heat produced inside the battery can be quickly dissipated on the surface of the battery and transferred to the cooling system. Another important finding is that, after reaching the maximum voltage value, the measured temperature starts to drop with decreasing current.

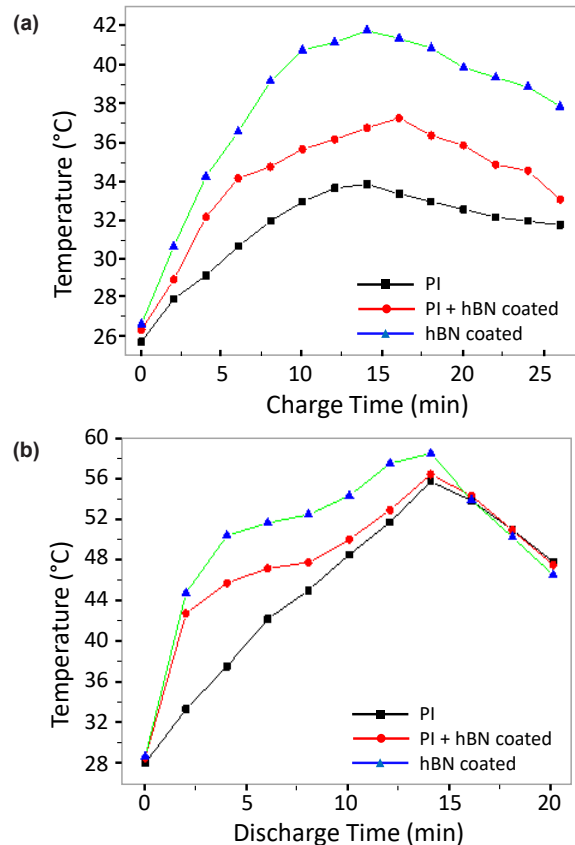


Figure 2. Temperature change with a) charge and b) discharge time.

Notably, this temperature drop is sharper in hBN-coated batteries, indicating that the hBN coating helps with heat dissipation of the battery.

Coatings were tested for uniformity and thickness using a digital caliper measuring each battery's top, middle, and bottom sides without any coating, with a polymer insulator (PI), and with only hBN coating. The results showed that the battery without any coating had a thickness of 18.0 mm, while the battery with PI had a slightly thicker coating with a thickness of 18.1 mm. The battery with only the hBN coating was found to be the thickest of all, measuring 18.2 mm. Therefore, it can be inferred that the thickness of the hBN coating is uniform, measuring approximately 200  $\mu\text{m}$ . During the charge and discharge states, heat is primarily generated at the pole heads, which then progresses to the middle of the battery. Therefore, the temperature gradient on the battery surface is crucial for battery operation. An excessive temperature gradient due to the varying thickness of the coating can cause severe damage to the battery. In this regard, temperature differences between the battery surfaces were determined using thermal imaging analysis to investigate this issue. The results showed a temperature difference of 0.3°C between the pole heads and the center of the battery, which is not potentially dangerous to the battery.

Life-cycle charge-discharge tests at a 10 C rate for 100 cycles were carried out to investigate the effect of heat dissipation on capacity retention, as depicted in Figure 3. In the first cycle, the PI battery has a discharge capacity of 2068 mAh, while the hBN battery has a capacity of 2033 mAh. The difference in initial capacity between the two batteries was attributed to differences in their internal resistance, which may be related to the battery fabrication processes. After 100 cycles, the discharge capacity of the PI battery decreased to 1676 mAh, while the hBN battery decreased to 1726 mAh. Notably, the hBN battery retained 84% of its initial capacity, compared to the polymer-insulated battery, which kept only 81% of its initial discharge capacity. The decreased capacity retention of the battery at higher temperatures is attributed to the worsening Li-ion intercalation properties due to the increased tendency of chemical reactions and material migration

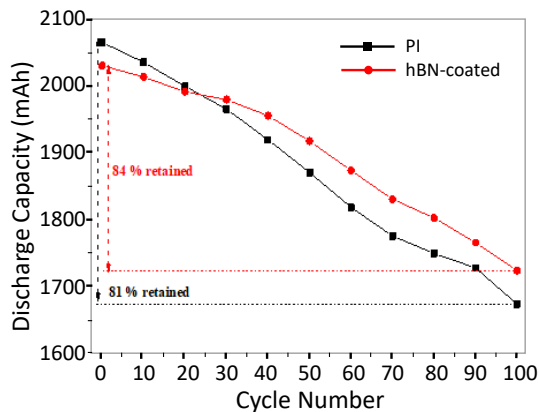


Figure 3. Discharge capacity change with cycle number.

[23]. It is seen that the hBN coating enhanced the capacity retention of the 18650-type battery. The improved capacity retention of the hBN battery can be attributed to the higher thermal conductivity of the hBN coating, which acted as a heat sink, helped dissipate the heat, and consequently maintained the battery performance. On the other hand, the polymer insulation did not provide effective heat dissipation, which could explain the lower capacity retention observed in this configuration.

Figure 4 displays the variation of the internal resistance during the cyclic charge and discharge tests. At the start of the test, the PI battery exhibited an internal resistance of 13 $\Omega$ , while the hBN battery had an internal resistance of 14 $\Omega$ . The difference in the internal resistance of the two batteries confirms the capacity difference observed at the end of the discharge cycle, as shown in Figure 3. During the discharge test, both batteries experienced an increase in internal resistance, which can be attributed to the degradation of active materials due to the liquid electrolyte reactions [24]. After 80 cycles, the internal resistance of both batteries had increased to 17 $\Omega$ , and they were equal. At the end of the 100-cycle test, the internal resistances of the polymer-insulated and insulator-free and hBN-coated batteries were 17.6 $\Omega$  and 17.2 $\Omega$ , respectively. Therefore, the internal resistance of the PI battery increased more rapidly than that of the hBN-coated battery. The lower internal resistance observed in the insulator-free and hBN-coated battery can be attributed to the more efficient heat dissipation, resulting in less thermal degradation of the cathode active material within the battery.

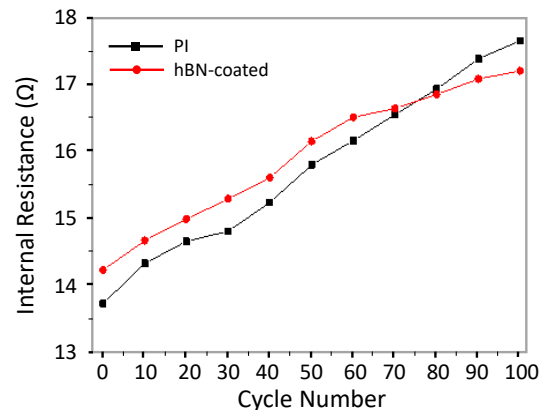


Figure 4. The change in internal resistance with cycle number.

#### 4. Conclusions

18650-type Li-ion batteries were coated with hBN powder to dissipate the generated heat to the outside and to improve the battery's cyclic performance. The galvanostatic charge/discharge tests were conducted at a 10C current rate. During the cyclic test, heat variations were recorded using a thermal camera. Thermal measurements showed that the insulator-free and hBN-coated battery sample had the highest

temperature at its surface, indicating efficient heat dissipation. In addition, galvanostatic test results showed that an hBN-coated sample exhibited a better cycle life. It was also observed that the internal resistance of hBN-coated batteries is lower. These findings suggest that effective heat dissipation is crucial in achieving optimal battery performance and capacity retention. Therefore, using hBN coating can potentially improve the safety and reliability of batteries, especially in high-temperature applications.

## References

- [1] Previati, G., Mastinu, G. & Gobbi, M. (2022) Thermal management of electrified vehicles-a review. *Energies*, 15, 326 <https://doi.org/10.3390/en15041326>.
- [2] Tekin, S. & Türkakar, G. (2023) Experimental investigation of an alternative battery pack thermal management system. *Journal of Energy Storage*, 59, 106485. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106485>.
- [3] Masias, A., Marcicki, J. & Paxton, W.A. (2021) Opportunities and challenges of lithium ion batteries in automotive applications. *ACS Energy Letters*, 6, 621-630. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.0c02584>.
- [4] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. (2015) Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18, 252-264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [5] Lu, Y., Zhang, Y., Zhang, Q., Cheng, F. & Chen, J. (2020) Recent advances in Ni-rich layered oxide particle materials for lithium-ion batteries. *Particuology*, 53, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2020.09.004>.
- [6] Cready, E., Lippert, J., Pihl, J., Weinstock, I., Symons, P. & Jungst, R. G. (2003) Technical and economic feasibility of applying used EV batteries in stationary applications: A study for the DOE energy storage systems program. Sand Report. <https://www.osti.gov/servlets/purl/809607>.
- [7] McKerracher, R. D., Guzman-Gomez, J., Wills, R. G. A., Sharkh, S. M. & Kramer, D. (2021) Advances in prevention of thermal runaway in lithium-ion batteries. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2, 2000059. <https://doi.org/10.1002/aesr.202000059>.
- [8] Liu, Y., Zhu, Y. & Cui, Y. (2019) Challenges and opportunities towards fast-charging battery materials. *Nature Energy*, 4, 540-550. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0405-3>.
- [9] Carroll, J. K., Alzorgan, M., Page, C. & Mayyas, A. R. (2016) Active battery thermal management within electric and plug-in hybrid electric vehicles. *SAE Technical Papers*, 2016-01-2221, 2016. <https://doi.org/10.4271/2016-01-2221>.
- [10] Roe, C., Feng, X., White, G., Li, R., Wang, H., Rui, X., ... & Wu, B. (2022) Immersion cooling for lithium-ion batterie-a review. *Journal of Power Sources*, 525, 231094. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231094>.
- [11] Saw, L. H., Ye, Y. & Tay, A. A. O. (2014) Feasibility study of boron nitride coating on lithium-ion battery casing. *Applied Thermal Engineering*, 73, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.06.061>.
- [12] Weng, Q., Wang, X., Wang, X., Bando, Y. & Golberg, D. (2016) Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: Emerging properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 45, 3989-4012. <https://doi.org/10.1039/c5cs00869g>.
- [13] Zhang, Y., Huang, J., Cao, M., Liu, Z. & Chen, Q. (2021) A novel flexible phase change material with well thermal and mechanical properties for lithium batteries application. *Journal of Energy Storage*, 44, 103433. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103433>.
- [14] Aydın, H., Çelik, S. Ü. & Bozkurt, A. (2017) Electrolyte loaded hexagonal boron nitride/polyacrylonitrile nanofibers for lithium ion battery application. *Solid State Ionics*, 309, 71-76. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.07.004>.
- [15] Acharya, L., Babu, P., Behera, A., Pattnaik, S. P. & Parida, K. (2021) Novel synthesis of boron nitride nanosheets from hexagonal boron nitride by modified aqueous phase bi-thermal exfoliation method. *Materials Today: Proceedings*, 35, 239-242. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.328>.
- [16] Mortazavi, B., Yang, H., Mohebbi, F., Cuniberti, G. & Rabczuk, T. (2017) Graphene or h-BN paraffin composite structures for the thermal management of Li-ion batteries: A multiscale investigation. *Applied Energy*, 202, 323-334. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.175>.
- [17] Li, X., Huang, Q., Deng, J., Zhang, G., Zhong, Z. & He, F. (2020). Evaluation of lithium battery thermal management using sealant made of boron nitride and silicone. *Journal of Power Sources*, 451, 227820. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227820>.
- [18] Wang, Z., Zhang, K., Zhang, B., Tong, Z., Mao, S., Bai, H. & Lu, Y. (2022) Ultrafast battery heat dissipation enabled by highly ordered and interconnected hexagonal boron nitride thermal conductive composites. *Green Energy & Environment*, 7, 1401-1410. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.02.007>.
- [19] Ge, X., Chen, Y., Liu, W., Zhang, G., Li, X., Ge, J. & Li, C., (2022) Liquid cooling system for battery modules with boron nitride based thermal conductivity silicone grease. *RSC Advances*, 12, 4311-4321. <https://doi.org/10.1039/d1ra08929c>.
- [20] Saw, L. H., Poon, H. M., Thiam, H. S., Cai, Z., Chong, W. T., Pambudi, N. A. & King, Y. J. (2018) Novel thermal management system using mist cooling for lithium-ion battery packs. *Applied Energy*, 223, 146-158. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.042>.
- [21] Kar, F., Hacıoğlu, C., Göncü, Y., Söğüt, İ., Şenturk, H., Burukoğlu Dönmez, D., ... & Ay, N., (2021) In vivo assessment of the effect of hexagonal boron nitride nanoparticles on biochemical, histopathological, oxidant and antioxidant status. *Journal of Cluster Science*, 32, 517-529. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01811-w>.
- [22] Aktas, A. (2020). Design and implementation of adaptive battery charging method considering the battery temperature. *IET Circuits, Devices & Systems*, 14, 72-79. <https://doi.org/10.1049/iet-cds.2019.0270>.
- [23] Bodenes, L., Naturel, R., Martinez, H., Dedryvère, R., Menetrier, M., Croguennec, L., ... & Fischer, F., (2013). Lithium secondary batteries working at very high

temperature: Capacity fade and understanding of aging mechanisms. *Journal of Power Sources*, 236, 265-275. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.067>.

- [24] Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. (2016) Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*. 19, 109-123. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009>.



## Exploring the interaction of water with boron surfaces using density functional theory

Esra Eroğlu<sup>1,\*</sup>, Hande Toffoli<sup>2</sup>, Rasiha Nefise Mutlu<sup>3</sup>, Jayaraman Kandasamy<sup>3</sup>, Mehmet Karaca<sup>4</sup>, Iskender Gökalp<sup>3</sup>

<sup>1</sup>TÜBİTAK MAM, Clean Energy Technologies, Gebze, Kocaeli, 41470, Türkiye

<sup>2</sup>Middle East Technical University, Department of Physics, Ankara, 06800, Türkiye

<sup>3</sup>Middle East Technical University, Department of Mechanical Engineering Ankara, 06800, Türkiye

<sup>4</sup>Middle East Technical University, Department of Aerospace Engineering Ankara, 06800, Türkiye

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received April 17, 2023

Accepted May 19, 2023

Available online September 31, 2023

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.1177551

#### Keywords:

Boron

Water adsorption

Density functional theory (DFT)

### ABSTRACT

Boron-based materials have garnered significant interest in recent years as favorable candidates for storing hydrogen in various applications. This study focuses on examining the hydrolysis capabilities of boron surfaces through the analysis of water interaction with different boron surfaces via density functional theory (DFT) calculations. We include several forms of  $\alpha$ -boron (111) (reconstructed (Rc) and unreconstructed forms (URc), defective boron), and a  $B_{28}$  subunit of  $\beta$ -rhombohedral boron. In addition to understanding the behavior of a single water molecule, we also look at the possible clustering effects of multiple water molecules on each surface. According to the findings, the degree of attachment between water molecules and boron surfaces relies heavily on the phase of the boron. The study revealed that defective  $\alpha$ -boron and  $\beta$ -boron ( $B_{28}$ ) exhibit a robust bonding with a single water molecule, as reflected in the high adsorption energies of -1.54 eV and -1.45 eV, respectively. Conversely, Rc  $\alpha$ -boron and  $\beta$ -boron ( $B_{28}$ ) exhibit feeble bonding with two water molecules, evidenced by their low adsorption energies of -0.62 eV and -0.69 eV, respectively. These results indicate that the process of water adsorption on boron surfaces is intricate and can differ based on the particular phase of boron.

### 1. Introduction

In recent years, elemental boron and boron-based compounds have attracted significant attention. Diverse applications have been proposed based on the extraordinary properties of boron (B), such as diamond-like hardness, superconductivity at high pressure, high melting point (2300°K), partially ionic bonding, and thermodynamic stability [1-8]. In addition to its elemental form, boron also appears in a wide variety of compounds and can show different behaviors in different materials [9,10].

Elemental boron has a surprising amount of complexity with many unusual allotropes, 16 in total [11,12]. However, to date, thermodynamic stability has been reported for only four boron allotropes:  $\alpha$ -rhombohedral,  $\beta$ -rhombohedral,  $\gamma$ -boron, and  $T_{192}$ . [13]. There exist numerous configurations of solid boron, some of which include  $\alpha$ - $B_{12}$ ,  $\beta$ - $B_{105}$ ,  $\beta$ - $B_{106}$ , and  $\gamma$ - $B_{28}$  [14,15].

The method of water adsorption on surfaces allows for theoretical description and prediction of these surfaces, as well as testing surface termination and

adsorption energetics [16-21]. Water adsorption on boron surfaces has recently garnered significant interest owing to the unique properties of boron-containing materials and their prospective utility in diverse domains, including catalysis, energy storage, and electronics [22-27]. Comprehending the character of the interplay between boron surfaces and water molecules holds immense significance for advancing these applications [28-30].

The adsorption behavior of water molecules on various surfaces [17,31-36], including boron-based materials [37-39], has been effectively investigated using density functional theory (DFT). The adsorption of single and multiple water molecules on boron surfaces is a topic of great interest in the field of materials science due to its potential applications in various areas, including catalysis and energy storage [37-39]. The boron surface, in particular, is known for its unique electronic and structural properties, which can be altered by the presence of water molecules [37]. By adsorbing single and multiple water molecules on a boron surface, we can gain insight into the interactions between water and boron and how they affect the surface properties. Furthermore, the adsorption of water molecules can

\*Corresponding author: erguesra@gmail.com

also provide a way to enhance the reactivity of the boron surface, making it more useful for catalytic reactions [38]. Studying the adsorption of single and multiple water molecules on a boron surface is essential for developing new materials and advancing our understanding of surface chemistry [37-39]. Omidirad et al. investigated the charge-controlled mechanism of water molecule dissociation on vacancy-defected boron nitride nanosheets (BNNS) [37]. By utilizing DFT, the authors demonstrated that introducing a vacancy in 8x8 BNNS, in both neutral and charged states, leads to increased reactivity and energy of H<sub>2</sub>O adsorption. This is attributed to the electron density increase in the vacancy wall, which facilitates the dissociation of water molecules. These findings shed light on the underlying physics of water dissociation on defected BNNS, and may have potential implications in various fields, including catalysis and energy conversion [37]. Feng et al. have investigated the potential of iron (Fe)-embedded boron nitride nanosheet as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction (ORR) using DFT calculations. The study focuses on evaluating the Fe-embedded BN sheet as an electrocatalyst for ORR, along with the corresponding reaction mechanisms. The results of their DFT calculations reveal the significance of the B-vacancy site of the BN sheet as an anchoring point for Fe atom, ensuring their stability on defective BN sheet surfaces due to the strong hybridization of the Fe atom with the sp<sup>2</sup> dangling bonds of neighboring nitrogen atoms near the monovacancy site (with a high binding energy of 8.87 eV) [38].

Furthermore, the dissociative adsorption of water on boron surfaces is a topic of significant interest in materials science due to its potential applications in various areas, including hydrogen storage and catalysis [20]. The physical and chemical meaning of dissociative water adsorption on boron surfaces can be understood in terms of the electronic configuration of the boron atom. Boron has an incomplete valence shell, which makes it highly reactive and prone to forming covalent bonds with other atoms. When water molecules come into contact with a boron surface, the boron atoms attract the electrons from the oxygen atoms, leading to the dissociation of the water molecule. This process results in the formation of hydroxyl groups (OH) and hydrogen (H) atoms on the surface. These surface species play a crucial role in various catalytic reactions, including hydrogen evolution, CO<sub>2</sub> reduction, and oxygen reduction. Comprehending the significance, both in terms of physics and chemistry of dissociative water adsorption on boron surfaces is, therefore, crucial for designing efficient catalysts and developing new technologies in several fields, including energy conversion, environmental remediation, and electrochemistry [40,41].

Structural defects, intentionally and unintentionally created, can play an important role in determining the chemical properties of surfaces [42]. In general, the presence of vacant sites results in a reduction in

the coordination number of vacancy generator atoms, leading to increased activity compared to other atoms on the surface [38]. These modified structures have the potential to enhance the efficiency of numerous chemical reactions, making them a promising area of exploration. Similarly, doping surfaces with metals such as Na has been an area of interest in recent years due to its potential applications in the field of electronics and energy storage [43,44]. The addition of Na atoms to boron-based surfaces can modify their electronic and chemical properties, leading to enhanced catalytic activity, improved electrical conductivity, and increased surface reactivity [43,45]. These unique properties make Na-doped boron-based surfaces promising candidates for a variety of applications [46,47].

In this work, we present a DFT exploration into the adsorption of single and multiple water molecules on various boron surfaces. As support, we have chosen the most common allotropes of boron, specifically  $\alpha$ -boron and  $\beta$ -rhombohedral boron.  $\alpha$ -boron is made up of B<sub>12</sub> units and is relatively simpler. We, therefore, include reconstructed (Rc) and unreconstructed (URc), and defective forms of its (111) surface in our study. Conversely,  $\beta$ -rhombohedral boron has a complex structure that results in very large simulation cells. We thus restrict our studies to only a representative B<sub>28</sub> subunit of  $\beta$ -rhombohedral boron. After an initial scan of the adsorption properties of one, two, and three H<sub>2</sub>O molecules on the surfaces of these materials, we discuss the findings. The outcomes of our study offer valuable perspectives into the fundamental mechanisms of water adsorption on boron surfaces, which can contribute to the design and development of novel boron-based materials with improved performance in various applications.

## 2. Methods

All density functional theory calculations were implemented within a plane-wave using Vienna ab-initio Simulation Package (VASP) [48]. Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [49] approximation was used for the exchange and correlation. The interaction between nuclei and valence electrons was modeled using the projected augmented wave approximation [50]. A plane-wave basis cutoff energy of 500 eV was applied in all calculations. The geometric optimization was performed via a conjugate-gradient algorithm with energy and force thresholds of 10<sup>-6</sup> eV and 10<sup>-4</sup> eV/Å, respectively. The DFT-D3 correction was utilized to model the interactions of long-range attractive van der Waals (vdW) [51]. The calculations were performed with Brillouin zone sampling with a Monkhorst-Pack [52] grid of 5x5x1 k-points for  $\alpha$ -boron (111) surfaces, and only the  $\Gamma$  point was taken for the isolated B<sub>28</sub> subunit of  $\beta$ -rhombohedral boron. B<sub>28</sub> subunit was optimized in a 20x20x20 cubic simulation cell. The  $\alpha$ -boron (111) surface and the water-adsorbed boron systems are modeled using the unit cell containing 36 boron atoms of hexagonal  $\alpha$ -boron. The vacuum gap of 15Å was selected along the vertical direction to eliminate the

interaction of periodicity. Zero temperature and zero pressure were performed during the calculations. During the course of the calculations, the adsorption energies of H<sub>2</sub>O (or H<sub>2</sub>) molecules on the surfaces were determined by Equation, where  $E_{surface+H_2O}$ ,  $E_{surface}$ , and  $E_{H_2O}$  represent the total energy of the H<sub>2</sub>O molecule adsorbed by the boron system, the boron surface, and an isolated H<sub>2</sub>O molecule, respectively.

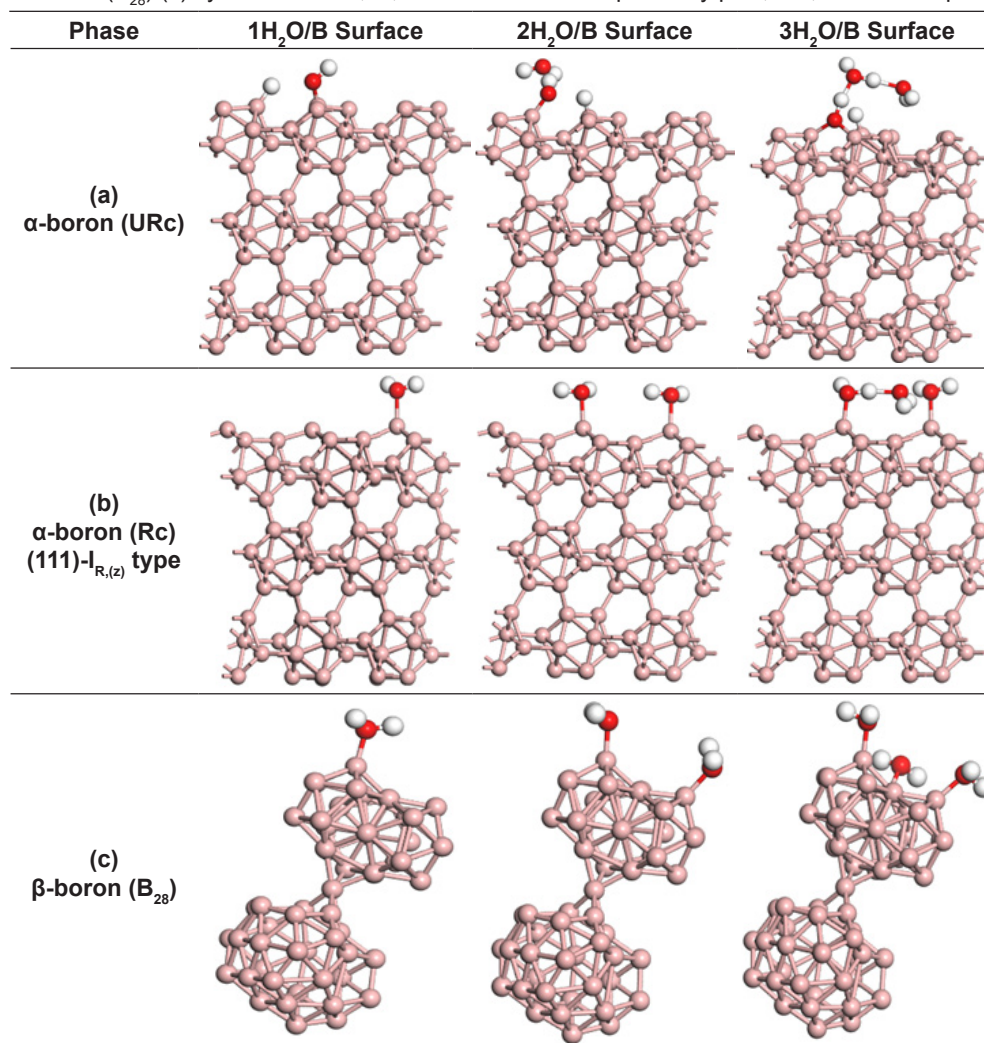
$$E_{ads} = E_{surface+H_2O} - E_{surface} - E_{H_2O} \quad (1)$$

Furthermore, we investigated the adsorption of multiple water (H<sub>2</sub>O) molecules on a surface. To calculate the adsorption energies of the second and third H<sub>2</sub>O molecules, we used a modified equation that takes into account the presence of the previously adsorbed molecules. Specifically, we replace the first and second terms in Eq.1 with the energy of the surface with two or three molecules, respectively, and the energy of the surface with a single molecule. This allows us to calculate the adsorption energy of the additional molecule in relation to the surface with the preceding H<sub>2</sub>O molecules already adsorbed.

### 3. Results and Discussion

Table 1 summarizes the optimized geometries of one, two, and three water molecules adsorbed on the two  $\alpha$ -boron (111) surfaces (URc, and Rc on the top and middle rows, respectively), and the B<sub>28</sub> subunit of  $\beta$ -rhombohedral boron. In our calculations, the construction of a slab model for the URc boron (111) surface involved cleaving from the hexagonal  $\alpha$ -boron's unit cell. This model includes a three-layered  $\alpha$ -boron (111) slab containing 108 boron atoms and B<sub>12</sub> subunits (Table 1). During the optimization process, the lowest layer was held constant, and the other two layers were permitted to move. After a scan of a few initial guesses, the adsorption geometry of a single water molecule was identified. Following this, two more molecules were adsorbed with a geometry optimization between each adsorption (Table 1). The geometry optimization for the single water molecule resulted in the breaking of the O-H bond on the URc  $\alpha$ -boron (111) surface, causing the dissociative adsorption of the water molecule. This phenomenon refers to the breaking of water molecules into their constituent atoms upon contact with a boron surface.

**Table 1.** Optimized geometries of water clusters with one, two, and three H<sub>2</sub>O on  $\alpha$ -boron (111): URc (a), and Rc (b), as well as  $\beta$ -rhombohedral (B<sub>28</sub>) (c) systems. The B, O, and H atoms are depicted by pink, red, and white spheres, in order.



The water adsorption energies were calculated from Eq.1, and the results are listed in Table 2. The adsorption energies were calculated as -0.75 eV, -0.85 eV, and -1.23 eV for one, two, and three water adsorption boron surfaces, respectively. To represent the Rc  $\alpha$ -boron (111) surface, some models from the literature were considered. Amsler et al. studied the surface reconstruction of  $\alpha$ -boron (111) and found several low-energy surfaces in their study [53]. The (111)-I<sub>R,(a)</sub> which is a metallic Rc phase of  $\alpha$ -boron (111), was reported to be the most stable configuration. Zhou et al. [54] showed that the reported (111)-I<sub>R,(z)</sub> type reconstruction surface is lower in energy than the (111)-I<sub>R,(a)</sub> type reconstruction phase of Amsler et al. [53]. In our work, the (111)-I<sub>R,(z)</sub> type surface was used to include different adsorption sites and chemical environments for the water molecule (Table 1). Once again, following geometry optimization, it was seen that the water molecules adsorbed by retaining their molecular form on the (111)-IR,(z) surface. The water adsorption energies were calculated, and the results for (111)-I<sub>R,(z)</sub> types Rc  $\alpha$ -boron are given in Table 2. The adsorption energies were found to be 1.96 eV, -0.62 eV, and -1.12 eV for one, two, and three water molecules adsorbed by (111)-I<sub>R,(z)</sub> types Rc  $\alpha$ -boron systems, respectively. Overall, URc surfaces were found to be more energetically favorable due to their lower adsorption energy.

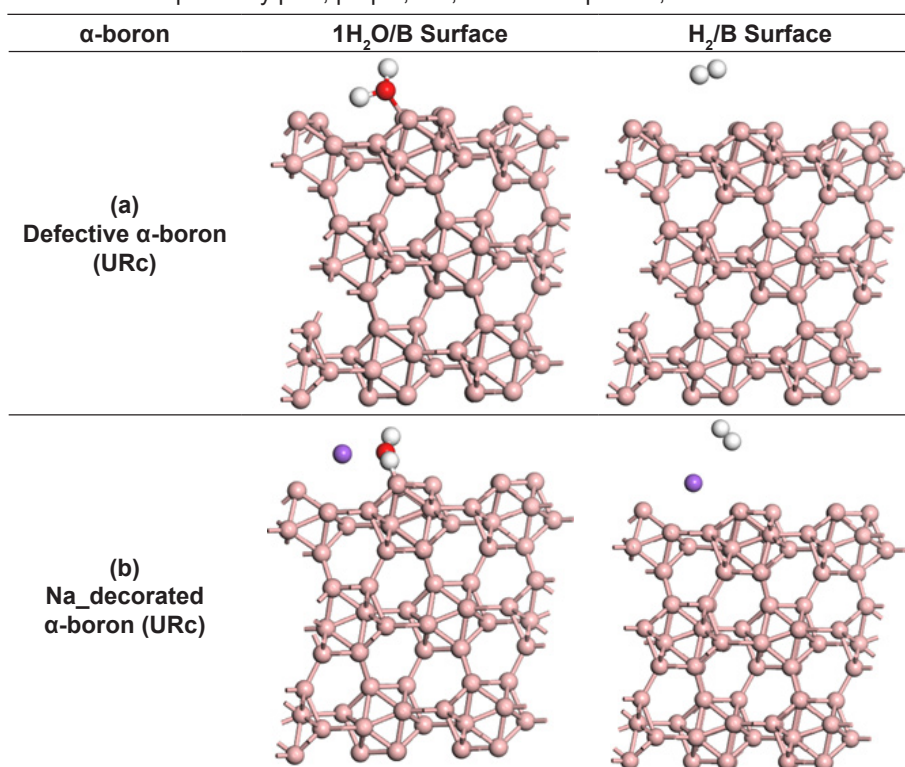
The boron polymorph known as  $\beta$ -rhombohedral, which consists of B<sub>12</sub> and B<sub>28</sub> boron subunits, is then investigated (Table 1). As a first step of our water adsorption calculations two attached B<sub>28</sub> cages, which

**Table 2.** The calculated nH<sub>2</sub>O adsorption energy of boron surfaces.

Boron Phase	E <sub>ads</sub> (eV)		
	1H <sub>2</sub> O	2H <sub>2</sub> O	3H <sub>2</sub> O
$\alpha$ -boron (Rc)	1.96	-0.62	-1.12
$\alpha$ -boron (URc)	-0.75	-0.85	-1.23
$\beta$ -boron (B <sub>28</sub> )	-1.45	-0.69	-0.70
Defective $\alpha$ -boron (URc)	-1.54	-	-
Na_decorated $\alpha$ -boron (URc)	-0.70	-	-

are the building block of  $\beta$ -rhombohedral boron, were explored. One, two, and three water molecules were adsorbed on the top B<sub>28</sub>. The water adsorption process was performed in two different initial optimization conditions for the B<sub>28</sub> phase. As a first attempt, all the boron atoms were allowed to move freely during geometry optimization. To maintain the structural integrity of the subunits, and to prevent them from morphing into an amorphous entity, the bottom B<sub>28</sub> and some lower atoms of the top B<sub>28</sub> unit were fixed while most of the top unit was allowed to move freely. The optimized geometries of one, two, and three water molecules on the B<sub>28</sub> systems are given in Table 1. The calculated adsorption energy results are given in Table 3. Our calculated values are -1.45 eV, -0.69 eV, and -0.70 eV for one, two, and three water molecules adsorbed B<sub>28</sub> systems, respectively. In contrast with  $\alpha$ -boron results, water molecules could remain in a molecular form, and, when two and three water molecules were adsorbed on the system (Table 1). All

**Table 3.** The one H<sub>2</sub>O adsorbed geometries of URc  $\alpha$ -boron (111): one boron defected (a), one Na decorated (b) systems. The B, Na, O, and H atoms are depicted by pink, purple, red, and white spheres, in order.





the results showed that the unreconstructed  $\alpha$ -boron (111) surface is energetically more favorable than other boron surfaces for the water adsorption process, although dissociative water adsorption was observed in some instances.

Furthermore, we explored one defective boron and one Na-doped boron surfaces to form a contrast to the perfect surface that has so far been studied. Table 3 displays adsorption geometries on defective (with one B atom removed) and Na-doped  $\alpha$ -boron (111) surfaces. First, by eliminating one surface boron atom, we created a boron vacancy on the  $\alpha$ -boron (111) surface and place a single water molecule directly on the defect (Table 3). It was seen that water molecules did not break apart and kept their molecular form. Similarly, we decorated the pristine surface with one Na atom (Table 3). In this case, as well, we observed no dissociative adsorption (-0.70 eV), and the Na atom moved away from the surface. Finally, in order to understand the interaction of  $H_2$  with imperfect surfaces, we studied the interaction between one  $H_2$  molecule with the defective and the Na-decorated surface.  $H_2$  adsorption energies were found to be -0.24 eV, and -0.11 eV for defective and Na-decorated boron systems, respectively. The optimized geometries of  $H_2$  adsorbed systems are given in Table. 3.

As a result, the adsorption energies of water molecules on boron phases were investigated in this study to understand the nature of water adsorption on these surfaces. The results indicate that the strength of the bonding between water molecules and boron surfaces is highly dependent on the phase of the boron. Specifically, strong bonding is observed for one water molecule adsorbed on defective  $\alpha$ -boron and  $\beta$ -boron ( $B_{28}$ ), with adsorption energies of -1.54 eV and -1.45 eV, respectively. In contrast, weak bonding is observed for two water molecules adsorbed on  $Rc$   $\alpha$ -boron and  $\beta$ -boron ( $B_{28}$ ), with adsorption energies of -0.62 eV and -0.69 eV, respectively. These findings suggest that the nature of water adsorption on boron surfaces is complex and can vary depending on the specific phase of boron. Further investigation is necessary to fully understand the mechanisms driving these differences and to optimize the use of boron surfaces in various applications, such as catalysis and energy storage.

#### 4. Conclusions

In conclusion, our study using first-principle calculations has ensured significant perspectives into adsorption behavior of water molecules on different boron surfaces. We have shown that the surface morphology of boron plays a crucial role in defining the water adsorption energy and configuration. Our results suggest that the adsorption energy of water on boron surfaces is dependent on the surface orientation, and the  $URc$   $\alpha$ -boron (111) surface of boron shows the highest affinity for water adsorption. Our findings also indicate that the water molecule tends to form hydrogen bonds with boron atoms on the surface,

leading to the formation of water-boron complexes. Furthermore, we have observed that the electronic properties of the boron surfaces significantly affect the adsorption behavior of water molecules. The presence of defects and impurities on the surface can cause modifications to the electronic structure of the surface, resulting in altered water adsorption properties. Overall, our study provides a theoretical understanding of the water adsorption behavior on boron surfaces, which could have important implications for various applications such as water purification, energy storage, and catalysis. Our results could also inspire further experimental studies aimed at exploring the water adsorption properties of different boron-based materials.

#### Acknowledgement

This work was funded by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK), Grants No:118C291 and 118C287.

#### References

- [1] Eremets, M. I., Struzhkin, V. V., Mao, H. K., & Hemley, R. J. (2001). Superconductivity in boron. *Science*, 293(5528), 272-274. <https://doi.org/10.1126/science.1062286>.
- [2] Albert, B., & Hillebrecht, H. (2009). Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(46), 8640-8668. <https://doi.org/10.1002/anie.200903246>.
- [3] Fujimori, M., Nakata, T., Nakayama, T., Nishibori, E., Kimura, K., Takata, M., & Sakata, M. (1999). Peculiar covalent bonds in  $\alpha$ -rhombohedral boron. *Physical Review Letters*, 82(22), 4452. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4452>.
- [4] Oganov, A. R., Chen, J., Gatti, C., Ma, Y., Ma, Y., Glass, C. W., Liu, Z., Yu, T., Kurakevych, O. O., & Solozhenko, V. L. (2009). Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature*, 457, 863-867. <https://doi.org/10.1038/nature07736>.
- [5] Er, S., de Wijs, G. A., & Brocks, G. (2009). DFT study of planar boron sheets: A new template for hydrogen storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(43), 18962-18967. <https://doi.org/10.1021/jp9077079>.
- [6] He, J., Wu, E., Wang, H., Liu, R., & Tian, Y. (2005). Ionicities of boron-boron bonds in B 12 icosahedra. *Physical Review Letters*, 94(1), 015504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.015504>.
- [7] Talley, C. P., Line Jr, L. E., & Overman Jr, Q. D. (1960). Preparation and properties of massive amorphous elemental boron. In *Boron Synthesis, Structure, and Properties: Proceedings of the Conference on Boron* (pp. 94-104). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6572-1\\_13](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6572-1_13).
- [8] Uno, R., & Kimura, K. (2021). Physical and chemical properties of boron solids. In I. Matsuda, & K. Wu (Eds.), *2D Boron: Boraphene, Borophene, Boronene* (pp. 121-158). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-49999-0\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-49999-0_6).
- [9] Shen, Y., Xu, C., Huang, M., Wang, H., & Cheng, L. (2016).

- Research advances of boron clusters, borane and metal-doped boron compounds. *Progress in Chemistry*, 28(11), 1601. <https://doi.org/10.7536/PC160533>.
- [10] Hossain, M. K., Roy, D., & Ahmed, F. (2021). Boron nanocluster as a heavy metal adsorbent in aqueous environment: A DFT Study. *Journal of Molecular Structure*, 1237, 130302. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130302>.
- [11] White, M. A., Cerqueira, A. B., Whitman, C. A., Johnson, M. B., & Ogitsu, T. (2015). Determination of phase stability of elemental boron. *Angewandte Chemie*, 127(12), 3697-3700. <https://doi.org/10.1002/ange.201409169>.
- [12] Demirskyi, D., Badica, P., Kuncser, A., & Vasyukiv, O. (2022). Fracture peculiarities and high-temperature strength of bulk polycrystalline boron. *Materialia*, 21, 101346. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101346>.
- [13] Ogitsu, T., Schwegler, E., & Galli, G. (2013).  $\beta$ -Rhombohedral boron: At the crossroads of the chemistry of boron and the physics of frustration. *Chemical Reviews*, 113(5), 3425-3449. <https://doi.org/10.1021/cr300356t>.
- [14] Fan, C., Li, J., & Wang, L. (2014). Phase transitions, mechanical properties and electronic structures of novel boron phases under high-pressure: A first-principles study. *Scientific Reports*, 4(1), 1-11. <https://doi.org/10.1038/srep06786>.
- [15] An, Q., Reddy, K. M., Xie, K. Y., Hemker, K. J., & Goddard III, W. A. (2016). New ground-state crystal structure of elemental boron. *Physical Review Letters*, 117(8), 085501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.085501>.
- [16] Marry, V., Rotenberg, B., & Turq, P. (2008). Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(32), 4802-4813. <https://doi.org/10.1039/B807288D>.
- [17] Meng, S., Wang, E. G., & Gao, S. (2004). Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies. *Physical Review B*, 69(19), 195404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195404>.
- [18] Vassilev, P., van Santen, R. A., & Koper, M. T. (2005). Ab initio studies of a water layer at transition metal surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 122(5), 054701. <https://doi.org/10.1063/1.1834489>.
- [19] Yue, M., Lambert, H., Pahon, E., Roche, R., Jemei, S., & Hissel, D. (2021). Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146, 111180. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111180>.
- [20] Latorre, C. A., Ewen, J. P., Dini, D., & Righi, M. C. (2021). Ab initio insights into the interaction mechanisms between boron, nitrogen and oxygen doped diamond surfaces and water molecules. *Carbon*, 171, 575-584. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.044>.
- [21] Maier, S., & Salmeron, M. (2015). How does water wet a surface?. *Accounts of Chemical Research*, 48(10), 2783-2790. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00214>.
- [22] Sharma, S., Agarwal, S., & Jain, A. (2021). Significance of hydrogen as economic and environmentally friendly fuel. *Energies*, 14(21), 7389. <https://doi.org/10.3390/en14217389>.
- [23] Dawood, F., Anda, M., & Shafiqullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847-3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- [24] Vishnevetsky, I., Epstein, M., Abu-Hamed, T., & Karni, J. (2008). Boron hydrolysis at moderate temperatures: first step to solar fuel cycle for transportation. *Journal of Solar Energy Engineering*, 130(1), 014506. <https://doi.org/10.1115/1.2807215>.
- [25] Li, P., Yu, L., Matthews, M. A., Saidi, W. A., & Johnson, J. K. (2013). Deliquescence of NaBH<sub>4</sub> from Density Functional Theory and Experiments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(38), 13849-13861. <https://doi.org/10.1021/ie401742u>.
- [26] Vasudevan, S., & Lakshmi, J. (2012). Electrochemical removal of boron from water: Adsorption and thermodynamic studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(4), 1017-1026. <https://doi.org/10.1002/cjce.20585>.
- [27] Beheshtian, J., Behzadi, H., Esrafil, M. D., Shirvani, B. B., & Hadipour, N. L. (2010). A computational study of water adsorption on boron nitride nanotube. *Structural Chemistry*, 21, 903-908. <https://doi.org/10.1007/s11224-010-9605-y>.
- [28] Rimola, A., & Sodupe, M. (2013). Physisorption vs. chemisorption of probe molecules on boron nitride nanomaterials: The effect of surface curvature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(31), 13190-13198. <https://doi.org/10.1039/C3CP51728D>.
- [29] Ding, Y., Iannuzzi, M., & Hutter, J. (2011). Investigation of boron nitride nanomesh interacting with water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(28), 13685-13692. <https://doi.org/10.1021/jp110235y>.
- [30] Won, C. Y., & Aluru, N. R. (2008). Structure and dynamics of water confined in a boron nitride nanotube. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(6), 1812-1818. <https://doi.org/10.1021/jp076747u>.
- [31] Peng, C., Min, F., Liu, L., & Chen, J. (2016). A periodic DFT study of adsorption of water on sodium-montmorillonite (001) basal and (010) edge surface. *Applied Surface Science*, 387, 308-316. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.079>.
- [32] Ranea, V. A., Schneider, W. F., & Carmichael, I. (2008). DFT characterization of coverage dependent molecular water adsorption modes on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 0 0 1). *Surface Science*, 602(1), 268-275. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.10.029>.
- [33] Yu, X., Zhang, X., Wang, S., & Feng, G. (2015). A computational study on water adsorption on Cu<sub>2</sub>O (1 1 1) surfaces: The effects of coverage and oxygen defect. *Applied Surface Science*, 343, 33-40. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.065>.
- [34] Chen, X., Chen, S., & Wang, J. (2016). Screening of catalytic oxygen reduction reaction activity of metal-doped graphene by density functional theory. *Applied*

- Surface Science*, 379, 291-295. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.076>.
- [35] Ogasawara, H., Brena, B., Nordlund, D., Nyberg, M., Pelmenschikov, A., Pettersson, L. G. M., & Nilsson, A. (2002). Structure and bonding of water on Pt (111). *Physical Review Letters*, 89(27), 276102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.276102>.
- [36] Ren, J., & Meng, S. (2008). First-principles study of water on copper and noble metal (110) surfaces. *Physical Review B*, 77(5), 054110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.054110>.
- [37] Omidirad, R., & Azizi, K. (2019). DFT study of charge-controlled mechanism of water molecule dissociation on vacancy defected boron nitride nanosheets. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 93, 107448. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2019.107448>.
- [38] Feng, L. Y., Liu, Y. J., & Zhao, J. X. (2015). Iron-embedded boron nitride nanosheet as a promising electrocatalyst for the oxygen reduction reaction (ORR): A density functional theory (DFT) study. *Journal of Power Sources*, 287, 431-438. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.094>.
- [39] Yadav, V. K., Mir, S. H., & Singh, J. K. (2019). Density functional theory study of aspirin adsorption on BCN sheets and their hydrogen evolution reaction activity: A comparative study with graphene and hexagonal boron nitride. *ChemPhysChem*, 20(5), 687-694. <https://doi.org/10.1002/cphc.201801173>.
- [40] Al-Hamdani, Y. S., Michaelides, A., & von Lilienfeld, O. A. (2017). Exploring dissociative water adsorption on isoelectronically BN doped graphene using alchemical derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 147(16), 164113. <https://doi.org/10.1063/1.4986314>.
- [41] Jabraoui, H., Charpentier, T., Gin, S., Delaye, J. M., & Pollet, R. (2021). Atomic insights into the events governing the borosilicate glass-water interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(14), 7919-7931. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00388>.
- [42] Özdoğan, K., & Berber, S. (2009). Optimizing the hydrogen storage in boron nitride nanotubes by defect engineering. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(12), 5213-5217. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.084>.
- [43] Khossossi, N., Benhouria, Y., Naqvi, S. R., Panda, P. K., Essaoudi, I., Ainane, A., & Ahuja, R. (2020). Hydrogen storage characteristics of Li and Na decorated 2D boron phosphide. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(9), 4538-4546. <https://doi.org/10.1039/D0SE00709A>.
- [44] Kumar, M. R., & Singh, S. (2022). Na Adsorption on Para Boron-Doped AGNR for Sodium-Ion Batteries (SIBs): A First Principles Analysis. *Journal of Electronic Materials*, 51(5), 2095-2106. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09475-0>.
- [45] Nasrollahpour, M., Vafaei, M., Hosseini, M. R., & Iravani, H. (2018). Ab initio study of sodium diffusion and adsorption on boron-doped graphyne as promising anode material in sodium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(47), 29889-29895. <https://doi.org/10.1039/C8CP04088E>.
- [46] Habibi, P., Vlugt, T. J., Dey, P., & Moutos, O. A. (2021). Reversible hydrogen storage in metal-decorated honeycomb borophene oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(36), 43233-43240. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09865>.
- [47] Zhang, Y., & Cheng, X. (2019). Hydrogen adsorption property of Na-decorated boron monolayer: A first principles investigation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 107, 170-176. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.11.041>.
- [48] Hafner, J. (2008) Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of Computational Chemistry*, 29, 2044-2078. <https://doi.org/10.1002/jcc.21057>.
- [49] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [50] Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [51] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [52] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [53] Amsler, M., Botti, S., Marques, M. A., & Goedecker, S. (2013). Conducting boron sheets formed by the reconstruction of the  $\alpha$ -boron (111) surface. *Physical Review Letters*, 111(13), 136101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.136101>.
- [54] Zhou, X. F., Oganov, A. R., Shao, X., Zhu, Q., & Wang, H. T. (2014). Unexpected reconstruction of the  $\alpha$ -boron (111) surface. *Physical Review Letters*, 113(17), 176101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.176101>.



## Küresel grafitli dökme demirin darbe dayanımı üzerinde borlama işleminin etkisi

Yağmur Laleci<sup>1,\*</sup>, Uğur Kuruoğlu<sup>1</sup>, Ferhat Gül<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Akdaş Döküm San. Tic. A.Ş. Ankara, 06909, Türkiye

<sup>2</sup>Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06500, Türkiye

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale Geçmişi:

İlk gönderi 31 Ocak 2023

Kabul 27 Haziran 2023

Online 30 Eylül 2023

#### Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1245438

#### Anahtar kelimeler:

Borlama

Darbe dayanımı

Küresel grafitli dökme demir

### ÖZET

Bu çalışmada, borlanmış GGG-50 küresel grafitli dökme demirin borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişen kırılma tokluğu incelenmiştir. Borlama işlemi Ekabor 2, ticari borlama tozu, kullanılarak 850°C, 900°C ve 950°C sıcaklıklarında ve 2, 4 ve 6 saat sürelerinde katı borlama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Optik ve tarama elektron mikroskop incelemeleri sonucunda borlama süresinin ve sıcaklığının artırılmasının bor (B) tabaka kalınlığını arttırdığını gözlemlenmiştir. Tabaka kalınlığındaki artış 38,7 µm değerinden 128 µm değerine yükselmiştir. Yapılan mikro sertlik testlerinin sonuçlarına göre FeB fazının yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Uzun borlama sıcaklığı ve süresine sahip olan numunede, sertlik değerinin de arttığı ancak darbe deney sonuçlarında tokluk değerinde yaklaşık %30'luk bir düşüş olduğu görülmüştür. Bu deney sonuçlarına bakıldığında; borlama işlemi ile küresel grafitli dökme demir malzemenin yüzey özellikleri geliştirilmiş, darbe dayanımında meydana gelmesi muhtemel düşme ise, servis koşullarında kritik öneme sahip olmamaktadır.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received January 31, 2023

Accepted December 27, 2023

Available online September 30, 2023

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.12454438

#### Keywords:

Boronizing

Impact resistance

Spheroidal graphite cast iron

### ABSTRACT

In this study, fracture toughness of boronized GGG-50 spheroidal graphite cast iron was investigated. Boriding process was carried out using Ekabor 2, commercial boronizing powder, at temperatures of 850°C, 900°C, and 950°C and for 2, 4, and 6 hours by solid boriding method. As a result of optical and scanning electron microscope examinations, it was observed that increasing boronization time and temperature increased the boron layer thickness. The layer thickness increased from 38.7 µm to 128 µm. According to the microhardness test results, the density of the FeB phase and the hardness value of the sample were increased, which had a long boriding temperature and time, but there was a 30% decrease in the toughness value in the impact test results. Considering the results of this experiment; the surface properties of spheroidal graphite cast iron material are improved by boriding and the possible decrease in the impact strength is not critical under service conditions.

### 1. Giriş (Introduction)

Günümüzde sanayi üretiminin büyük bir bölümünü, demir esaslı malzemeler ve özellikle çelik malzemeler oluşturmaktadır. Ancak son yıllarda küresel dökme demirlerin mekanik özelliklerinin çelik malzemelerle yarışır hale gelmesi, kolay üretilebilir ve daha ucuz olması tercih edilebilirliğini arttırmaktadır. Döküm endüstrisinde sfero döküm olarak da anılan, küresel grafitli dökme demir (KGDD), demirdeki çözünürlüğünden daha yüksek miktarda karbon (C) içeren (%2-5 karbon) demir esaslı bir döküm alaşımıdır. Küresel grafitli dökme demirde, demir (Fe) matrisi içinde dağılmış saf karbon veya grafit bulunmaktadır [1]. Ana matris, karbonun ayrışma miktarına bağlı

olarak ferritik, ferritik-perlitik veya perlitik olabilir [2]. Küresel grafitli dökme demirlerde (sfero), grafitlerin şekli küresel veya yuvarlaktır. Grafitlerin küresel şekilde olması mekanik özellikler açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. Yüksek mukavemet ve tokluğa sahip olan küresel grafitli dökme demirler; yüksek miktarda C ve silisyum (Si) içermektedirler [1]. Küresel grafitli dökme demirin dökümde son derece yüksek akıcılık ve dökülebilirlik, titreşim sönmüleme ve korozyon direnci gibi bazı özellikleri, çeliklere ve diğer dökme demir türlerine kıyasla gelişmiştir [2]. Bu sebeplerden dolayı küresel grafitli dökme demirlerin kullanım alanı genişlemektedir [1]. Sfero malzemelerin özellikleri, matriste bulunan ferrit ve perlit fazlarının miktarlarına bağlıdır. Yapıda bulunan ferrit, yuvarlak grafit kürelerini

\*Corresponding author: ylalerci@akdas.com.tr

çevreleyen beyaz faz iken, perlit koyu renkte görünen bileşendir. Ferrit, yumuşak ve düşük mukavemetli bir fazdır, bu nedenle ferrit hacmi arttıkça, demirin mukavemeti azalmaktadır. Sfero dökme demirlerin üretiminde grafit kürelerinin sayısı ve şekli önemlidir. Bu parametreler sırasıyla küre sayısı ve küreleşme oranı olarak tanımlanır. Küre sayısı ( $\text{mm}^2$  başına grafit sayısı), gözenekliliği ve karbürlerin varlığını en aza indirmek için yeterince yüksek olmalıdır. Küreleşme oranı (% grafit küresi), özellikle malzemenin yüksek akma dayanımı, maksimum çekme dayanımı (UTS) ve uzama (%EL) seviyeleri gibi özellikleri elde etmek için yeterli olmalıdır [1]. Mikroyapıda bulunan grafitin varlığı, aktif kesit alanını küçülttüğü ve çentik etkisine neden olduğu için dökme demirin mukavemetini azaltmaktadır [2].

Makine ve ekipmanların kullanımı esnasında, mekanik aksamlarında meydana gelen korozyon ve aşınma ekonomik olarak ciddi kayıplara sebep olmaktadır. Bu kaybın azaltılması amacıyla malzemelerin yüzey özellikleri iyileştirilmelidir. Yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla uygulanan yöntemlerden birisi de borlama işlemidir [3,4]. Borlama, yüksek sıcaklıklarda ana metalin yüzeyine bor atomlarının difüzyonu ile malzeme yüzeyindeki bor miktarının zenginleştirilerek borür tabakasının oluşturulduğu termokimyasal bir yüzey sertleştirme işlemidir. Diğer termokimyasal yüzey işlemlerinde olduğu gibi, borlama işlemi de tüm ortamlarda çeşitli proses ve tekniklerle birlikte uygulanabilir. Bu ortamlara örnek olarak; toz veya macun kullanılan katı bir ortam [5,6], elektrolizli veya elektrolizsiz erimiş tuzların sıvı ortamı [7,8] veya gaz halindeki bir ortam [9,10] verilebilir.

Borlama işlemi, fiziksel ve kimyasal özellikler açısından karbürizasyon ve nitrasyon gibi yüzey sertliğini arttırmak için uygulanan yöntemler ile benzerlik göstermektedir. Tüm demirli malzemelere, nikel alaşımlarına, titanyum alaşımlarına ve sinterlenmiş karbürlere başarıyla uygulanmaktadır [3,11]. Literatürde bilindiği üzere borlanmış çelikler ve dökme demirler, artan yüzey sertliği ve aşınma direncine sahip olmaktadır [12]. Endüstride borlama işlemi genellikle demir esaslı alaşımlara uygulanmaktadır [13]. Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması, 800-1000°C sıcaklıklarında 1 ila 8 saat arasında değişen sürelerde yapılan ısıl işlemdir [2]. Bor atomları küçük boyutta oldukları için demir alaşımının içine çok kolay difüze olup [1], malzeme yüzeyinde  $\text{Fe}_2\text{B}+\text{FeB}$  fazları oluştururlar ve oluşan bu bileşikler oksit değil, seramik borürlerdir [2]. Borlama işlemi sonrasında Vickers sertlik değeri (HV) 2000'e kadar çıkabilen ve kalınlığı 40-270  $\mu\text{m}$  olan bir borür tabakası elde edilmektedir [1]. Arayer atomu olarak çözünen bor atomları işlem sıcaklığı, işlem yapılacak olan malzemelerin kimyasal bileşimi, ortamın bor potansiyeli ve borlama işleminin zamanına göre işlem sonucunda tek fazlı  $\text{FeB}$  veya iki fazlı ( $\text{Fe}_2\text{B}+\text{FeB}$ ) tabakası oluşmaktadır [1]. Borlama işlemi difüzyon kontrollü olup, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve işlem sonucu sütun şeklinde demir borürler oluşmakta ve  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$  veya  $\text{FeB}$

matriks arayüzeyinde testere dişi yapısına benzer bir yapı gözlenmektedir [1,2,13]. Bu bor tabakası ile ana malzeme arasında oluşan dişlenme derecesi, alaşım elementlerinin konsantrasyonuna, işlem sıcaklığına ve süresine bağlıdır. Çelik ve dökme demirlerdeki dişlenme derecesi, büyük çoğunlukla alaşım elementlerinin oranına bağlıdır; alaşım elementlerinin oranının artmasının anlamı, dişlenme derecesinin bir o kadar azalacağı anlamına gelmektedir. Borid tabakaları diş şekillerinden kaynaklı olarak ana metale daha iyi birleşir. Borlanmış tabakanın kırılabilirliği, bor tabakasının kalınlığının artması ile artar [2]. Yüzeyleri borlanmış olan küresel grafitli dökme demirler, diğer yüzey sertleştirme işlemleriyle karşılaştırıldığında, borür katmanının çok sert olması ve sürtünme katsayısının düşüklüğü sebebiyle daha yüksek aşınma direncine sahiptir [13]. Borlama sonrasında ek bir ısıl işleme gerek duyulmaması borlama işleminin bir diğer üstün özelliğidir. Aşınma ve korozyona karşı dayanımları ve yukarıda sayılan diğer özellikleri sayesinde yüzeyi borlanan küresel grafitli dökme demirler; eksantrik milleri, kasnaklar, makine kızakları, tanklar, silahlar ve tarım makinelerinde kullanılabilir [2].

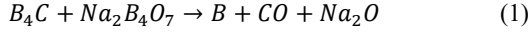
Borür tabakasının oluşturulması malzemelere birçok avantaj sağlamaktadır. Bunlardan bazıları; borür tabakasının sertliğinin 550-600°C gibi yüksek sıcaklıklara kadar korunması, borlanmış yüzeylerin 850°C gibi yüksek sıcaklıklarda orta seviyede oksidasyon direncine ve yüksek metal korozyon direncine sahip olması, borlama işlemi uygulanan malzemenin özellikle sertleşebilen çelik grupları ile kıyaslanabilecek yüzey özelliklerine sahip olabilmesi olarak sıralanabilmektedir [13].

Bu özelliklerinin yanı sıra borlama işleminin dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar; diğer termokimyasal yüzey işlemlerine göre işlem süresinin uzun olması, işçiliğin daha fazla olması ve dolayısı ile maliyetinin yüksek olmasıdır. Bu sebeple yüksek sertlik, aşınma direnci ve korozyon direncinin arandığı durumlarda tercih edilmektedir [13]. Ayrıca bileşik tabakanın, özellikle  $\text{FeB}$  fazının kırılabilirliği da bir diğer dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır [14].

Birçok farklı şekilde gerçekleştirilebilen borlama işlemi temelde kutu (katı) borlama, pasta borlama, sıvı borlama ve gaz borlama metodlarının içerisinde olduğu termokimyasal yöntemler ve fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma sprey kaplama metodlarının dâhil olduğu termokimyasal olmayan yöntemler olarak sınıflandırılmaktadır. Termokimyasal yöntemler daha fazla tercih edilmekte ve kendi içerisinde dört ana gruba ayrılmakta olup, bunlardan yaygın olan kutu borlama işlemidir [13].

Kutu (katı) borlama kolayca gerçekleştirilebilmesi, daha güvenli olması, faz bileşimindeki değişimin çok az olması, ekipman ihtiyacının fazla olmaması, düzgün yüzey elde edilmesi gibi sebeplerden dolayı en çok tercih edilen tekniktir. İşlem, kaplanacak olan malzemenin 3-5 mm kalınlıktaki toz ile çevrelemesi

suretiyle gerçekleştirilir. Birbirinden farklı borlama bileşenleri kullanılabilir. Bu bileşenler; katı bor sağlayıcılar, akışkanlık sağlayıcılar ve aktivatörlerdir [13]. Genellikle, bor karbür ( $B_4C$ ), ferrobör ( $Fe-B$ ) ve amorf bor ( $B$ ) bor sağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Bunlar dışında örneğin Ekabor tozu gibi bazı ticari bor yapıcılar da kullanılabilir. Boraks içeren katı bor bileşenlerinde serbest bor Eş. 1'de gösterilmiştir [15].



İşlem sırasında borlama maddesi ısıya dayanıklı bir potaya yerleştirilmekte ve numuneler bu toz içinde paketlenmektedir [3]. Bor atomlarının malzeme yüzeyine daha iyi difüzyonunu sağlamak için malzeme ve borlama maddesi arasında geniş bir temas yüzeyi arzu edilmektedir. Bu nedenle tozun tane boyutu borür tabakasının oluşumunda önemli bir faktördür [10]. Borlama işleminin sonucunda alt malzemenin yüzeyinde farklı borür tabakaları oluşabilir.

$Fe-B$  ikili faz diyagramı incelendiğinde; borun  $\alpha-Fe$  ve  $\gamma-Fe$  fazları içerisinde %0,5 B oranında çözüldüğü saptanmıştır. Fakat  $\delta-Fe$  fazı içerisinde çözünürlüğü tam olarak bilinmemektedir.  $1407^\circ C$  sıcaklıkta  $Fe_2B$  fazı,  $1590^\circ C$  sıcaklıkta ise  $FeB$  fazı oluşmaktadır [16]. Borlama işleminin büyüme mekanizması üç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada, yüksek sıcaklık etkisiyle borlama ortamı ile malzeme yüzeyi arasında reaksiyonlar başlamakta [14] ve demir yüzeyine bor atomları yayılmaktadır. Yayılma işlemiyle tek fazlı  $Fe_2B$  veya ferrobör (iki fazlı  $Fe_2B+FeB$ ) tabakası oluşur.  $FeB$  fazı borca zengin olduğundan  $Fe_2B$  fazına göre daha kırılmalı bir yapıya sahiptir. Bu sebeple,  $Fe_2B$  fazının oluşması  $FeB$  fazının oluşmasından daha fazla istenmektedir.  $Fe_2B$  kristalleri metal malzemenin yüzeyinde şekillenen ilk üründür.  $FeB$  ve  $Fe_2B$  fazlarının ısıl genişleme katsayıları birbirinden farklı olduğu için ( $FeB$  fazının ısıl genişleme katsayısı daha büyüktür) malzeme yüzeyinde çatlama görülebilmektedir. Çatlama olmasını engellemek için  $FeB$  fazı kontrol altında tutulmalıdır [15]. İkinci aşamada ise, oluşan  $Fe_2B$  kristalleri biçimlenerek metal malzemenin iç kısmına doğru yönelmektedir. Üçüncü ve son aşamada, matrisine yakın bölgelerde  $Fe_2B$  oluşurken dış yüzeye yakın bölgelerde  $FeB$  meydana gelmektedir. Oluşan  $FeB$  fazı  $Fe_2B$  fazından daha kısa sürede büyüdüğü için,  $FeB$  fazının dokusu  $Fe_2B$  fazı kadar güçlü değildir [14]. Oluşan ilk borür çekirdeği matrisin içinde büyür. Bor atomları [001] kafes yapısı doğrultusunda çok hızlı bir şekilde yayılım gösterdikleri için  $Fe_2B$  ve  $FeB$  kristalleri bu kafes yapısı yönünde ilerler. Borür taneleri diğer kafes yapılarında daha yavaş büyüdüklerinden dolayı kolonsal yapı oluşturmaktadır [14].

Borlama süresinin ve sıcaklığının artması ile oluşan bor tabakasının kalınlığı da artmaktadır [15,17]. Borlama işleminin sıcaklığını sınırlayan etken  $Fe-B$  denge diyagramından da bilindiği gibi ötektik sıcaklık değeridir. Borlama işlem sıcaklığının ötektik sıcaklık değerinin altında olması gerekmektedir. İşlemin

bu sıcaklık değerinin üzerinde gerçekleştirilmesi durumunda, malzemede bölgesel ergimeler meydana gelebilmektedir [17].  $FeB$  faz tabakasının kalınlığının artması ile borür tabakasının kırılma tokluğu azalmaktadır.

$FeB$  faz tabakasının büyüme mekanizması incelendiğinde; borlanmış küresel grafitli dökme demirler, dört aşamada incelenebilmektedir. İlk aşamada oluşan tabaka borlanmış çelik alt tabakadan farklı olarak borür tabakasının altında silisyum ve karbon bakımından zengindir [17]. Karbon ve silisyum, boridlerde çözünmediği için ara bölgeye doğru itilmektedirler. İkinci aşamada ise karbon atomları ise silisyum atomlarından daha da aşağılara itilerek karbür oluşumuna yardımcı olmaktadır. Silisyum atomları ise, karbür veya borür oluşturmadıkları için testere dişlerine yakın bölgelerde birikmektedir [18]. Üçüncü aşamaya geçildiğinde borlanmış tabakanın büyümesi, yüzeye yakın bölgede borla zenginleştirilmiş  $\alpha$ -fazı ile başlamakta ve daha sonra  $(Fe,Cr)_2B$  bileşiği oluşmaktadır. İşlem süresinin daha uzun olması durumunda ise,  $(Fe,Cr)B$  bileşiğinin oluşup büyüdüğü görülmüştür. Borlama sırasında, karbon atomlarının yüzeyden matris içerisine doğru difüze olduğu ve bileşik bölgelerin altında ekstra karbürler oluşturduğu tespit edilmiştir [18,19]. Bu durum oda sıcaklığında soğutulmuş numuneden alınan görüntülerde görülebilmektedir.

Borlama süresinin ve sıcaklığının artırılmasıyla birlikte bor tabakasının kalınlığı ve sertliği de artacaktır. Ancak artan borlama süresi ve sıcaklığı ile kırılma tokluğu değerinin azaldığı görülmektedir [18,20-22]. Borlama süresinin artması  $FeB$  fazının oluşumunu arttırmaktadır,  $FeB$  fazının sert olması sonucunda bor tabakasının yüzeyi çatlamalara ( $FeB$  fazı çekme  $Fe_2B$  fazı basma gerilmesi uygulamaktadır) ve tufalleşmeye daha meyilli olacaktır [20,22].  $FeB$  fazı  $Fe_2B$  fazından daha koyu olması sayesinde ayırt edilebilmektedir. Bu fazların aralarındaki yüzey yapısı kolonsal olup  $FeB$ ,  $Fe_2B$  fazının üzerinde olduğundan daha fazla bor ihtiva etmektedir.

Bu çalışmada, endüstride yaygın olarak üretilen ve kullanılan GGG-50 küresel grafitli dökme demir malzemenin borlama işlemi sonucu ortaya çıkan mikroyapı ile özellikle sertlik ve darbe dayanımı başta olmak üzere mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Literatürde borlanmış küresel grafitli dökme demire Vickers uç kullanılarak yapılan kırılmatokluğutestçalışmaları olmasınarağmen, Charpy veya İzod darbe deneyi elde edilen darbe dayanımı test sonuçlarını ele alan çalışmalar bulunmamaktadır [23]. Yaygın olarak aşınma direncinin geliştirilmesi için uygulanan borlama işlemi sonucunda, malzemelerin darbe dayanımında düşme gözlenebilmekte, bu da malzemelerde beklenmeyen ve yıkıcı hasarların meydana gelmesine neden olabilmektedir. Bu nedenle borlama işlemleri ile malzemenin darbe dayanımında meydana gelen değişimlerin değerlendirilmesi ve endüstriyel uygulamada malzemede ortaya çıkan bu

değişikliklerin dikkate alınması önem arz etmektedir.

## 2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

### 2.1. Malzemeler (Materials)

Bu çalışmada kullanılan GGG-50 sfero döküm malzemesinin OBLF GS 1000-II marka model spektrometre analiz sonuçlarına göre kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiş olup, Şekil 1'de görülen formda, BS EN 1563:2018 standardına uygun olarak  $a=70$  mm,  $b=52,5$  mm,  $c=35$  mm  $L=250$  mm ölçülerine sahip yaş kum kalıba dökülmüştür.

**Tablo 1.** KGDD'nin spektrometre analizi sonucunda ağırlıkça kimyasal bileşimi (Chemical composition of KGDD in terms of weight as a result of spectrometry analysis).

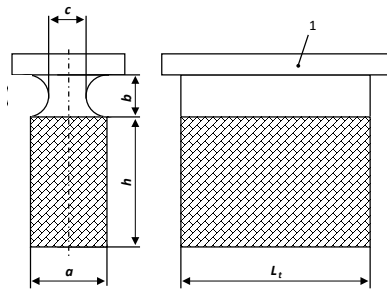
	%		%
<b>C</b>	3,540	<b>P</b>	0,040
<b>Si</b>	2,530	<b>Cr</b>	0,036
<b>Cu</b>	0,405	<b>Al</b>	0,016
<b>Mn</b>	0,207	<b>Ti</b>	0,010
<b>Ni</b>	0,144	<b>S</b>	0,009
<b>V</b>	0,080	<b>N</b>	0,004
<b>Mo</b>	0,069	<b>W</b>	0,003
<b>Mg</b>	0,044		

### 2.2. Yöntemler (Methods)

#### 2.2.1. Numunelerin hazırlanması (Preparation of samples)

Mikroyapı, sertlik ve darbe testleri için hazırlanan GGG-50 sfero döküm numunelerinin borlama işlemi, paket borlama yöntemi ile Ekabor 2 tozu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan işlemler her bir numune kodunda 4 adet numune üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu numunelerden, darbe dayanımı daha yüksek olan numune seçilerek metalografik incelemelerde, makro ve mikro sertlik testlerinde kullanılmıştır.

Borlama işleminin darbe dayanımı üzerine olan etkisinin araştırıldığı çalışmada, Tablo 2'de belirtildiği şekilde; farklı sıcaklık ve sürelerde borlama işlemi yapılmış olup, ayrıca borlama işlemi sonrası fırında soğutma işlemi yapılarak, borlama sonrası matrikste yavaş soğuma sonucu meydana gelen kabalaşmanın



**Şekil 1.** BS EN 1563: 2018 standardına uygun döküm numune formu (Cast sample form in accordance with BS EN 1563: 2018 standard).

etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca suda ve yağda su verme ve temperleme işlemleri yapılarak, bu işlemler ve borlamanın darbe dayanımına etkisi incelenmiş, mikroyapı, mikrosertlik, darbe dayanımı ve X-ışını difraktometresi (XRD) analizleri yapılmıştır.

**Tablo 2.** Borlama ve diğer ısıl işlemlerde uygulanan deneysel parametreler. B1, B2 ve B3: Borlama, F1: Östenitleme ve fırında soğutma, SS: Suda su verme, YS: Yağda su verme (Experimental parameters applied in boriding and other heat treatments. B1, B2, and B3: Boriding, F1: Austenitization and furnace cooling, SS: Water quenching, YS: Oil quenching).

Nu- mune	Östenitleme		Temperleme		Borlama	
	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)
<b>B1</b>	-	-	-	-	850	2
<b>B2</b>	-	-	-	-	900	4
<b>B3</b>	-	-	-	-	950	6
<b>F1</b>	850	2	-	-	-	-
<b>SS</b>	900	1	200	2	-	-
<b>YS</b>	900	1	200	2	-	-

#### 2.2.2. Optik mikroskop çalışmaları (Optical microscopy studies)

Borlama işleminden sonra metalografik incelemenin yapılabilmesi için, Metkon marka Ecopress 102 model sıcak bakalit alma cihazında numuneler hazırlanmış ve Metkon marka Forcipol 202 model cihaz kullanılarak sırasıyla 180, 320, 600 ve 1200 mesh zımpara işlemi yapıldıktan sonra, polisaj işlemi için 6 µm, 3 µm elmas süspansiyon kullanılarak parlatma işlemi uygulanmıştır. Nikon marka MA100 model optik mikroskop kullanılarak 300 dpi çözünürlükte ve farklı büyütme oranlarında inceleme yapılmıştır. Darbe testleri sonucunda, en yüksek darbe dayanımına sahip olan numune, optik mikroskop incelemeleri için kullanılacak numune olarak seçilmiştir.

#### 2.2.3. Sertlik ve mikrosertlik testleri (Hardness and microhardness tests)

Mikro sertlik testleri, darbe testi ve sonrasında metalografik incelemede kullanılan numuneler üzerinde ve Qness marka Q30 M model sertlik ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Vickers sertlik ölçümleri, 100 gr yük altında 10 saniye boyunca uygulanarak Tablo 2'de numune kodlaması bulunan B1 numunesine 6 adet, B2 numunesine 10 adet, B3 numunesine 16 adet olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Mikro sertlik testleri yüzeyden 5 mikron içeriden başlayarak +10 mikron matrise doğru ilerleyecek şekilde maksimum 150 mikrona kadar yapılmıştır.

Makro sertlik (Brinell) testleri; Tablo 2'de numune kodlaması bulunan F1, YS ve SS numuneleri için Emcotest Duravision 200 Universal sertlik cihazında 187,5 kg yük ve 2,5 mm WC bilya uç kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.2.4. Darbe testleri (Impact tests)

Darbe direncinin tespiti için uygulanan testlerde 10x10x55 mm boyutlarına sahip, çentik bulunmayan ve ASTM E23 standardına göre hazırlanmış numuneler üzerinde, oda sıcaklığında darbe testleri gerçekleştirilmiştir. Darbe deneylerinde MTS marka Exceed 22.452 model 450 Joule kapasiteye sahip, Charpy tipi test cihazı kullanılmış olup, her bir parametre için 4 adet numune kullanılarak, bu test sonuçlarının ortalama değerleri alınmıştır.

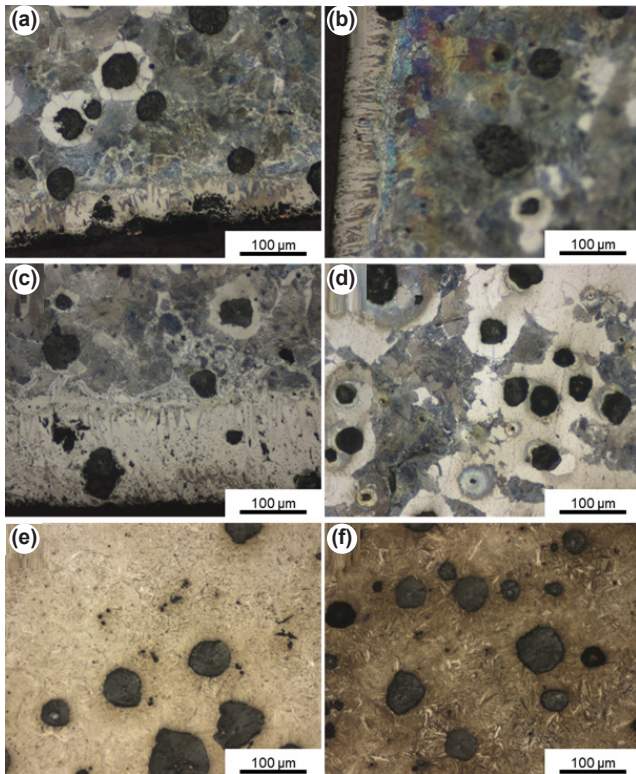
### 2.2.5. XRD analizi (XRD analysis)

Borlama sonucu oluşan fazları belirlemek için Bruker marka D8 Advance model XRD cihazı kullanılmıştır. X ışını kaynağı olarak monokromatik  $\text{CuK}\alpha$  ışını ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) kullanılarak 40 kV ve 40 mA'da gerçekleştirilmiştir. XRD analizi,  $2\theta$  açısı  $20-100^\circ$  aralığında olacak şekilde  $0.02^\circ/\text{sn}$  tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

## 3. Bulgular ve Tartışma (Results and Discussion)

### 3.1. Mikroyapısal İnceleme Sonuçları (Microstructural Examination Results)

GGG-50 küresel grafitli dökme demirin farklı borlama sıcaklıkları ve sürelerinde elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. Tablo 2'de numune kodlaması ve yapılan işlemlerinin detayları bulunan B1 kodlu numunede borid katman kalınlığı ortalama



Şekil 2. Borlama uygulanan numunelerin a). B1, b). B2, c). B3, d). F1, e). SS, f). YS mikroyapı görüntüleri (Microstructure images of boronized samples; a). B1, b). B2, c). B3, d). F1, e).SS, f). YS).

olarak  $38,7 \mu\text{m}$ , B2 kodlu numunede  $68 \mu\text{m}$  ölçülürken, B3 kodlu numunede borit katmanının kalınlığı ortalama  $128 \mu\text{m}$  olduğu belirlenmiştir. Katman kalınlığı ölçülürken numuneler üzerinde borit tabakalarının kesitlerinin farklı bölgelerinden en az 5 ölçüm yapılarak ortalaması alınmıştır.

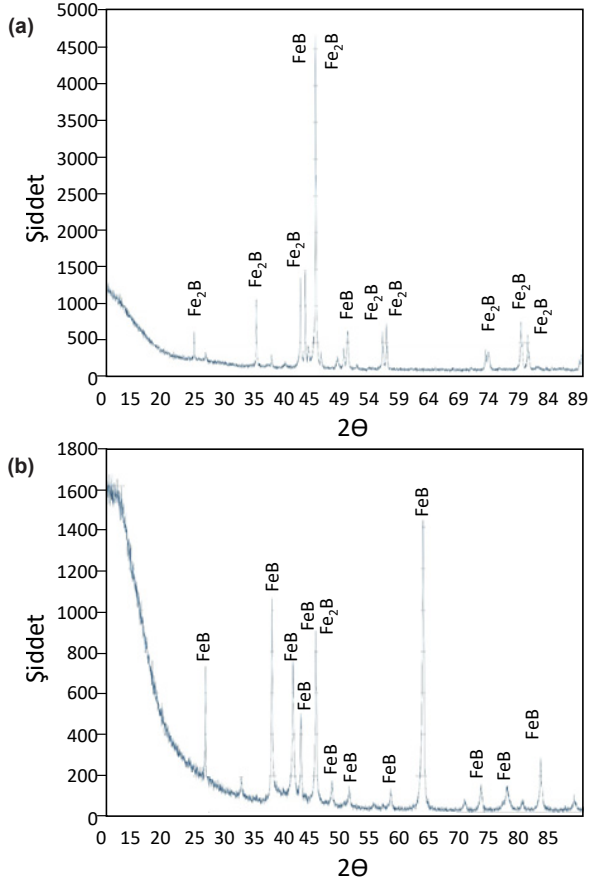
Yalamaç ve arkadaşları çalışmalarında, kıyaslama amacıyla GGG-70 küresel grafitli dökme demir malzemesini  $850^\circ\text{C}$ 'de 4 saat ve  $950^\circ\text{C}$ 'de 12 saat kutu borlama işlemine tabi tutmuşlardır [24]. Literatürde de belirtildiği şekilde yüksek borlama sıcaklıklarında ve uzun borlama sürelerinde dökme demirlerin yüzeyinde  $\text{Fe}_2\text{B}$  fazının yanı sıra FeB fazının da oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Literatüre göre, borlama sıcaklığı ve süresi arttıkça borür tabakası kalınlığı artmaktadır. Borür tabakasının ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) kalınlığı arttıkça bu duruma bağlı olarak borun difüzyon hızı azalmakta ve  $\text{Fe}_2\text{B}$  fazı FeB fazına dönüşmektedir. Borun difüzyon hızı azaldığında numune yüzeyindeki bor elementi miktarı artmaktadır. Bu nedenle  $\text{Fe}_2\text{B}$  fazı numune yüzeyinde daha fazla bor ile reaksiyona girmektedir. Sonuç olarak,  $\text{Fe}_2\text{B}$  tabakasının üzerinde daha yüksek miktarda bor içeren bir bölge (FeB fazı) oluşmaktadır. Böylece artan borlama sıcaklığı ve süresi FeB fazının oluşumunu arttırmaktadır [24].

Literatürde yapılan çalışmalarda da borür tabakası kalınlığının hem borlama sıcaklığı hem de süresinin artması ile arttığı görülmektedir. Sfero malzemesinin bor temperleme işleminin yapıldığı çalışmada borlama süresindeki 3, 4, 5 ve 6 saatlik artışa karşılık borür tabakasında  $800, 825$  ve  $850^\circ\text{C}$ 'de sırasıyla %64, %59 ve %60 artış gözlenmiştir [25].  $850^\circ\text{C}$  sıcaklıkta borlama süresinde %300 artışa karşılık, borür tabakası kalınlığında yaklaşık %124 artış meydana gelirken,  $950^\circ\text{C}$  borlama sıcaklığında borlama süresi %300 arttığında borür tabakası kalınlığında %61 artış olmuştur. Ayrıca borlama sıcaklığının  $850^\circ\text{C}$ 'den  $950^\circ\text{C}$ 'e çıkarılması ile birlikte bor tabaka kalınlığının %99'luk bir artış sergilediği belirtilmiştir. Sfero dökümde oluşan boritlerin mikroyapısal ve mekanik özellikleri borlama süresine, işlem sıcaklığına ve alt tabakanın kimyasal bileşimine güçlü bir şekilde bağlıdır [20]. Yapılmış olan bu çalışmada da mikro yapı sonuçlarına bakıldığında literatür verileri ile paralel sonuçlar elde edilmiştir. Borlama işlemi yapılan dökme demirlerde, borlanan çeliklerden farklı olarak borlama tabakasının altında silisyumca zengin ve ferrit bölgesinde bulunan grafitler bulunmaktadır [17]. Borlanmış numunelerin borid katmanı haricinde yapının ve F1 numunesinde matriks yapılarında, grafit kürelerinin çevresinde ferrit fazı ile perlitik matrikse sahip olduğu görülmektedir. Suda ve yağda su verilmiş ardından temperlenmiş malzemelerin ise grafit küreleri ile matrikste temperlenmiş martenzit yapıya sahip olduğu görülmektedir.

### 3.2. XRD Analizi Sonuçları (XRD Analysis Results)

B1 numunesi ve B3 numunesi XRD analizi sonucu elde veriler sırasıyla Şekil 3'te gösterilmiştir. XRD





**Şekil 3.** a). B1 ve b). B3 numunelerinin XRD analizi (XRD analysis of the a). B1 and b). B3 samples).

analizinde seçilen bu iki numune; deneysel çalışma kapsamında uygulanan borlama işlemlerinde sırasıyla en düşük ve en yüksek sıcaklık ve süreler sahip numunelerdir. Borlama işleminin sıcaklığı ve süresinin etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada, iki uç noktanın seçilmesine karar verilmiştir. Buna göre çalışmada belirlenen düşük sıcaklıkta (850°C'de) ve çalışma kapsamında seçilen kısa borlama süresinde (2 saat) borlanmış olan B1 numunesinde  $Fe_2B$  fazının, çalışmada belirlenen yüksek sıcaklıkta (950°C) ve çalışma kapsamında seçilen uzun borlama süresinde (6 saat) borlanmış olan B3 numunesinde ise baskın olarak FeB fazının oluştuğu anlaşılmaktadır. Borlama sıcaklık ve süresinin artması ile (B3 numunesine bakıldığında) FeB fazının arttığı ancak  $Fe_2B$  fazının kırınım piklerinin yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Bu iki fazdan dış yüzeyde oluşan fazın FeB ve bunun altında oluşan borür fazının  $Fe_2B$  fazı olduğu daha önceki araştırmalarda belirtilmiştir [26].

### 3.3. Sertlik ve Mikrosertlik Test Sonuçları (Hardness and Microhardness Test Results)

Mikro sertlik ölçümleri, Tablo 2'de yapılan işlemlerinin açıklandığı B1, B2 ve B3 numuneleri seçilerek yapılmıştır. Oluşan borid fazlarının sertliğinin yüzeye yaklaştıkça arttığı gözlenmiştir. Literatürde FeB ve  $Fe_2B$  için elde edilen sertlik değerlerine yakın değerler bulunmuştur. Ayrıca borlama süresi ve sıcaklığının artması ile sertlik değerlerinde artış olduğu da

gözlemlenmiştir. Sertlik artışında meydana gelen değişim sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

**Tablo 3.** B1, B2 ve B3 numunelerinden elde edilen mikrosertlik değerleri ( $HV_{0,1}$ ) (Microhardness values ( $HV_{0,1}$ ) obtained from the B1, B2, and B3 samples).

Yüzeyden Mesafe ( $\mu m$ )	Numune Kodu		
	B1	B2	B3
0	1437	1638	1918
20	1125	1495	1861
30	879	1302	1725
40	685	1212	1608
50	355	1055	1582
60	302	899	1450
70		623	1345
80		540	1210
90		438	1120
100		304	996
110			927
120			728
130			594
140			394
150			354
160			307

Birçok araştırma sonucunda  $Fe_2B$  fazı için sertlik değeri (HV) 1400-1750 olarak kaydedilmiştir. FeB fazı için ise 2000 HV'yi geçen sertlik değerleri kaydedilmiştir [19]. Mikrosertlik sonuçları; yüzeyden iç kısma doğru olan mesafenin artmasıyla düşmektedir. Buna ek olarak, borlama süresinin artırıldığı B3 numunesinde görüldüğü gibi FeB fazının sertliği de artmıştır [19]. XRD analizlerinden oluştuğu tespit edilen FeB ve  $Fe_2B$  fazlarının sertliğinin, matristen daha fazla olduğu benzer şekilde literatürde de gözlemlenmiş ve yapılan bir çalışmada borlama işlemi ile AISI 316 malzemede mühendislik geriniminin azaldığı ifade edilmiştir. Yapılan literatür çalışmasında; borlanmış yüzeylerin sertliği, 1 kg yük ile Vickers indenter kullanılarak ölçülmüştür. Test sonuçları, yüzey sertliğinin hem borlama sıcaklığı hem de süresi ile arttığını göstermiştir [25]. Makrosertlik çalışmaları sonucu, gerek borlanmış (B1, B2, B3) ve gerekse fırında soğutulmuş (F1) numunelerin, fırında yavaş soğumaları nedeniyle matris sertliklerinin sahip olunan ferrit ve perlit faz karışımlarının bir sonucu olarak düşük bir değere sahip olduğu görülmüştür. Suda ve yağda su verilmiş, ardından temperlenmiş numunelerin ise, yapıdaki temperlenmiş martenzit nedeniyle yüksek sertlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Makrosertlik sonuçları Tablo 4'te verilmiştir.

### 3.4. Darbe Testi Sonuçları (Impact Test Results)

Tablo 5'te görüldüğü üzere borlanmış malzemelerin (B1, B2, B3), fırında soğutulmuş olan F1 kodlu numuneye göre, daha düşük darbe dayanımına

**Tablo 4.** Numunelerin matris bölgelerinden elde edilen makrosertlik (BHN) değerleri (Macrohardness values (BHN) obtained from the samples from the matrix regions).

Numune	BHN
B1	197,5
B2	204,2
B3	206,7
F1	201,3
YS	469,1
SS	513,2

sahip olduğu, ancak su verilmiş malzemelere (SS ve YS) göre ise nispeten daha yüksek darbe dayanımı gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmada borlama işleminin sıcaklığı 850°C'den 950°C'ye ve sürenin de 2 saatten 6 saate artmasıyla birlikte, darbe dayanımının yaklaşık olarak %30 oranında düştüğü belirlenmiştir. Deney parametreleri ve numunelerin isimlendirilmesi Tablo 2'de belirtilmiştir. B1, B2 ve B3 numunelerine bakıldığında, borid katmanının oluşması, malzemenin tokluğunu önemli ölçüde azaltmaktadır, ancak bu azalma doğrudan borid katman kalınlığı ile ilişkili olmaktan ziyade, oluşan borid katmanının türü ve fazlarının sahip olduğu farklı kırılma tokluğu değerleri ile ilişkilidir. Dolayısıyla Fe<sub>2</sub>B fazının kırılma tokluğu 5-6 MPa.m<sup>1/2</sup> iken, FeB fazının ise 1,5-3 MPa.m<sup>1/2</sup> gibi daha düşük kırılma tokluğuna sahip olduğu belirtilmiştir [18,19]. Kırılmalıkları arasında bulunan bu fark, FeB fazı ile Fe<sub>2</sub>B fazı arasında gerilme farklılığı oluşturmaktadır. Bu durum da tokluğu azaltan bir etki olarak görülmektedir.

**Tablo 5.** Yapılan işlemler sonucu elde edilen darbe dayanımı değerleri. B1 ve B2: Borlama, F1: Östenitleme ve fırında soğutma, SS: Suda su verme, YS: Yağ'da su verme. (Impact strength values obtained as a result of the performed operations. B1 and B2: Boriding, F1: Austenitization and furnace cooling, SS: Water quenching, YS: Oil quenching).

Numune	Darbe Dayanımı (Joule)
B1	22,36
B2	15,68
B3	16,24
F1	62,64
YS	10,80
SS	6,60

Artan borlama sıcaklığı ve süresi ile borlanmış malzeme daha kırılmalı bir davranış göstermektedir. Jurči ve Hudáková tarafından H11 sıcak çeliği üzerine yapılan çalışmalarda su verilmiş temperlenmiş numunelerde 310±27 J'lik darbe dayanımı elde edilmiş, yüzeyde oluşan Fe<sub>2</sub>B fazının kalınlığı sadece 60 µm olan borlanmış numunede ise 46,4±10,2 J darbe dayanımı değeri elde edilmiştir. Ayrıca borlama işlemi ile darbe dayanımında (MPa.m<sup>1/2</sup>) %85 oranında düşüş gerçekleşmiştir [19]. Düşük alaşımli soğuk iş

takım çeliği üzerinde yapılan bir başka çalışmada ise, özellikle FeB fazının kalınlığının artması ile kırılma tokluğunda azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir [17]. Keddam ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada Vanadis 6 malzemesine uygulanan borlama işlemi sonucunda borlanmış malzemenin darbe dayanımında, borlanmamış (su verilmiş ve temperlenmiş numuneler referans alınmıştır) malzemeye kıyasla (MPa.m<sup>1/2</sup>) %85 oranında düşme meydana geldiği belirlenmiştir [18]. Borlama süresinin artmasına bağlı olarak darbe enerjisinde bir düşüş görülmüştür.

Borlama işleminden elde edilen katmanlarda genellikle FeB ve Fe<sub>2</sub>B fazları mevcut olup, FeB fazı, Fe<sub>2</sub>B fazına nazaran daha sert ve gevreklerdir. Artan süreye bağlı olarak darbe enerjisindeki azalmanın muhtemelen yüzeyde oluşan FeB miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı durum sıcaklık için de söz konusudur [26].

Dolayısıyla malzemelere uygulanan borlama işlemi ile darbe dayanımının düşmesi ve bu düşme miktarının tespit edilmesi, endüstriyel manada bu oranının bilinmesi, beklenmedik ve yıkıcı hasarların önlenmesi açısından oldukça büyük önem taşımaktadır.

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Yapılan mikroyapı incelemeleri, küresel grafitli dökme demirin borlanmasında oluşan borid katmanının, testere dişi morfolojisine sahip olduğunu, borlama sıcaklığının ve süresinin artmasıyla; borid katman kalınlığında gözle görülen bir artış meydana geldiğini ve borid katman kalınlığında elde edilen bu artışın, FeB faz miktarını da artırdığını göstermiştir. Yapılan mikrosertlik testleri ise borid katmanın sertliğinin oluşan borid katmanına göre değişiklik göstermekte olduğunu, mikro sertlik değerinin oluşan FeB fazına da bağlı olarak dış yüzeyden matrise olan mesafenin artması ile azaldığını göstermiştir. Buna ek olarak artan borlama süresi ve sıcaklığın da borid katmanlarının sertlik değerlerini artırdığı gözlemlenmiştir. Yapılan darbe testi ve XRD analiz sonuçları; oluşan borid katmanlarına ve oranlarına bağlı olarak artan yüzey sertliği ile darbe dayanımında düşüş meydana geldiğini, artan borlama sıcaklığı ve süresi ile XRD kırınım piklerinde FeB fazında yoğunluk artışı olduğunu göstermiştir. Ayrıca FeB fazının yoğunluğunun artması nedeniyle, daha düşük sıcaklık ve sürede borlanan numuneye göre darbe dayanımında %30 azalma olduğu gözlemlenmiştir. Su verilmiş ve temperlenmiş numunelere yapılan işlemlere nazaran borlama işlemi yapılmış numunelerde darbe dayanımında azalmanın nispeten daha az olduğu belirlenmiştir.

#### References

- [1] Keough, J. R., Hayrynen, K. L., & Pioszak, G. L. (2010). Designing with austempered ductile iron (ADI). *AFS Proceedings*, 10(129), 1-15.
- [2] Sahin, S., & Meric, C. (2002). Investigation of the

- effect of boronizing on cast irons. *Materials Research Bulletin*, 37(5), 971-979. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00697-9](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00697-9).
- [3]. von Matuschka, A. G. (1980). *Boronizing*. C. Hanser. ISBN 9783446131767.
- [4]. Selçuk, B., Ipek, R., Karamış, M. B., & Kuzucu, V. (2000). An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carburizing). *Journal of Materials Processing Technology*, 103(2), 310-317. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00488-4](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00488-4).
- [5]. Guobiao, L., Zhongjian, Z., Zhihai, Q., Xiang, L., Jiahua, W., & Feifei, Z., (2013). Boronizing mechanism of cemented carbides and their wear resistance. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41, 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.05.008>.
- [6]. Dong, X., Hu, J., Huang, Z., Wang, H., Gao, R., & Guo, Z. (2009). Microstructure and properties of boronizing layer of Fe-based powder metallurgy compacts prepared by boronizing and sintering simultaneously. *Science of Sintering*, 41(2), 199-207. <https://doi.org/10.2298/SOS0902199D>.
- [7]. Béjar, M.A., & Moreno, E. (2006). Abrasive wear resistance of boronized carbon and low-alloy steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 173(3), 352-358. <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2005.12.006>.
- [8]. Baydogan, M., & Akray, S. I. (2009). Successive boronizing and austempering for GGG-40 grade ductile iron. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 16, 50-54. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(09\)60027-3](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(09)60027-3).
- [9]. Nam, K. S., Lee, K. H., Lee, S. R., & Kwon, S. C. (1998). A study on plasma-assisted bonding of steels. *Surface and Coatings Technology*, 98(1-3), 886-890. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00174-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00174-6).
- [10]. Liu, R., Wang, B., Wu, J., Xue, W., Jin, X., Du, J., & Hua, M. (2014). Spectroscopic investigation of plasma electrolytic borocarburing on q235 low-carbon steel. *Applied Surface Science*, 321, 348-352. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.10.026>.
- [11]. Krzyminski, H. & Kunst, H., Borieren refraktärer Metalle. (1973). *Zeitschrift Für Wirtschaftlichen Fabrikbetrieb*, 68(9). <https://doi.org/10.1515/zwf-1973-680909>.
- [12]. Hunger, H. J., & Trute, G. (1994). Boronizing to produce wear-resistant surface layers. *Heat Treatment of Metals*, 21(2) 31-39.
- [13]. Şen, U. (1997). *The boriding of some ductile irons and their properties* (Thesis Number 68883) [Doctoral Dissertation, Istanbul Technical University]. Council of Higher Education Thesis Center.
- [14]. Çelikyürek, İ., Baksan, B., & Gürler, R. (2004). *Boriding of spheroidal graphite cast irons. 2nd International Boron Symposium* (pp. 231-235). ISBN 9789758964956.
- [15]. Bayça, S. U., & Şahin, S. (2004). Borlama. *Mühendis ve Makine*, 45(532), 51-59. Retrieved from [https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/1ae36ecb9b3eee6\\_ek.pdf](https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/1ae36ecb9b3eee6_ek.pdf).
- [16]. Firtına, Ö. (2019). *Characterization and boriding of ductile cast iron with boric acid based alternative boriding powder mixture* (Thesis Number 563963) [Masters Dissertation, Manisa Celal Bayar University]. Council of Higher Education Thesis Center.
- [17]. Sen, U., Sen, S., & Yilmaz, F. (2003). Effect of copper on boride layer of boronized ductile cast irons. *Vacuum*, 72(2), 199-204. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(03\)00127-1](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(03)00127-1).
- [18]. Keddám, M., Hudáková, M., Ptačinová, J., Moravčík, R., Gogola, P., Gabalcová, Z., & Jurči, P. (2021). Characterization of boronized layers on Vanadis 6 tool steel. *Surface Engineering*, 37(4), 445-454. <https://doi.org/10.1080/02670844.2020.1781377>.
- [19]. Jurči, P., & Hudáková, M. (2020). Characterization of microstructure and fracture performance of boronized H11 grade hot-work tool steel. *Materials Performance and Characterization*, 9(3), 219674043, <https://doi.org/10.1520/MPC20190086>.
- [20]. Sen, U., Sen, S., Koksál, S., & Yilmaz, F. (2005). Fracture toughness of borides formed on boronized ductile iron. *Materials & Design*, 26(2), 175-179. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2004.05.015>.
- [21]. Sen, S., Ozbek, I., Sen, U., & Bindal, C. (2001). Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel. *Surface and Coatings Technology*, 135(2-3), 173-177. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)01064-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)01064-1).
- [22]. Sen, U., Sen, S., & Yilmaz, F. (2004). Improving the surface properties of ductile irons by boronizing. *Key Engineering Materials*, 264-268(1), 541-544. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.264-268.541>.
- [23]. Toktaş, G., & Korkmaz, S. (2023). Indentation fracture toughness of boronized unalloyed and alloyed ductile iron. *Materials Chemistry and Physics*, 296, 127232. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127232>.
- [24]. Yalamaç, E., Türkmen, İ., & Firtına, Ö. (2021). Characterization and kinetic analysis of iron boride layer formed on the GGG 70 ductile cast iron. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 74, 1701-1711. <https://doi.org/10.1007/s12666-021-02249-y>.
- [25]. Mutahhara Yazıcı, A. (2006). *Boro-tempering of ductile iron* (Thesis Number 181425) [Masters Dissertation, Afyon Kocatepe University]. Council of Higher Education Thesis Center.
- [26]. Toktaş, A., Toktaş, G. & Gülsün, K. (2018). Effect of boronizing parameters and matrix structures on the wear property of ductile iron. *Machines. Technologies. Materials*, 12(1), 33-36. <https://stumejournals.com/journals/mtm/2018/1/33>.



# BOR DERGISI

## JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



## Bor karbür-silisyum karbür kompozit malzemelerin nötron zayıflatma özelliklerinin MCNP6 simülasyonu ile incelenmesi

Bülent Büyük<sup>1,2</sup>, Mehmet Murat Yaşar<sup>3</sup>, Nuri Yorulmaz<sup>4</sup>, Miraç Kamışlıoğlu<sup>1,2,5,\*</sup>

<sup>1</sup>Bandırma Onyedli Eylül Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, Balıkesir, 10200, Türkiye

<sup>2</sup>Bor Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi, Bandırma Onyedli Eylül Üniversitesi, Balıkesir, 10200, Türkiye

<sup>3</sup>Harran Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Şanlıurfa, 63000, Türkiye

<sup>4</sup>Harran Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Şanlıurfa, 63000, Türkiye

<sup>5</sup>Bandırma Onyedli Eylül Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Balıkesir, 10200, Türkiye

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale Geçmişi:

İlk gönderi 18 Mart 2023

Kabul 16 Temmuz 2023

Online 30 Eylül 2023

#### Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1267320

#### Anahtar kelimeler:

B<sub>4</sub>C kompozitleri

MCNP6

Nötron radyasyonu

TRIGA Mark-II araştırma reaktörü

### ÖZET

Nükleer teknoloji, nanoteknoloji ve uzay teknolojisi gibi kritik alanlarda kullanılan bor karbür-silisyum karbür kompozit malzemelerinin makroskobik nötron tesir kesitleri, MCNP6 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Nötronların madde ile etkileşimi, özellikle nötron enerjisine ve koruyucu malzemenin yoğunluğuna bağlıdır. Bu çalışmada, farklı oranlarda B<sub>4</sub>C ve SiC bileşenleri kullanılarak oluşturulan 100B<sub>4</sub>C, 80B<sub>4</sub>C20SiC, 70B<sub>4</sub>C30SiC ve 60B<sub>4</sub>C40SiC kodlu 4 farklı B<sub>4</sub>C-SiC içerikli kompozit kullanılmıştır. İTÜ TRIGA Mark-II nükleer reaktöründe Nötron Howitzer (Pu-Be) sayım sistemi kullanılarak elde edilmiş olan deneysel nötron sonuçları Monte Carlo simülasyonları ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma, kompozit malzemelerin nötron zayıflatma özelliklerini deneysel ve teorik sonuçların birlikte değerlendirilmesini sağlamıştır. En yüksek nötron radyasyon zayıflatma özelliğine sahip olan kompozitlerin sırasıyla 100B<sub>4</sub>C>80B<sub>4</sub>C20SiC>70B<sub>4</sub>C30SiC>60B<sub>4</sub>C40SiC olacak şekilde belirlenmiştir. Ayrıca, nötronların toplam makroskobik tesir kesitleri  $\sum_{tot}$  (cm<sup>-1</sup>), elementlerin kütleli ayırma tesir kesiti değerleri ( $\sum_{tot/p}$ ) (cm<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), teorik olarak da hesaplanmış ve aradaki fark belirlenmiştir.

## Investigation of neutron attenuation properties of boron carbide-silicon carbide composite materials by MCNP6 simulation

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received March 18, 2023

Accepted July 16, 2023

Available online September 30, 2023

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.1267320

#### Keywords:

B<sub>4</sub>C composites

MCNP6

Neutron radiation

TRIGA Mark-II react

### ABSTRACT

The macroscopic neutron cross-sections of boron carbide-silicon carbide composite materials used in critical fields such as nuclear technology, nanotechnology and space technology were calculated using the MCNP6 program. The interaction of neutrons with matter depends especially on the neutron energy and the density of the shielding material. In this study, neutron intensities of 4 different B<sub>4</sub>C-SiC composites which were coded as 100B<sub>4</sub>C, 80B<sub>4</sub>C20SiC, 70B<sub>4</sub>C30SiC and 60B<sub>4</sub>C40SiC. Experimental neutron results obtained using Neutron Howitzer (Pu-Be) counting system in ITU TRIGA Mark-II nuclear reactor were compared with Monte Carlo simulations. Neutron attenuation properties of the samples were evaluated by using theoretical obtained results and compared with the experimental results in the literature. Composites with the highest neutron radiation shielding were found to be 100B<sub>4</sub>C>80B<sub>4</sub>C20SiC>70B<sub>4</sub>C30SiC>60B<sub>4</sub>C40SiC, respectively. In addition, the total macroscopic cross-sections of neutrons  $\sum_{tot}$  (cm<sup>-1</sup>), were calculated theoretically using the mass separation cross-section values of the elements ( $\sum_{tot/p}$ ) (cm<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), and the difference was determined.

### 1. Giriş (Introduction)

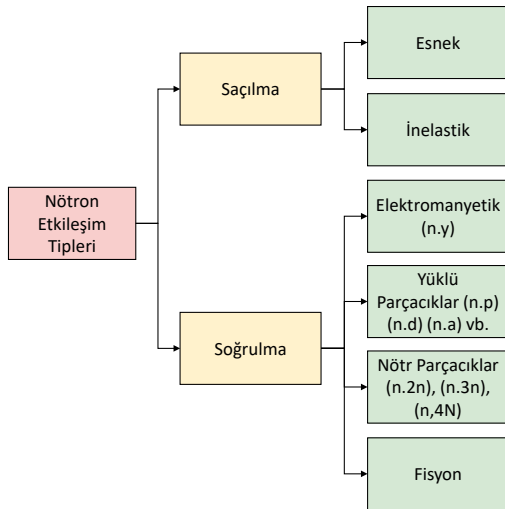
Nötronlar nötr yüke sahip oldukları için madde ile etkileşime girmesi açısından gama ve x-ışınlarından ayrılırlar. Başta nükleer reaktörlerin kontrol çubukları

olmak üzere, nükleer malzemelerin taşınması ve saklanması, nötron dedektörleri, nötrografi ve termal nötron zırh malzemeleri gibi birçok nükleer uygulamada nötron absorpsiyonu amacıyla bor, kadmiyum ve selenyum vb. içeren malzemeler kullanılmaktadır [1].

\*Corresponding author: mkamislioglu@bandirma.edu.tr

Nötronlar, özellikle nötron yakalama tedavisi (BNCT), nötron görüntüleme, elemental analiz ve nükleer teknoloji gibi birçok ileri uygulamada kullanılmaktadırlar. Nötron radyasyonunun vücut dokuları da dâhil olmak üzere karşılaştığı çoğu maddede radyoaktiviteyi indüklemeye yeteneğidir (nötron aktivasyonudur) bir diğer önemli özelliğidir. Nötronlar ya hücrelerin işlevlerinin değişmesine ya da çoğalmasının tamamen durmasına neden olarak zamanla vücutta hasara neden olabilirler. Gözün korneası gibi yumuşak dokulara daha fazla zarar verirler. Özellikle, olası DNA zararları da göz önünde bulundurulduğunda nötron radyasyonunun etkilerinden kurtulmak için zırhlama yapılması gerekliliği kaçınılmazdır [2].

Radyasyonun zararlı etkilerinden korunmanın en temel unsurlarından bir tanesi zırhlamadır. Zırhlama radyasyonun türüne ve enerjisine göre farklılıklar göstermektedir. Gama ışınları, alfa ve betalara göre daha girici özelliklere sahip olan nötronlar, yüksek yoğunluklu malzemeler kullanılarak zayıflatılmaktadırlar. Nötronun madde ile etkileşim türleri Şekil 1'de verilmiştir [3]. Nötronların ağırlık faktörünün oldukça yüksek olmasından dolayı, moderatör veya zırhlama görevi gören yapılar için nötron radyasyon zırhlaması oldukça önemlidir. Ayrıca nötron zırhlamasında, zırhlayıcı malzemenin radyasyon tutuculuğu yüksek ve etkileşim sonucu meydana gelen ikincil parçacık enerjisinin ise düşük olması oldukça önemlidir [4].



Şekil 1. Nötron radyasyonunun madde ile etkileşimleri (The interactions of neutron radiation with matter).

Nötron radyasyonu dolaylı iyonlaştırıcı radyasyon olarak adlandırılır. Nötronların yükü olmadığı için atomları, protonlar ve elektronlar gibi yüklü parçacıkların yaptığı şekilde (bir elektronu uyararak) iyonize etmezler. Nötronların doğası gereği yük açısından nötr oluşları, gerçekleştirecekleri bir sonraki etkileşimin konum, enerji ve doğrultusu açısından tahmin edilebilirliğini oldukça karmaşık ve zor bir hale getirmektedir. Bu nedenle nötron etkileşimlerinde Monte Carlo yöntemi baz alınarak tahminler üretmek

oldukça güvenilir sonuçlar doğurmaktadır [5].

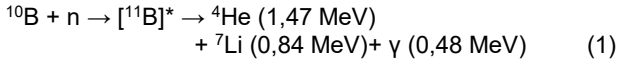
Doğada kendiliğinden nötron yayan az sayıdaki izotoptan en bilineni Cf-252'dir [6-8]. Diğer taraftan uygulamalarda nötronlar, genellikle yüksek enerjili parçacıkların madde ile etkileşimleri sonucunda elde edilirler. Bazı ikili malzeme sistemleri (Am-Be, Pu-Be vb.) kullanılarak ( $\alpha, n$ ) reaksiyonları neticesinde nötron üretilmektedir. Bu çalışmada kullanılan Pu-Be ikili malzeme sistemi nötron kaynağı Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Pu-Be Howitzer nötron kaynağı (Pu-Be Howitzer neutron source).

Nötron zırhlamasında, yüksek enerjili (hızlı) nötronların öncelikle enerjisinin düşürülmesi (yavaşlatılması) ve yeterince yavaşladığında (termal) nötronun madde atomları tarafından soğurulması temel unsurdur [9]. Hızlı nötronlar genelde kütlece kendilerine yakın olan hafif çekirdekler tarafından elastik saçılmalar gerçekleştirerek yavaşlatılmaktadır. Bu nedenle çoğu zaman hidrojen bakımından zengin malzemeler nötron zırhlamasında genellikle yüksek atom numaralı elementlere göre daha etkili olabilmektedir. Yavaşlayan nötronlar (termal nötronlar) termal nötron tesir kesiti yüksek olan atomlar tarafından absorbe edilmektedir. Elementlerin farklı izotopları termal nötronlar karşısında farklı davranabilmektedir. Örneğin  $^{10}\text{B}$  izotopunun termal nötron tesir kesiti 3835 barn iken  $^{11}\text{B}$  izotopunun termal nötron tesir kesiti sadece 0.0055 barn'dır [10,11]. Bununla birlikte, bu tür nötron absorpsiyon reaksiyonlarında genellikle gama radyasyonu üretilir, bu nedenle zırhlama yapmak için nötronla birlikte çoğu zaman gama zırhlaması da değerlendirilmektedir. Nötron zırhlamasında, çekirdeği fisyonla uğrayan veya çekirdeği nötron yakalayarak gama ışınları üreten malzemelerin kullanılmasından kaçınılmalıdır. En etkili koruma malzemeleri arasında su veya polietilen veya parafin mumu gibi hidrokarbonlar yer almaktadır [12]. Bu malzemeler esnek çarpışmalar neticesinde nötron enerjilerini azaltmaktadır. Enerjisi azalarak termal bölgeye düşen nötronlar için  $^{10}\text{B}$

izotopu etkin bir nötron soğurucudur [6]. Termal nötronların ( $E_n \sim 0,025$  eV)  $^{10}\text{B}$  izotopu ile reaksiyona girmesi neticesinde  $^4\text{He}$  ve  $^7\text{Li}$  çekirdeklerinin ve 2,4 MeV X-ışını fotonlarının oluşumlarına dayanan bir nötron zayıflatma mekanizması gerçekleşir. Termal nötronların  $^{10}\text{B}$  izotopu ile etkileşim mekanizması Eş. 1'de verilmiştir [7].



Doğal bor içerisinde yaklaşık %19,9  $^{10}\text{B}$  izotopu bulunmaktadır [10]. Bu nedenle bor ve bor bileşikleri nötron zırhlamada yaygın olarak kullanılan malzemeler arasında yer almaktadır. Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %72'sine sahip olan ülkemizde bor ayrıca en önemli yer altı kaynaklarından biridir. Endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılan bor ve bor bileşikleri aynı zamanda nükleer reaktörlerde nötron emici olarak kullanılır. Çoğu reaktörün kontrol çubuklarında Bor karbür peletleri kullanılmakta olup reaktörün güç kontrolü bu çubuklar sayesinde sağlanmaktadır. Bor karbür; yüksek nötron yutma tesir kesitinin yanında, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertliği, düşük yoğunluğu, kimyasal kararlılığı ve düşük ağırlığa sahip olması gibi çeşitli avantajları mevcuttur. Bor karbürün içerik bakımından yaklaşık %80 oranında bor ihtiva etmesi ise nötronların absorbe edilmesini sağlayarak nükleer ve balistik uygulamalarda kullanım imkânı sağlamaktadır. Bu çalışmada kullanılan,  $\text{B}_4\text{C}$  katkılı  $\text{B}_4\text{C}$ -SiC kompozitlerinin genel görüntüsü Şekil 3'te verilmiştir.



**Şekil 3.**  $\text{B}_4\text{C}$  katkılı  $\text{B}_4\text{C}$ -SiC kompozitlerinin genel görünümü ( $\text{B}_4\text{C}$  doped  $\text{B}_4\text{C}$ -SiC composites).

Şekil 3'te verilen  $\text{B}_4\text{C}$  katkılı  $\text{B}_4\text{C}$ -SiC kompozitlerinin kırılma mukavemeti 122-218 MPa aralığında ve sertlikleri 1636-1930 aralığında değişmektedir.  $\text{B}_4\text{C}$  katkılı  $\text{B}_4\text{C}$ -SiC kompozitlerinin ortalama 2,5 cm uzunluk, 1 cm genişlik ve 0,5 cm kalınlığa sahip numuneler kullanılmıştır. Kullanılan bu malzemelerin belirtilen üstün özelliklerinin yanında üretimde çeşitli sorunlar kendini gösterebilmektedir. Özellikle bor karbürün yüksek yoğunluklarda sinterlenmesi oldukça zor olmaktadır. Bu nedenle yüksek yoğunluklara ulaşabilmek için SiC,  $\text{TiB}_2$  gibi katkı malzemeleri

kullanılmaktadır. Bu çalışmada Farklı oranlarda SiC içeren Bor karbür ve Bor karbür-silyum karbür kompozit malzemelerin nötron zayıflatma özellikleri incelenmiştir.

## 2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

### 2.1. MCNP6 (Monte Carlo N-Parçacık Taşınım) Kodu (MCNP6 (Monte Carlo N-Particle Transport) Codes)

Bu çalışmada; foton, nötron, proton ve elektron gibi özellikle iyonize edici enerjiye sahip parçacıkların transportunu simüle eden, Monte Carlo yöntemi tabanlı MCNP6 programı kullanılmıştır. Bu paket kod sistemi Los Alamos Laboratuvarlarında geliştirilmiş olup, etkileşim geometrisini 3-boyutlu olarak modellemeye olanak sağlamaktadır [13]. Radyasyondan Korunma Ulusal Konseyi tarafından hazırlanan raporda (NCRP Report) belirtildiği üzere standart malzemenin, geometrinin ya da uygulamaların dışına çıktığında, Monte Carlo yöntemleri kullanarak güvenli istatistiksel hesaplamaların deneylerle birlikte yapılması gerektiği belirtilmektedir [14]. Bu açıdan, kaynaktan çıkan parçacıklar takip edebildiği gibi ikincil parçacıkların katkısının da ele alınabildiği literatürdeki en geniş tesir kesiti kütüphanesine sahip olması, MCNP6 programını diğer programların bir adım ilerisinde konumlandırmaktadır.

MCNP6 programı, bütün parçacıkları kullanarak (foton, nötron, proton, elektron gibi) bütün enerjilerde genelleştirilmiş-geometri kullanarak zamana bağlı etkileşimleri sanal ortamda oluşturan genel amaçlı bir koddur. Bu yüzden, Monte Carlo yöntemi ile radyasyon etkileşimlerinin gerçeğe uygun bir biçimde hesaplanması, tesir kesiti değerlerini (hedef çekirdeğe ve gelen radyasyonun enerjisine bağlı olarak) doğru şekilde modelleyebilecek geometrilerin kurulmasına bağlıdır [15]. Nötron dedeksiyon sistemi için öncelikle uygun zırh malzemesi ve daha sonra da bu zırh malzemesi için uygun zırhlama kalınlığının araştırılması gerekmektedir. Oldukça maliyetli ve riskli olan bu prosedür için bu parçacık davranışlarının en iyi izleneceği simülasyon geometrilerini deneysel olarak oluşturmaktan oldukça pratik ve ekonomiktir [16].

Bu çalışmada; Şekil 2'de verilen Pu-Be Howitzer kaynağı gerçek boyutlarında bir nötron dedektörü sisteme eklenerek, 3-boyutlu olarak MCNP6 programı kullanarak Şekil 4'te verildiği gibi modellenmiştir. Radyasyon kaynağı olarak ortalama 4 MeV enerjili nötronlar kullanılmış olup, F4 tally kartı kullanılarak nötron akısı hesaplanmıştır [17]. Simülasyonların genel bir özetini yapacak olursak; malzeme konulmadan yapılan simülasyon ile  $I_0$  kaynak akısı bulunmuş ve daha sonra malzeme yerleştirilerek  $I$  akısı hesaplanmıştır.  $I/I_0$  oranı deneysel verilerle kıyaslama adına bağlı sonuçları vermiştir. MCNP6 programı Monte Carlo yöntemini kullanan bir istatistik programı olduğu için istatistiksel hatayı en aza indirmek için her bir simülasyon  $10^8$  sayıda parçacık öyküsü için incelenmiştir.

## 2.2. Toplam Makroskobik Tesir Kesiti ( $\Sigma_{tot}$ ) (Total Macroscopic Cross-Section( $\Sigma_{tot}$ ))

Nötronlar doğası gereği nötr yüke sahip olmaları ve kütlelerinden dolayı, foton radyasyonuna göre etkileşimleri de farklıdır (Şekil 1). Ancak genel itibariyle madde içerisinde geçen nötronların olası etkileşim sayısı arttıkça giriciliği de giderek azalmaktadır. Buradan hareketle nötronlar için, etkileşim olasılıklarının bir ölçüsü olarak verilen Toplam makroskobik tesir kesiti ( $\Sigma_{tot}$ ) tanımlanmaktadır [18]. Tesir kesiti arttıkça etkileşme olasılığı da artmakta ve bu sayede nötronların madde içerisindeki geçişinin bir ölçüsü olarak değerlendirilmektedir. Farklı kalınlıklarda bir maddeden geçen nötronların Toplam makroskobik tesir kesiti değerleri bileşik ve homojen karışımlar için Eş. 2 kullanılarak hesaplanabilmektedir. Eşitlikte,  $w_i$  ( $g/cm^3$ ) bileşiği veya homojen karışımı oluşturan her bir atomun ağırlık yüzdeleridir ve  $\Sigma/\rho$  ( $cm^2/g$ ) i'inci atomun kütsel ayırma tesir kesiti değerleri ( $\Sigma_{tot}/\rho$ ) ( $cm^2g^{-1}$ ), kesitini göstermektedir.

$$\Sigma_{tot} = \sum w_i (\Sigma/\rho)_i \quad (2)$$

## 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Elde edilen simülasyon sonuçlarının değerlendirilmesinde; deneyde kullanılan  $100B_4C$ ,  $80B_4C20SiC$ ,  $70B_4C30SiC$  ve  $60B_4C40SiC$  materyallerin, simülasyon geometrisinde homojen ve kusursuz kabul edilmesi oldukça önemlidir. Kullanılan malzemenin içerikleri Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.**  $B_4C$  ve  $B_4C-SiC$  kompozit malzemelerin kütle fraksiyonları (%). ( $B_4C$  and  $B_4C-SiC$  mass fractions of composite materials).

Yo- ğun- luk	$100B_4C$ ( $g/cm^3$ )	$80B_4C20SiC$ ( $g/cm^3$ )	$70B_4C30SiC$ ( $g/cm^3$ )	$60B_4C40SiC$ ( $g/cm^3$ )
B	0,78263	0,6621	0,59714	0,52749
C	0,21737	0,23003	0,23685	0,24416
SI	0	0,10787	0,16601	0,22835

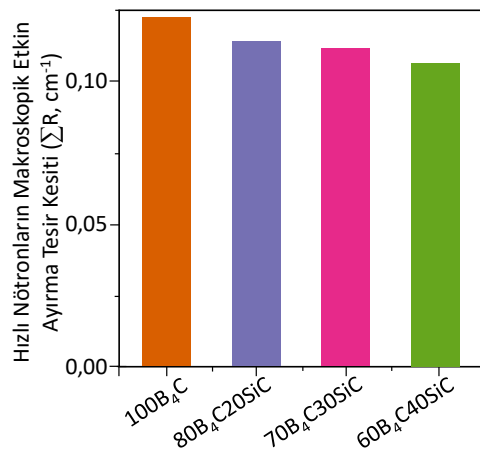
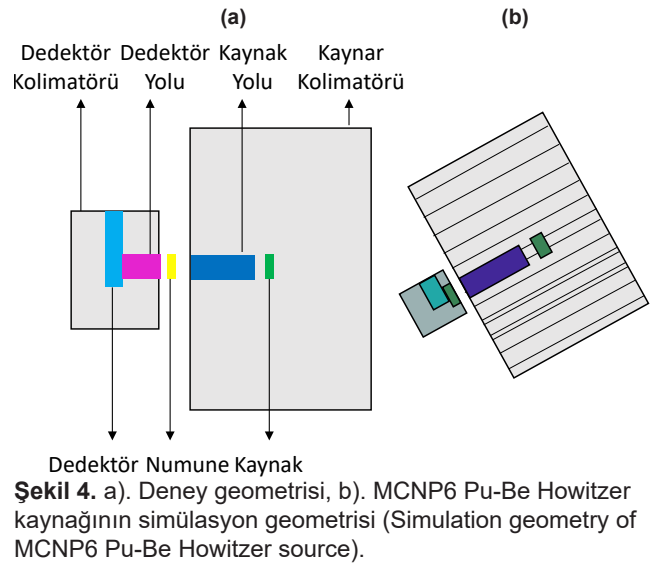
Bu çalışmada kullanılan kompozit malzemeler Büyük ve arkadaşları [17,19] tarafından deneysel olarak elde edilen sonuçların MCNP6 simülasyon karşılaştırmaları Tablo 2'de verilmiştir. Kullanılan deney geometrisi ve MCNP6 simülasyon geometrisi Şekil 4'de gösterilmiştir.

Nötron etkin uzaklaştırma kesiti  $\Sigma R$ , nötron parçacığının maddeden etkileşime girmeden geçme olasılığını ifade eder. Bu çalışmada, seçilen malzemelerin nötronlara karşı radyasyon zayıflatma özellikleri Şekil 5'te karşılaştırılmıştır. Şekilden görülebileceği gibi  $100B_4C$  en yüksek  $\Sigma R$  değerine  $60B_4C40SiC$  kodlu kompozit malzeme en düşük  $\Sigma R$  değerine sahiptir. Kompozit malzemeler için hesaplanan tüm  $\Sigma R$  değerleri Tablo 3'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 5'te  $\Sigma R$  değerlerinin kompozit malzemelerin fiziksel ve kimyasal

bileşenlerine bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

**Tablo 2.**  $B_4C$  ve  $B_4C-SiC$  kompozit malzemelerin Pu-Be Nötron Howitzer kaynağı için kalınlık-bağılı sayım değerlerinin MCNP6 ile karşılaştırılması. (Comparison of thickness-relative count values for Pu-Be Neutron Howitzer sources of  $B_4C$  and  $B_4C-SiC$  composite materials with MCNP6).

	Kalınlık	Bağılı Sayım	MCNP
$100B_4C$	0,5968	0,7335	0,9012
	1,1858	0,5849	0,8072
	1,7819	0,4845	0,7250
$80B_4C20SiC$	0,5968	0,7509	0,9002
	1,1858	0,6173	0,8180
	1,7819	0,5234	0,7390
$70B_4C30SiC$	0,611	0,7529	0,8986
	1,2117	0,6597	0,8078
	1,813	0,557	0,7264
$60B_4C40SiC$	0,5776	0,803	0,9020
	1,1284	0,6796	0,8131
	1,6775	0,6051	0,6589



**Şekil 5.**  $B_4C$  ve  $B_4C-SiC$  kompozit malzemelerin  $\Sigma_{tot}$  makroskobik etkin ayırma tesir kesitleri ( $\Sigma_{tot}$  macroscopic cross sections of  $B_4C$  and  $B_4C-SiC$  composite materials).

**Tablo 3.**  $B_4C$  ve  $B_4C-SiC$  kompozit malzemelerin  $\Sigma_{tot}$  makroskobik tesir kesiti değerleri. (The macroscopic cross section  $\Sigma_{tot}$  values of  $B_4C$  and  $B_4C-SiC$  composite materials).

	Element	Ağırlıkça Element (%)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	$\Sigma_{tot}$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>100B<sub>4</sub>C</b>	B	0,0575	0,78263	1,703786
	C	0,0502	0,21737	0,473214
	Si	0,0285	0	0
	<b>Toplam</b>			<b>0,121723</b>
<b>80B<sub>4</sub>C20SiC</b>	B	0,6621	1,441392	0,08288
	C	0,23003	0,500775	0,025139
	Si	0,10787	0,234833	0,006693
	<b>Toplam</b>			<b>0,114712</b>
<b>70B<sub>4</sub>C30SiC</b>	B	0,59714	1,299974	0,074748
	C	0,23685	0,515622	0,025884
	Si	0,16601	0,361404	0,0103
	<b>Toplam</b>			<b>0,110933</b>
<b>60B<sub>4</sub>C40SiC</b>	B	0,52749	1,148346	0,066030
	C	0,24416	0,531536	0,026683
	Si	0,22835	0,497118	0,014168
	<b>Toplam</b>			<b>0,106881</b>

Literatürde, TRIGA Mark-II nükleer reaktörü Nötron Howitzer (Pu-Be) sayım sistemi için farklı yöntemler önerilmektedir. Örneğin Topuz ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada nükleer cihazların güvenli çalışması için radyasyon dozunun izlenmesi için yalnızca ana radyoaktif kaynaktan gelen nötron emisyonları değil, aynı zamanda nötron yakalama gama- ışınları ve elastik olmayan nötron saçılımından gelen gama ışınlarını da tesis personeli tarafından alınan toplam doza katkıda bulunduğu için MCNP5 simülasyon kodu kullanarak eşdeğer doz oranlarını takip etmişlerdir [20]. Topuz ve Reyhancan tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise 5-Ci <sup>239</sup>Pu-Be nötron kaynağına sahip bir Nuclear-Chicago NH<sub>3</sub> Howitzer kaynağının nötronik analizini gerçekleştirmek için MCNP5 simülasyon kodunu kullanmışlar ve böylece nötron aktivasyon analizi için geniş bir enerji spektrumu kullanmışlardır [21]. Bir diğer çalışmada Tekin ve arkadaşları, SiO<sub>2</sub>-PbO-CdO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> camlarının alfa, proton, nötron ve gama radyasyonu karşı davranışını inceleyerek nükleer performanslarını incelemişlerdir [22]. Elde edilen simülasyon sonuçların deneysel çalışmalarla desteklenmesi ile literatüre büyük katkı sağlanacağı öngörülmektedir.

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada temel hedefimiz değişen oranlarda elde edilen  $B_4C$  kompozit malzemeleri için nötron zırhlama parametrelerinin deneysel ölçümlerle simülasyon sonuçlarının kıyaslanmasıdır. Monte Carlo yöntemi ile radyasyon etkileşimlerinin gerçeğe uygun bir biçimde hesaplanması, hedef çekirdeğe ve gelen radyasyonun enerjisine bağlı olan tesir kesitinin doğru şekilde modellenmesine bağlıdır. Böyle gerçekçi bir modelleme için bilgisayar ortamında oluşturulmuş veri tabanlarına ihtiyaç vardır. Bu

yüzden bu çalışmada sürekli enerjiye sahip ve nükleer/atomik veri kütüphanelerini kullanan MCNP yazılımı kullanılmıştır. Bu çalışmada daha önce Büyük tarafından deneysel olarak  $B_4C$  ve  $B_4C-SiC$  kompozit malzemelerin Pu-Be Nötron Howitzer (NH<sup>-3</sup>) kaynağı için ölçülen kalınlık-bağılı sayım değerlerinin MCNP6 ile karşılaştırılması yapılmıştır. 100B<sub>4</sub>C, 80B<sub>4</sub>C20SiC, 70B<sub>4</sub>C30SiC ve 60B<sub>4</sub>C40SiC kodlarıyla Bor içerikli malzemelerin nötron zırhlama özelliğine bakılmıştır. Radyasyon zayıflatma oranları artan sıraya göre 100B<sub>4</sub>C>80B<sub>4</sub>C20SiC>70B<sub>4</sub>C30SiC>60B<sub>4</sub>C40SiC olarak belirlenmiştir içerik olarak Bor element yüzdesinin yüksek olduğu malzeme en yüksek zırhlamaya sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışmada kullanılan içeriklerden en iyi zırhlama özelliğine sahip olan materyalin bor içeriğince zengin sert bir malzeme ve düşük atom ağırlığı olmasından dolayı, 100B<sub>4</sub>C kodlu bileşenin olduğu belirlenmiştir. Mersin Akkuyu Nükleer santralinin, ülkemize kurulumuyla birlikte artık belirtilen tüm bu olasılıksal nötron etkileşimlerin çıktılarını hazırlıklı olmak ve uygun zırhlama malzemesinin üretilmesi için çeşitli simülasyonların önceden gerçekleştirilmesi ülkenin kaynaklarının doğru kullanılmasına katkı sağlaması beklenmektedir. Elde edilen sonuçlar nötron radyasyonun deneysel ve teorik sonuçları arasındaki farkı göstererek, simülasyon çalışmalarının yapılmasının ne derece önemli olduğunu ispatlamaktadır.

#### Teşekkür (Acknowledgements)

Bu çalışmada kullanılan alt yapı olanakları, Bandırma Onyedü Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından BANU-BAP-21-1003-016 ve BANU-BAP-21-1003-017 numaralı projeler ile desteklenmiştir.



## References

- [1] Gencil, O., Brostow, W., Ozel, C., & Filiz, M. (2010). An Investigation on the concrete properties containing colemanite. *International Journal of Physical Sciences*, 5(3), 216-225. <http://www.academicjournals.org/IJPS>.
- [2] Barbieri, S. (2019). *DNA damage by charged and neutral radiation at different spatial and temporal scales: integrating Monte Carlo simulations with in vitro experiments* [Doctoral dissertation, University of Pavia].
- [3] Rinard, P. (1991). Neutron interactions with matter. In D. Reilly, N. Ensslin, H. Smith Jr., & S. Kreiner (Eds.) *Passive Nondestructive Assay of Nuclear Materials* (pp. 375-377). ISBN 0160327245.
- [4] Singh, V. P., Medhat, M. E., & Badiger, N. M. (2014). Utilization of Geant4 Monte Carlo simulation method for studying attenuation of photons in normal and heavy concretes at high energy values. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 300, 325-331. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-2984-6>.
- [5] Buyuk, B., Tugrul, A. B., Demir, E., Aktop, S., & Addemir A, O. (2017). Boron carbide particle size effects on thermal neutron attenuation behavior of boron carbide-titanium diboride composites. In : V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, and C. H. Kam (Eds.), *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures* (pp. 106-109). World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. [https://doi.org/10.1142/9789813224537\\_0025](https://doi.org/10.1142/9789813224537_0025).
- [6] Martz, R. L. (2017). *The MCNP6 Book On Unstructured Mesh Geometry: User's Guide for MCNP 6.2.1*. U.S. Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information. <https://doi.org/10.2172/1467189>.
- [7] Jaeger, T. (1965). *Principles of Radiation Protection Engineering*. McGraw-Hill Book Company. ISBN 1114788317.
- [8] Cierjacks, S., & Smith, A. B. (1988). Neutron sources. In S. Igarashi (Ed.), *Nuclear data for science & technology*. Saikon Publishing Co, Ltd.
- [9] Holmes, R. J. (1982). *Gamma ray and neutron sources* (Report No. AAEC/S-24). Australian Atomic Energy Commission Research Establishment. Retrieved from [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:14792880](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:14792880).
- [10] Bauer, G.R. (1993). *Neutron sources*. In A. Furrer (Ed.), *Neutron Scattering* (pp. 331-357). PSI-Proceedings No. 93-01, ISSN 1019-6447, Paul Scherrer Institute, Villigen.
- [11] Gaylan, Y., Bozkurt, A., & Avar, B., (2021). Investigating thermal and fast neutron shielding properties of B4C, B2O3, Sm2O3, and Gd2O3 doped polymer matrix composites using Monte Carlo simulations. *Süleyman Demirel University Faculty of Arts and Science Journal of Science*, 16(2), 490-499. <https://doi.org/10.29233/sdufeffd.933338>.
- [12] Mughabghab, S. F. (2003). *Thermal neutron captures cross sections resonance integrals and g-factors* (Report No. INDC(NDS)-440). Retrieved from <https://www.osti.gov/etdweb/biblio/20332542>
- [13] Auden, E. C., Quinn, H. M., Wender, S. A., O'Donnell, J. M., Lisowski, P. W., George, J. S., ... & Black, J. D. (2020). Thermal neutron-induced single-event upsets in microcontrollers containing boron-10. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 67(1), 29-37. doi 10.1109/TNS.2019.2951996.
- [14] Buyuk, B., Goncu, Y., Tugrul, A. B., & Ay, N. (2020). Swelling on neutron induced hexagonal boron nitride and hexagonal boron nitride-titanium diboride composites. *Vacuum*, 177, 109350. doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109350.
- [15] Werner, C. J., Bull, J. S., Solomon, C. J., Brown, F. B., McKinney, G. W., Rising, M. E., ... & Casswell, L. (2018). *MCNP version 6.2 release notes* (Report No. LA-UR-18-20808). Los Alamos National Laboratory (LANL). doi.org/10.2172/1419730.
- [16] Los Alamos National Laboratory. (2000). MCNP6-A General Monte Carlo N-Particle Transport Code (Version 6). <https://s3.cern.ch/inspire-prod-files-7/778c669e8d3bb59ccf6fb868a6061450c>.
- [17] Buyuk, B., & Tugrul, A. B. (2014). Gamma and neutron attenuation behaviours of boron carbide-silicon carbide composites. *Annals of Nuclear Energy*, 71, 46-51. doi.org/10.1016/j.anucene.2014.03.026.
- [18] Orak, S., & Baysoy, D. Y. (2013). Neutron shielding properties of concrete with boron and boron containing mineral. *Academic Platform-Journal of Engineering and Science*, 1(1), 15-19. doi:10.5505/apjes.2013.99609.
- [19] Büyük, B., & Tuğrul, B. (2015). Investigation on the Behaviours of TiB2 Reinforced B4C-SiC Composites Against Co-60 Gamma Radioisotope Source. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 21(1), 24-29. doi: 10.5505/pajes.2014.29052.
- [20] Topuz, A. I., & Reyhancan, I. A. (2018). 3D Surface Radiation Dosimetry of a Nuclear-Chicago NH3 Neutron Howitzer. arXiv preprint, arXiv:1806.02387. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1806.02387>.
- [21] Topuz, A. I., & Reyhancan, I. A. (2018). Neutronic Analysis of a Nuclear-Chicago NH3 Neutron Howitzer. arXiv preprint, arXiv:1806.05255. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1806.05255>.
- [22] Tekin, H. O., Kavaz, E., Papachristodoulou, A., Kamislıoglu, M., Agar, O., Altunsoy Guclu, E. E., Kilicoglu, O., & Sayyed, M. I. (2019). Characterization of SiO2-PbO-CdO-Ga2O3 glasses for comprehensive nuclear shielding performance: Alpha, proton, gamma, neutron radiation. *Ceramics International*, 45(15), 19206-19222. <https://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.168>.

---

## YAZAR KILAVUZU

### GENEL BİLGİLER

- Makale başvurusu için Makale Metni Dosyası, Telif Hakkı Devir Dosyası ve Benzerlik Oran Dosyası olmak üzere üç ayrı formun doldurulması ve sisteme yüklenmesi gerekmektedir.
- Başvurularda iletişimde bulunulacak yazar ve diğer yazarların iletişim bilgileri bulunmalıdır.
- Makale metni içerisindeki makale kontrol listesi ve kapak sayfası eksiksiz olarak doldurulmalıdır.
- Makale metni dosyası içerisinde bulunan makale kontrol listesi ve kapak sayfası eksiksiz doldurulmalıdır.
- Derleme makalelerde başka yayınlara ait şekil ve tablolar kullanılacaksa, kaynak gösterilecek makalenin yayıncısından izin alınmalıdır. Yayıncıdan izin alındığı ve şekillerin uyarlanıp uyarlanmadığı veya doğrudan kullanılıp kullanılmadığı bilgisi şekil başlığında belirtilmelidir. İlgili izin yazısının journalofboron@tenmak.gov.tr adresine gönderilmesi gerekmektedir.
- Her makale, konusu ile ilgili en az iki hakeme gönderilerek şekil, içerik, özgün değer, uluslararası literatüre katkısı bakımından incelenir. Hakem görüşlerinde belirtilen eksikler tamamlandıktan sonra, son baskı formatına getirilir ve yazarlardan makalenin son halinin onayı alınır. Dergide basıldığı haliyle makale içinde bulunabilecek hataların sorumluluğu yazarlara aittir.

### MAKALE METNİ DOSYASI

- Makale metninin yazımında yazım kurallarına uyulması gerekmektedir.
- Makale metninde kapsayıcı ve bilimsel bir dil kullanılmalıdır.
- Makale metni referanslar dahil araştırma makaleleri için 14.000 kelimeyi tarama makaleleri için ise 22.000 kelimeyi geçmemelidir.
- Makalenin metni, Times New Roman 12 punto ile Makale Metni Dosyası'nın sayfa düzeni değiştirilmeden yazılmalıdır.
- Makale metninin Microsoft Office Word 2010 ve üzeri bir kelime işlemci ile hazırlanması ve yazım hatalarının kontrol edilmesi ve düzeltilmesi gerekmektedir.
- Eğer makale Türkçe ise, Türkçe başlıklarla bire bir uyumlu olacak şekilde oluşturulmuş İngilizce başlıklar parantez içerisinde yazılmalıdır.
- Makale içerisinde kullanılan kısaltma ve sembollerin anlamları ilk kullanıldıklarında açıklanmalıdır.

- Makale metni içerisindeki alt başlıklar numaralandırılmalıdır. Numaralandırma işlemleri ana bölümler için 1.'den başlamalı ve tüm ana başlıklar (Özet, Teşekkür ve Kaynaklar ve Ekler bölümleri hariç) için devam etmelidir. İkincil başlıklar ana bölüm numaralandırmasına uygun olarak 1.1., 1.2., 1.3., ... şeklinde devam etmelidir. Üçüncü başlıklar ikinci başlıklara uygun olarak 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., ... şeklinde devam etmelidir.

### TELİF HAKKI DEVİR DOSYASI

- İmzalı Telif Hakkı Devir Dosyası taranarak sisteme yüklenmelidir.
- İmzalı Telif Hakkı Devir Dosyası'nı göndermeyen yazarların başvuruları değerlendirilmeye alınmaz.

### BENZERLİK ORAN DOSYASI

- Makalenin referanslar bölümü hariç metni "iThenticate" veya "Turnitin" programları ile taranmalıdır.
- Benzerlik oranı raporunun PDF formatında sisteme yüklenmelidir.
- Benzerlik oranı %15'in üzerinde olmamalıdır.

### GİZLİLİK POLİTİKASI

Journal of Boron gizliliğe saygı duymaktadır. Kişisel bilgiler, sadece derginin belirtilen amaçları doğrultusunda kullanılacak ve üçüncü kişilerle paylaşılmayacaktır.

---

---

## YAZIM KURALLARI

### MAKALE BAŞLIĞI

- Makale başlığı standart kısaltmalarla birlikte en çok 15 kelimededen oluşmalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce başlıkla bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe makale başlığı da oluşturulmalıdır.

### ÖZET

- Özet, 250 kelimeyi geçmemelidir.
- Standart olmayan kısaltmalar ilk kullanıldığında tam açıklamalarından sonra parantez içerisinde yazılmalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce özetle bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe özet de oluşturulmalıdır.

### ANAHTAR KELİMELER

- En fazla 5 anahtar kelime, alfabetik sıraya göre yazılmalıdır.
- Kısaltmalar anahtar kelime olarak kullanılmamalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce anahtar kelimelerle bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe anahtar kelimelere de oluşturulmalıdır.

### GİRİŞ

- İlgili literatürün özeti, çalışmanın amacı ve özgün değeri ve kurulmuş olan hipotezi içermelidir.
- Kaynaklar, toplu olarak ve aralıklı verilmemeli (örnek [1-5] veya [1, 2, 3, 5, 8]), her kaynağın çalışmaya katkısı irdelenmeli ve metin içerisinde belirtilmelidir.

### MALZEMELER VE YÖNTEMLER

- Yürütülmüş olan çalışma deneysel bir çalışma ise deney prosedürü/metodu anlaşılır bir şekilde açıklanmalıdır.
- Teorik bir çalışma yürütülmüşse teorik metodu detaylı bir şekilde verilmelidir.
- Yapılan çalışmada kullanılan metot daha önce yayınlanmış bir metot ise diğer çalışmaya atıf yapılarak bu çalışmanın diğer çalışmadan farklı belirtilmelidir.

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

- Elde edilen sonuçlar açık ve öz bir şekilde verilmelidir.
- Elde edilen tüm sonuçlar atıf yapılarak literatür ile karşılaştırılmalıdır.
- Tablolar numaralandırılmalıdır ve düzenlenebilir formatta olmalıdır. Eğer makale Türkçe ise, tablo üst yazılarının bire bir İngilizce çevirileri parantez içerisinde verilmelidir.
- Makale içerisindeki şekiller numaralandırılmalıdır ve en az 300 dpi çözünürlükte olmalıdır. Şekillerin üzerindeki yazılar okunabilir büyüklükte ve yazı tipinde olmalıdır. Kabul edilen şekil formatları TIFF, JPG ve JPEG'dir. Eğer makale Türkçe ise, şekil alt yazılarının bire bir İngilizce çevirileri parantez içerisinde verilmelidir.

### SONUÇLAR

- Çalışmadan elde edilen ana sonuçlar ve çıkarımlar kısa ve öz bir şekilde verilmelidir.
- Çalışmaya ait gelecek perspektifleri bu bölümde verilir.

### TEŞEKKÜRLER

- Çalışmanın gerçekleşmesi için sağlanan maddi kaynaklar ve kullanılan altyapı bu bölümde belirtilir.
- Yazar Katkıları
- Her yazarın katkıları belirtilmelidir.
- Katkı rolleri şu şekildedir: kavramsallaştırma, veri analizi, veri iyileştirme, finansman sağlama, metodoloji, proje yönetimi, kaynak sağlama, yazılım analizi, denetim, doğrulama, görselleştirme, orijinal taslak yazma, inceleme yazma ve düzenleme.

### KAYNAKLAR

- Basılmış kaynakların DOI ve ISBN numarası belirtilmelidir.
- İnternet sitesi adresleri (URL) kaynak olarak verilmemelidir. Ancak metin içerisinde istatistiksel bir verinin geçtiği yerde veriden sonra belirtilebilir.
- Kaynaklar listesi metin içerisinden kullanılma sırasına uygun olarak numaralandırılmalıdır.
- Kaynaklar, "APA Publication Manual, Seventh Edition" kurallarına uygun olarak hazırlanmalıdır.
- Kaynaklar İngilizce olarak hazırlanmalıdır. Türkçe kaynakların İngilizce karşılıkları köşeli parantez içerisinde belirtilmelidir.
- APA formatı ve örneklerle aşağıdaki bağlantıdan ulaşılabilir.  
<https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples>

### EKLER

- Makaledeki ekler EK A (Appendix A), EK B (Appendix B) ve EK C (Appendix C) vb. olarak adlandırılmalıdır.
- Ekler içerisindeki denklemler A1, A2, A3 vb. olarak adlandırılmalıdır, tablo ve şekiller Tablo A1, Tablo A2, Şekil A1, Şekil A2 vb. olarak adlandırılmalıdır.

---

## AUTHOR'S GUIDE

### GENERAL INFORMATION

- For article application, 3 individual files which are Manuscript File, Copyright Transfer File and Similarity Ratio File, must be filled in and uploaded to the system.
- Applications should include the contact information of the author and other authors to be contacted.
- The article checklist and cover page in the Manuscript File should be filled in completely.
- Each article is sent to at least two referees related to its subject and examined in terms of format, content, novelty, contribution to literature.
- If figures and tables from other publications are to be used in review articles, permission must be obtained from the publisher of the article to be cited. The information that permission has been granted from the publisher and whether the figures have been adapted or used directly should be mentioned in the figure caption. The relevant permission letter should be sent to [journalofboron@tenmak.gov.tr](mailto:journalofboron@tenmak.gov.tr).
- After the deficiencies stated in the referee's comments are completed, it is brought to the final print format and the approval of the final version of the article is obtained from the authors. The responsibility of errors that may be found in the article as it is published in the journal belongs to the authors.

### MANUSCRIPT

- Writing rules must be followed, during writing of the manuscript.
- Inclusive and scientific language must be used in the manuscript.
- Manuscript should not exceed 14,000 words for research articles and 22,000 words for review articles, including references.
- The manuscript should be written in Times New Roman 12 points without changing the page layout of the Manuscript File.
- The manuscript should be prepared with a word processor of Microsoft Office Word 2010 and above, and spelling errors

should be checked and corrected.

- Abbreviations and symbols used in the manuscript must be explained when used for the first time.
- Subheadings in the article should be numbered. Numbering should start at 1 for the main section and continue for all main headings (except the Summary, Acknowledgments and References and Appendices sections). Secondary titles continue as 1.1., 1.2., 1.3., ... in accordance with the main chapter numbering. The third headings continue as 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., ... in accordance with the second headings.

### COPYRIGHT TRANSFER FILE

- Signed Copyright Transfer File should be scanned and uploaded to the system.
- Applications of the authors who do not send the signed Copyright Transfer File will not be evaluated.

### SIMILARITY RATIO FILE

- The manuscript should be scanned with "iThenticate" or "Turnitin" programs, except for the references section.
- The similarity ratio report should be uploaded to the system in PDF format.
- The similarity ratio should not exceed 15%.

### PRIVACY POLICY

Journal of Boron respects privacy. Any personal information will only be used in line with the stated purposes of the journal and will not be shared with third parties.

---

---

## WRITING RULES

### TITLE

- The title of the manuscript should consist of a maximum of 15 words with standard abbreviations.

### ABSTRACT

- The abstract should not exceed 250 words.
- Non-standard abbreviations should be written in parentheses after their full explanation, when they are used for the first time.

### KEYWORDS

- A maximum of 5 keywords should be written in alphabetical order.
- Abbreviations should not be used as keywords.

### INTRODUCTION

- The summary of the relevant literature, aim and novelty of the study, and the established hypothesis should be included.
- References should not be given in bulk and in intervals (example [1-5] or [1, 2, 3, 5, 8]), the contribution of each source to the study should be examined and stated in the text.

### MATERIALS AND METHODS

- If the study carried out is an experimental study, the test procedure/method should be clearly explained.
- If a theoretical study has been carried out, the theoretical method should be given in detail.
- If the method used in the study is a previously published method, the other study should be mentioned by citing.

### RESULTS AND DISCUSSION

- Obtained results should be given in a clear and concise manner.
- All of the results should be compared with the literature by citing.
- Tables should be numbered and in editable format.
- Figures in the manuscript should be numbered and have at least 300 dpi resolution. The texts on the figures should be in legible size and font. Accepted figure formats are TIFF, JPG, and JPEG.

### CONCLUSIONS

- Main conclusions and inferences obtained from the study should be given concisely.
- Future perspectives of the study are given in this section.

### ACKNOWLEDGEMENTS

- The financial resources provided and the infrastructure used during the study are specified in this section.

### AUTHOR CONTRIBUTIONS

- Contributions of each author must be stated.
- Contribution roles are as follows: conceptualization, data analysis, data curation, funding acquisition, methodology, project administration, sourcing, software analysis, supervision, validation, visualization, writing original draft, writing review and editing.

### REFERENCES

- DOI and ISBN numbers of printed sources should be specified.
- Website addresses (URLs) should not be given as a source. However, it can be specified after the data where a statistical data is mentioned in the text.
- The list of references should be numbered according to the order in which they are used in the text.
- References should be prepared in accordance with the rules of "APA Publication Manual, Seventh Edition".
- References should be prepared in English. English equivalents of sources should be indicated in square brackets.
- APA format and examples can be found at the link below.  
<https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples>

### APPENDICES

- Appendices in the manuscript must be named as Appendix A (Appendix A), Appendix B (Appendix B) and Appendix C (Appendix C) etc.
  - Equations in the appendices must be named as A1, A2, A3, etc., and table and figures numberings must be named as Table A1, Table A2, Figure A1, Figure A2 etc.
-



## İÇİNDEKİLER/CONTENTS

<b>Investigation of the effect of cyclic borate ester groups in acrylic copolymers on paint and varnish coatings</b> .....	<b>1</b>
Cemil Dizman, Samet Sarica, Levent Babayigit	
<b>Lüminesans özellik gösteren hekzagonal bor nitrür üretiminin araştırılması</b> .....	<b>12</b>
Janserin Özkurt, Nuran Ay	
<b>Enhancing the thermal and electrochemical properties of 18650 type Li-ion batteries via boron nitride coating</b> .....	<b>19</b>
Semih Engün, Burak Tarhan, Benan Elmusa, Servet Turan, Hikmet Karakoç, Nuran Ay	
<b>Exploring the interaction of water with boron surfaces using density functional theory</b> .....	<b>25</b>
Esra Eroğlu, Hande Toffoli, Rasiha Nefise Mutlu, Jayaraman Kandasamy, Mehmet Karaca, İskender Gökalg	
<b>Küresel grafitli dökme demirin darbe dayanımı üzerinde borlama işleminin etkisi</b> .....	<b>32</b>
Yağmur Laleci, Uğur Kuruoğlu, Ferhat Gül	
<b>Bor karbür-silisyum karbür kompozit malzemelerin nötron zayıflatma özelliklerinin MCNP6 simülasyonu ile incelenmesi</b> .....	<b>40</b>
Bülent Büyük, M. Murat Yaşar, Nuri Yorulmaz, Miraç Kamışlıoğlu	

### TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok, 06530, Ankara

Tel: (0312) 201 36 00

Faks: (0312) 219 80 55

e-mail: [boren.journal@tenmak.gov.tr](mailto:boren.journal@tenmak.gov.tr)

web:<https://dergipark.org.tr/boron>