



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aylin YASEMİN

SENTETİK KOLEMANİTTEN
MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE
KALSİYUM HEKZABORÜR SENTEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

OSMANIYE – 2021

**T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SENTETİK KOLEMANİTTEN MEKANOKİMYASAL
YÖNTEM İLE KALSİYUM HEKZABORÜR SENTEZİ**



Aylin YASEMİN

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

**OSMANIYE
MAYIS-2021**

TEZ ONAYI

SENTETİK KOLEMANİTTEN MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE KALSİYUM HEKZABORÜR SENTEZİ

Aylin YASEMİN tarafından Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Fırat KARABULUT danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.



Yukarıdaki jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve /..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.....

Bu Çalışma OKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

.....
Aylin Yasemin



ÖZET

SENTETİK KOLEMANİTTEN MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE KALSİYUM HEKZABORÜR SENTEZİ

Aylin YASEMİN
Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Fırat KARABULUT

Mayıs-2021, 100 sayfa

Bu çalışma kapsamında toprak alkali metal borürler sınıfından, kıymetli bir bor uç ürünü olan kalsiyum hekzaborürün (CaB_6) ekonomik bir şekilde sentezi çalışılmıştır. Metal borürler, formüllerindeki bor/metal oranına göre adlandırılır, metalce zengin ve borca zengin olmak üzere iki sınıfta değerlendirilirler. Birçok metalin bor ile etkileşimi sonucunda çok çeşitli ikili bileşikler oluşmaktadır. MB_6 fazı her durumda uygun miktarda bor ve metalin reaksiyonu sonucu oluştuğu için metal borürlerin en kararlısıdır. CaB_6 buna bir örnektir. CaB_6 , refrakter özelliklere sahip bir bor ürünü ve aynı zamanda ileri uç bor ürünlerinin sentez reaksiyonunda da reaktif olarak kullanılabilen kıymetli bir ara üründür. Yapılan çalışmada sentetik kolemanit kullanılarak ve karbotermal yöntemde var olduğu gibi yüksek sıcaklık gereksinimi olmadan, oda şartlarında herhangi bir ara basamak veya ara ürüne gerek duymaksızın kalsiyum hekzaborür sentezi gerçekleştirilmiştir. Pahalı reaktiflerin ve yüksek proses gereksinimlerinin olmaması bu sentezin ekonomik yollarla gerçekleştirilebilmesini mümkün kılmıştır. Ürünün karakterizasyonunda FT-IR ve XRD analizlerine başvurulmuştur. XRD kırınım desenlerinde, sentezlenmiş olan kalsiyum hekzaborüre ait pikler görüldüğü gibi önerilen reaksiyona göre yan ürün olan kalsiyum oksit piklerinin var olduğu da görülmüştür. Karakterizasyonu yapılan ürün saflaştırılmış, kül fırınında 900°C 'de yakılmış ve FT-IR analizi yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bilyeli Değirmen, Bor, Kalsiyum Hekzaborür, Mekanokimyasal Yöntem, Metal Borür

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CALCIUM HEXABORIDE FROM SYNTHETIC COLEMANITE BY MECHANOCHEMICAL METHOD

Aylin YASEMİN

Master of Science, Department of Chemical Engineering
Supervisor: Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Fırat KARABULUT

May-2021, 100 pages

In this study, the economical synthesis of calcium hexaboride (CaB_6), a valuable boron end product from the alkaline earth metal borides class, was studied. Metal borides are named according to the boron / metal ratio in their formulas and are classified in two classes as metal-rich and boron-rich. As a result of the interaction of many metals with boron, a wide variety of binary compounds are formed. MB_6 phase is the most stable of metal borides because it is formed as a result of the reaction of appropriate amount of boron and metal in all cases. CaB_6 is an example. CaB_6 is a boron product with refractory properties and also a valuable intermediate product that can be used as a reagent in the synthesis reaction of advanced end boron products. In the study, calcium hexaboride synthesis was carried out using dehydrated colemanite and without the need for high temperature as in the carbothermal method, without the need for any intermediate step or intermediate product. The absence of expensive reagents and high process requirements made it possible to achieve this synthesis in an economical way. FT-IR and XRD analysis were used in the characterization of the product. In XRD diffraction patterns, it was also observed that calcium oxide peaks, which are byproducts according to the proposed reaction, exist, as can be seen from the peaks belonging to the synthesized calcium hexaboride. The characterized product was purified at 900°C , burned in the ash furnace and FT-IR analysis was performed.

Key Words: Ball Mill, Boron, Calcium Hexaboride, Mechanochemical Method, Metal Boride



Çok kıymetli canım aileme...

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez konumun belirlenerek tez çalışmamın yürütülmesini üstlenen, bu çalışma boyunca tüm bilgilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini benden esirgemeyen ve tezimin yazılma sürecinde büyük emeği olan, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi öğretim üyelerinden danışman hocam sayın Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Fırat KARABULUT'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada maddi destek sağlayan Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi BAP Yönetim Birimine (OKÜBAP-2019-PT3-024 no'lu proje) teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların yapılmasında laboratuvar ve ekipman desteği için Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca hep yanımda olan, bana her türlü desteği sağlayan nişanlım Ozan SUCU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince beni maddi, manevi destekleyen ve güvenen çok sevdiğim annem Türkan, babam Yunus, abilerim Mehmet ve Ali Emre, yengem Nilay, neşe kaynağım yeğenlerim Ali Aras ve Yunus Sarp YASEMİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İTHAF SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Bor Tarihçesi.....	3
1.2. Bor Elementi	4
1.3. Borun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	5
1.4. Bor Mineralleri ve Yeryüzündeki Dağılımı	9
1.4.1. Bor Minerallerinin Oluşumu	9
1.4.2. Başlıca Bor Mineralleri	11
1.4.3. Dünyada Bor Yatakları ve Rezervleri	20
1.4.4. Türkiye’de Bor Yatakları ve Rezervleri	26
1.5. Bor Madenciliği ve Bor Zenginleştirme Yöntemleri.....	33
1.6. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları	37
1.7. Bor Bileşikleri ve Üretim Yöntemleri	39
1.8 Refrakter Malzemeler.....	56
1.9. Kalsiyum Hekzaborür	59
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	63
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	69
3.1. CAB ₆ sentezi	70
3.2. Saflaştırma ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	70
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	73
4.1. XRD ve FT-IR Analiz Sonuçları.....	73
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	93
EKLER.....	94

EK-1 Özel Üretim Yüksek Enerji Çarpımlı Speks Tipi Değirmen.....	94
EK-2 Jasco 480 Plus Marka FT-IR Cihazı.....	95
EK-3 Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR.....	96
EK-4 Plas-Labs Simplicity 888 Marka Kontrollü Atmosfer Cihazı	97
EK-5 Graseby Specac Marka Pres Cihazı.....	98
EK-6 Protherm Marka Kül Fırını.....	99
EK-7 Sentezlenen Ürünün Çökelek Hali	100



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Ticari öneme sahip bor mineralleri	13
Çizelge 1.2. Dünya bor rezervleri (B ₂ O ₃ %)	23
Çizelge 1.3. Eti Maden rezerv miktarları	30



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Periyodik tabloda bor	5
Şekil 1.2. a) Borun kristal yapısı b) Elementel bor	6
Şekil 1.3. İkosahedral B ₁₂ yapısı	7
Şekil 1.4. a) Borun β-rombohedral yapısı b) Düzenli ikosahedral B ₁₂ yapısı	7
Şekil 1.5. Bor yataklarının oluşumunu gösteren playa gölü çökelişi	10
Şekil 1.6. Doğada bor elementi döngüsü	11
Şekil 1.7. Tinkal'ın görünümü	14
Şekil 1.8. Boraks pentahidratın görünümü	15
Şekil 1.9. Kernit görünümü	15
Şekil 1.10. Kolemanit görünümü	16
Şekil 1.11. Pandemit görünümü	17
Şekil 1.12. İnyoit görünümü	18
Şekil 1.13. Üleksit görünümü	18
Şekil 1.14. Probertit Görünümü	19
Şekil 1.15. Hidroborasit görünümü	20
Şekil 1.16. Dünyadaki başlıca bor yatakları	21
Şekil 1.17. Dünya Bor Üretiminin Üreticilere Göre Dağılımı (B ₂ O ₃ bazında %)	24
Şekil 1.18. Yıllara Göre Dünya Bor Ürünleri Tüketimi (Bin ton)	25
Şekil 1.19. Bor Tüketiminin Bölgelere Göre Dağılımı (%)	25
Şekil 1.20. Türkiye'de bulunan bor yataklarının dizilim şekli	28
Şekil 1.21. Bor yataklarındaki minerallerinin dağılımı	29
Şekil 1.22. Eti Maden bor ürünleri ihracatı (milyon dolar)	31
Şekil 1.23. Eti Maden'in 2019 yılı ihracat miktarının bölgelere göre dağılımı	31
Şekil 1.24. Rafine bor ürün üretim kapasitesi ve fiili üretimler (bin ton)	32
Şekil 1.25. Yıllar itibarıyla dünya bor pazarındaki üreticilerin payları (miktar bazında)	32
Şekil 1.26. Eti Maden ve ana rakip firmanın bor ürünleri satışları (bin ton B ₂ O ₃ bazında)	33
Şekil 1.27. Schlesinger prosesi akış şeması	43
Şekil 1.28. Metal borür oluşturan metaller ve özellikleri	45
Şekil 1.29. CaB ₆ tipi hekzaborürlerin kristal yapısı	47

Şekil 1.30. İki reaktan arasındaki mekanokimyasal reaksiyonun şematik gösterimi.	48
Şekil 1.31. Mekanik alaşımlama prosesinin öğütme prensibi	49
Şekil 1.32. Değirmen içerisindeki bilye hareketlerinin şematik gösterimi	50
Şekil 1.33. Refrakter malzemelerin sınıflandırılması	56
Şekil 1.34. Kalsiyum hekzaborürün oktahedral yapısı	60
Şekil 1.35. Kalsiyum hekzaborürün bağ yapısı	61
Şekil 1.36. Kalsiyum hekzaborürün kristal yapısı	61
Şekil 4.1. Reaksiyon ürünlerinin XRD kırınım desenleri	74
Şekil 4.2. Sentezlenen ürünün XRD analizi.....	74
Şekil 4.3. Sentezlenen numunenin FT-IR analizi	75
Şekil 4.4. Sentezlenen numunenin FT-IR analizi	76
Şekil 4.5. 840 dakika sabit reaksiyon süresinde karbonun aşırılık oranının FT-IR pik alanı üzerine etkisi.....	77
Şekil 4.6. 10 sabit aşırılık oranında reaksiyon süresinin FT-IR pik alanı üzerine etkisi	77
Şekil 4.7. Safsızlıkları giderilmiş olan ürünün FT-IR analizi	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simge

A/cm ²	Akım yoğunluğu
eV	Elektron volt
°C	Santigrat derece
GPa	Giga pascal
g/cm ³	Yoğunluk
K	Kelvin
Kbar	Kilobar
K/dk	Kelvin/dk
kJ/mol	Molar enerji
M	Molar
Mohs	Sertlik birimi
Ph	Potansiyel Hidrojen
Ppm	Milyonda bir
Rpm	Dönme hızı
μΩ-cm	Özdirenç

Kısaltmalar

EDS	Enerji Dağılım Spektrofotometresi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
MTA	Maden Tetkik ve Arama
XRD	X-ışınları Difraktometresi

1. GİRİŞ

Türkiye, dünya bor rezervlerinin büyük bir miktarına sahip olup, borun kalitesi, çeşitliliği, işletme maliyeti ve tenör avantajları ile dünyada birinci sıradadır. Dünyada gelişen teknoloji ile bor tüketimi artmakta, çok geniş kullanım alanına sahip olması ve gün geçtikçe yeni kullanım alanlarının ortaya çıkmasıyla birlikte bor minerali dünya ekonomisi için vazgeçilmez bir hammadde olmaktadır. Ülkemiz coğrafi özellikleri bakımından stratejik bir konumda bulunmakla birlikte verimli topraklara sahip, maden kaynağı ve çeşitliliği bakımından zengindir. Bor kullanım alanı, katma değeri ve kâr marjının çok yüksek olması nedeniyle önemli bir elementtir. Bor mineralleri tarih boyunca kullanılmış ve günümüz modern sanayileri içinde önemli bir hammadde olarak kullanılmaya devam edilmektedir.

Bor cevherleri ve bileşiklerini, gelişen üretim teknolojileri ve değişken endüstriyel kullanımlara uygun hale getirmek için gereken işlemler farklılık göstermektedir. Bor bileşikleri üç farklı şekilde sınıflandırılabilir. Birincisi borun madenden çıkarıldıktan sonra konsantre hale getirilmesi, ikincisi konsantre cevherin rafinasyonu veya tepkime sonucunda yüksek kapasitede üretilen rafine bor ürünleri, üçüncüsü ise özel tüketim alanlarına sahip olup rafine bor ürünlerine kıyasla daha düşük üretim kapasitesine sahip olan ileri bor uç ürünleridir. Bazı sanayi kolları konsantre boru tercih eder iken, bazıları ise rafine veya ileri bor uç ürünlerini tercih etmektedirler.

Dünya bor pazarında sınırlı üretici olması ve ürün çeşitliliği sebebiyle bor diğer madenlerden farklı bir konumdadır. Dünya bor tüketiminde cevher kullanımından ziyade rafine bor ürünleri borun en çok tüketilen türevi olduğu için rafine bor ürünlerine bir geçiş vardır. Bu geçişte cevher üretiminde söz sahibi olanların rafine ürün pazarına daha fazla oranda girmeye çalışmasını ve elde edilen rafine ürün kapasitelerini daha büyük yatırımlarla artırmalarının gereği gündeme gelmektedir.

Ham bor ve konsantre borun üretim maliyetini etkileyen en önemli faktörler; cevherin, yüzeye yakın olup olmadığı, cevherin bulunduğu konum, tenörü ve taşıma masraflarıdır. Toplam üretim maliyetini etkileyen en önemli faktörler ise üretim için kullanılan bor cevherinin birim maliyeti, kullanılan üretim teknolojisi ve taşıma masraflarıdır. Gelişmiş ülkeler, ülkemizden ihraç edilen ham cevher ve ana ürünlerini

cam sanayisinden bilişim sektörüne, nükleer sanayiden uzay sanayisine kadar pek çok alanda kullanılmaktadır. Ülkemizin sahip olduğu bor rezerv miktarı olarak göz önünde bulundurulduğunda bor cevherinin önemli ve stratejik bir kaynak olduğu açıkça görülmektedir.

Türkiye sahip olduğu ham boru işlemek için gerekli olan teknoloji ve tesisleşme sürecini devam ettirmektedir. Araştırma geliştirme çalışmaları dikkate alınarak, ülkemizin boru sadece tuz olarak kullanmaması, mevcut üretim teknolojilerinin geliştirilmesi, uç bor ürünlerinde çeşitlilik sağlanması, katma değeri yüksek, rekabetçiliği düşük ileri bor uç ürünlerinin üretilerek ülke ekonomisine kazandırılması üzerinde durulması gereken konulardan biridir. Geliştirilecek yöntemler sayesinde, küresel ölçekte yüksek fiyattan alıcı bulunacak, katma değeri yüksek ürünler üretilebilecektir. Ucuz hammaddelerin, geniş pazar payına sahip teknolojik ürünlere dönüşmesiyle birlikte dünya pazar payındaki hissemiz artacaktır. Yaşam standartlarının yükselmesi ve teknolojinin gelişimi, bor bileşiklerine duyulan ihtiyacı daha da artıracaktır.

Bu çalışmada, 1960'lı yıllarda kullanılmaya başlanmış olan refrakter özelliklere sahip ve aynı zamanda ileri uç bor ürünlerinin sentez reaksiyonunda ara ürün olarak kullanılan, kalsiyum hekzaborür (CaB_6) mekanokimyasal yöntem ile ekonomik olarak sentezlenmiştir. Kalsiyum hekzaborürün kullanım alanının artması ve farklı kullanım alanlarının ortaya çıkmasıyla birlikte endüstride önemli bir yere sahip olmaya başlamıştır. Çalışmanın amacı literatürde var olan yüksek sıcaklık ve birçok aşama gerektiren sentezlerden farklı olarak mekanokimyasal yöntem ile sıcaklık, basınç ihtiyacı olmadan oda şartlarında tek aşamada sentetik kolemanitten ekonomik olarak kalsiyum hekzaborürün sentezlenmesidir.

1.1 Bor Tarihçesi

İlk kez 4000 yıl önce ortaya çıktığı bilinen ve farklı kullanım alanları olan bor minerali, uygarlığın ilk zamanlarından itibaren çeşitli alanlarda kullanılmıştır. Bor, ilk olarak Babiller tarafından Uzak Doğu'dan ithal edilmiş ve ithal ettikleri boraksı altın işlemeciliğinde kullanmışlardır [1]. Bor ayrıca kuyumcular tarafından akışkanlığı artırmak ve seramikçiler tarafından ise sırlama işinde kullanılmıştır [2]. Mikrop öldürme özelliğinden dolayı Mısırlılar tarafından tıpta, metalurji ve mumyalama işlerinde, Antik Yunanlılar tarafından temizlik maddesi olarak kullanılmış olup Çinliler tarafından ise 2800 yıl önce porselen cilalamada kullanıldığı bilinmektedir [1-3]. Araplar tarafından ilk kez 875 yılında bor tuzlarından ilaç yapılmıştır [4].

762 senesinde bor mineralinin kullanım alanları ile ilgili ilk yazılı kaynağa Arap yerleşimlerinin olduğu bölgelerde rastlanılmıştır. Bu tarihten sonra kimya ile ilgili Arapça yazılan kaynakların çevrilmesi ile bor Çin'e, 12.ve 13.yy'da Avrupa'ya taşınmıştır [2].

İlk bor kaynağı Tibet Göllerinden elde edilmiş ve Himalayalar'dan Hindistan'a koyunlara bağlanan torbalarda bor getirilmiştir [1]. 15.yy'da boraks ticareti Venediklilerin eline geçmiş 200 yıl devam ettirilmiştir. 17.yy'da Hollandalılar ticareti üstlenmiş, işlenmesi ile ilgili yeterince bilgi birikimine sahip olmuşlardır [2]. 1771 yılında Franceska Lardoretta tarafından Tuscany (İtalya) yakınlarındaki sıcak kaynak suları içinde sassolitin varlığı saptanmıştır [4].

Elementel borun ilk olarak Gay-Lussac, Baron Louis Thenard ve İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından 1808'de Fransa'da bulunduğu bilinmektedir [3].

Tibet'ten Avrupa'ya Marco Polo'nun bor getirmesi ile 13.yy'da modern bor endüstrisi başlamış bulunmaktadır. İtalya'nın ardından 1852'de Şili'de endüstriyel olarak ilk boraks madenciliği başlamıştır. ABD'nin bazı eyaletlerinde önemli bor yataklarının bulunması ile birlikte ABD dünya bor ihtiyacını karşılayan birinci ülke haline gelmiştir [1,2]. Türkiye'de bulunan bor yataklarının varlığı Doğu Roma İmparatorluğu zamanından beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Türkiye'de ilk borat yataklarına batı Anadolu'da Balıkesir ili Susurluk ilçesinin Sultançayır bölgesinde rastlanmıştır. Bu bölgede bulunan cevher uzun bir süre yabancı şirketler tarafından işlenmiştir [4].

1923'lü yıllarda Türkiye Cumhuriyeti'nin ilk döneminde madenlerin işletilmesi yabancı firmalar tarafından yapılmıştır. Ülkemizde ilk maden işletmesi 1861 yılında çıkarılan Maaddin Nizannamesi ile birlikte 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme hakkı verilmesiyle başlamıştır [4].

MTA (Maden Tetkik ve Arama) ve Etibank gibi kamu kuruluşlarına 1935 yılında arama yapılabilmesi için ruhsat verilmiştir ve bu kurumlar arama çalışmalarını yaygınlaştırmışlardır. 1944 yılında madenlerin ülkemizde işlenmesi kararı verilerek Türk Boraks adı altında faaliyet gösteren İngiliz şirketin hakları 1968'de Etibank'a devredilmiştir. Bu devir işleminden sonra madenlerin işletilmesi faaliyeti tamamen Türk firmalarına geçmiştir [1].

Bigadiç'te 1950 yılında, Mustafa Kemal Paşa bölgesinde 1952 yılında kolemanit yatakları bulunmuştur. MTA 1956 yılında Emet-Kütahya bölgesinde linyit etütleri yapar iken Hisarcık ve Hamamköy bölgelerinde kolemanit yataklarına rastlamışlardır. 1958'de bulunan bu yatakların işletme hakkı Etibank'a verilmiştir [4].

1960'lı yıllardan sonra bor mineralinin işletilebilmesi için tesisler projelendirilmiştir. 1968'de Bandırma tesislerinde 6000 ton/yıl kapasiteli borik asit ve 20.000 ton/yıl kapasiteli boraks fabrikaları işletilmeye başlanmış olup 1975'de ise 20.000 ton/yıl kapasiteli sodyum perborat fabrikası işletilmeye başlanmıştır. Sonra bu tesislerin kapasiteleri büyütülerek yapılan üretimler artırılmıştır [1]. 1978 yılından beri madenlerin çıkarılması, yatırımı ve pazarlanması Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından yürütülmektedir [4].

1.2. Bor Elementi

Bor, periyodik cetvelin 3A grubunun ilk elementi olup, atom numarası 5, simgesi B'dir. Şekil 1.1'de borun periyodik tablodaki yeri gösterilmiştir. 1808 yılında Fransız kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur [5]. Kelime kökeni Arapça buraq ve Farsça burah kelimelerinden gelmektedir [6].

	1 1A																	18 8A	
1	H 1.008																	2 He 4.003	
2	Li 6.941	2 2A	Be 9.012																
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31																	
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.9	36 Kr 83.8	
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 192.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197	80 Hg 200.5	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)	
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (257)	105 Db (260)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Uub (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuq (292)	117 Uus (293)	118 Uuo (294)	
6	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173	71 Lu 175					
7	90 Th 232	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)					

Şekil 1.1. Periyodik tabloda bor [7]

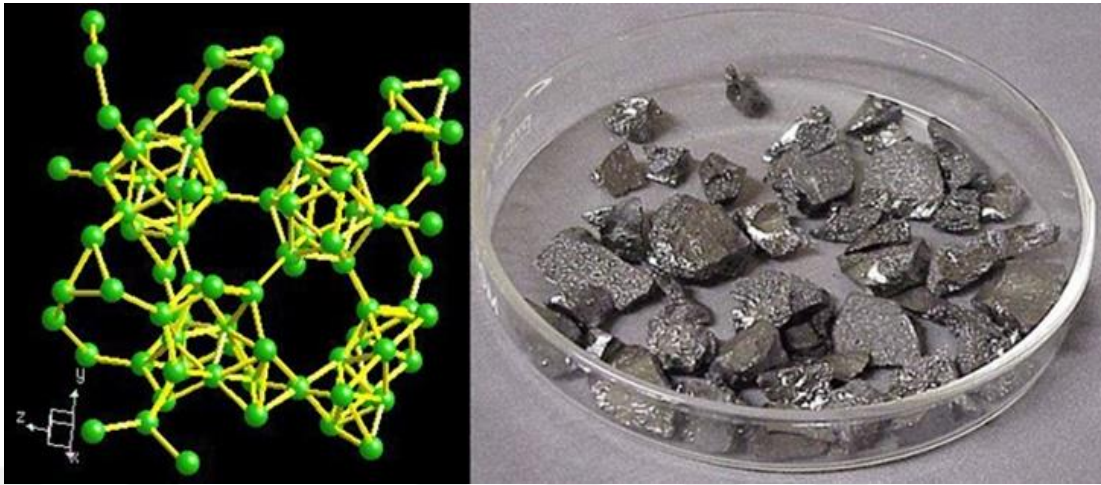
Bor yer kabuğunda bulunan elementler içindeki bulunma sıralamasına göre 51. elementtir. Doğada serbest bir element olarak değil sodyum, magnezyum, kalsiyum elementleri ile hidratlı bileşik şeklinde bulunmaktadır [3]. Yeryüzünde toprak, kaya ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir.

Bor, yer kabuğunun %0,001 ile %0,0003'ünü oluşturur ve doğada pek çok kayacın yapısında bulunur. Borun karada bulunma oranı yaklaşık olarak 1 ppm iken, denizde biraz daha fazladır. Az tuzlu kuzey denizlerinde bu değer 3 ppm iken, Akdeniz'de, Okyanus sahillerinde 5-6 ppm'e kadar çıkabilmektedir [8]. Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin fazla olduğu bor yataklarında yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutta borun oksijen ile bağ yapmış olan bileşikleri bulunmaktadır [9].

1.3. Borun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Bor, bulunduğu grubun en hafif elementidir [7]. Periyodik tabloda geçiş metalleri grubunda bulunup metal olmayan tek elementtir [3]. Doğada elementel halde bulunmayıp oksijenle bağ yapmaya yatkınlığından dolayı oksijenli bileşikleri halinde bulunur. Borun atom kütlesi 10,8 g, yoğunluğu 2,84 g/cm³, erime noktası 2200°C ve kaynama noktası 3660°C'dir. Kütle numaraları B¹⁰ ve B¹¹ olarak adlandırılan iki ayrı kararlı izotoptan oluşmaktadır. Bu izotoplarının doğada bulunma oranları ise sırasıyla %19,1-20,3 ve %79,87-80,9'dir. Ülkemizde B¹⁰ izotop oranı yüksek bor yatakları

bulunmaktadır [7]. Şekil 1.2’de borun kristal yapısı ve elementel borun görünümü verilmiştir.



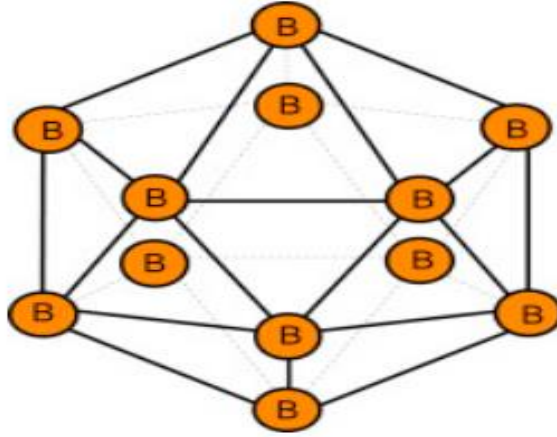
(a) Şekil 1.2. a) Borun kristal yapısı b) Elementel bor [10]

Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ ’dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800,6, 2427,1 ve 3659,7 kJmol^{-1} ’dir. Borun iyonlaşma enerjisi bulunduğu grubun diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden daha büyüktür [9].

Bor elementinin dış yörüngesinde üç tane elektron vardır. Buda üç tane bağ yapabileceğini gösterir. Ancak bor elektron çiftleri, elektron sayısını oktete tamamlayıp kararlı hale geçmekten ziyade Lewis asidi gibi elektron ortaklaşmasıyla bağlarını yapmaya meyillidir [11]. Bor elementinin kimyasal özellikleri yapısına ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Bor $2,3 \text{ g/cm}^3$ yoğunluklu amorf ve $2,33 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ yoğunluklu kristal form olmak üzere çeşitli allotropik formlar da bulunmaktadır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyon vermez [12].

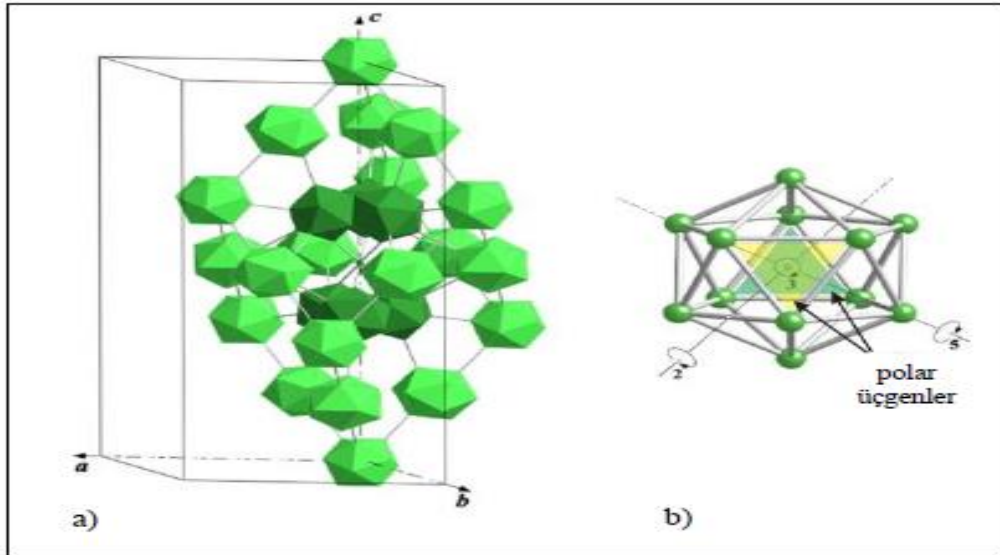
Bor hücreleri küresel birimler olarak düşünülebilecek olup kristal yapıları birden fazla şekilde düzenlenebilirler. Borun kristal formları tetragonal, α -rhombohedral ve β -rhombohedral’dir. Alfa ve beta rhombohedral formları ise en çok çalışılmış polimorflardır. Alfa rombohedral yapı 1200°C ’nin üzerinde bozulur ve 1500°C ’de beta rombohedral form oluşur. Amorf yapı 1000°C ’nin üzerinde beta rombohedral forma dönüşür. Borun saf halde bulunan her türü erime noktasının üzerinde ısıtılır ve tekrar kristallendirilir ise beta rombohedral forma dönüşür [13].

Şekil 1.3'te görüldüğü gibi kristal haldeki bor birim hücresinin yapısı, 12 köşe noktasında bulunan 20 eşkenar üçgen içeren düzenli bir ikosahedral yapıdır [14].



Şekil 1.3. İkosahedral B₁₂ yapısı [14]

Borun α -rombohedral yapısı en basit allotropik yapısıdır. Termodinamik olarak borun en kararlı polimorfu Şekil 1.4'te görünen β -rombohedral modifikasyonudur. Bu yapıda birim hücrede 105 tane B atomu vardır ve en karmaşık yapıdır. Temel hücre merkezdeki ikosahedralin B₁₂'nin ikosahedrelerle çevrelenerek oluşturulduğu düşünülebilir [15].



Şekil 1.4. a) Borun β -rombohedral yapısı b) Düzenli ikosahedral B₁₂ yapısı [11]

Bor, metal grubunda yer almasına rağmen metal ile ametal arasında yarı iletken bir özelliğe sahiptir. Yarı iletkenlik ise şu şekilde açıklanabilir: Oda sıcaklığında

elektronların merkezi çekirdeğe sıkı bir şekilde bağlanmıştır ve buda elektronların serbest hale geçmelerini zorlaştırmaktadır. Sıcaklık arttıkça elektronlar serbest hale geçerek kristal içerisinde hareket ederler. Sıcaklık yükseldikçe kristal örgünün titreşiminin artması ile birlikte direnç artsa bile serbest hale geçen elektron sayısı artacağı için maddenin iletkenliği artmaktadır [12].

Bor, kimyasal olarak en çok 4A grubunun birinci ve ikinci elementi olan karbon ve silisyuma yakındır. Borun karbon ve silisyumun oluşturduğu gibi kovalent bağlı moleküler bileşik oluşturmaya büyük bir eğilimi vardır. Karbon gibi çok sayıda hidrür ve silisyum gibi karmaşık yapıları oksijen içeren mineraller oluşturur. Borda sadece değerlik elektronlarının altında bulunan K orbitali varken aynı grupta bulunan diğer elementlerde ilave bir orbital vardır. Karbon ve silisyumdan farkı değerlik orbitalleri sayısından bir eksik değerlik elektronuna sahip olmasıdır. Üç değerlikli olan bor, yüksek iyonik potansiyelinden dolayı doğada serbest halde bulunamaz. Borun iyonik çapının dört değerlikli silisten daha küçük olması ve yük değerinin silikat kristalleri yapısında dengesizlik yaratmasından dolayı magmanın ilk kristalleşmesi sırasında oluşan kafeslerde yer almaz [1].

Borun kimyasal olarak aktifliği saflığına, kristal yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Bor oda sıcaklığında sadece flor gazı ile reaksiyon verir, diğer şartlarda inert bir maddedir. Asal gazlar ve H, Ge, Te hariç bütün ametaller ile yüksek sıcaklıklar da doğrudan reaksiyon vermeye yatkın olup, hemen hemen bütün metaller ile kolaylıkla reaksiyon verir [1].

Kristal haldeki bor inerttir. HF ve HCl'e karşı dirençli olup bu asitlerle kaynatıldığında bozulmazlar. Çok ince öğütülmüş olan bor, derişik nitrat asitten yavaşça etkilenir [1]. Yüksek sıcaklıklarda su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturmaktadır [12].

Bor elementini saf olarak elde etmek zordur. Elde edilen bor, oksit ve bor bileşikleri içerip küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir. Bor kristal iken siyah renkli, sert ve katıdır. Amorf durumda ise bor kahverengidir. Ancak çok gevrek ve sert yapıları monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir [10]. Bor, elmadan sonra ametaller içinde elektropozitifliği en yüksek olan en sert ikinci malzemedir [6].

1.4. Bor Mineralleri ve Yeryüzündeki Dağılımı

1.4.1. Bor Minerallerinin Oluşumu

Yerküreyi oluşturan birçok element mevcuttur ve bor da bunlardan bir tanesidir. Yeryüzünde yaşayan canlılar, toprak ve su belli bir miktarda bor bulundurabilir. Bor doğada bulunan kararsız elementlerden birisi olup radyoaktif bozulma gösterir. Bor doğada oksitler halinde bulunup, yer kabuğundaki bulunma yüzdesi 10 ppm civarındadır [16].

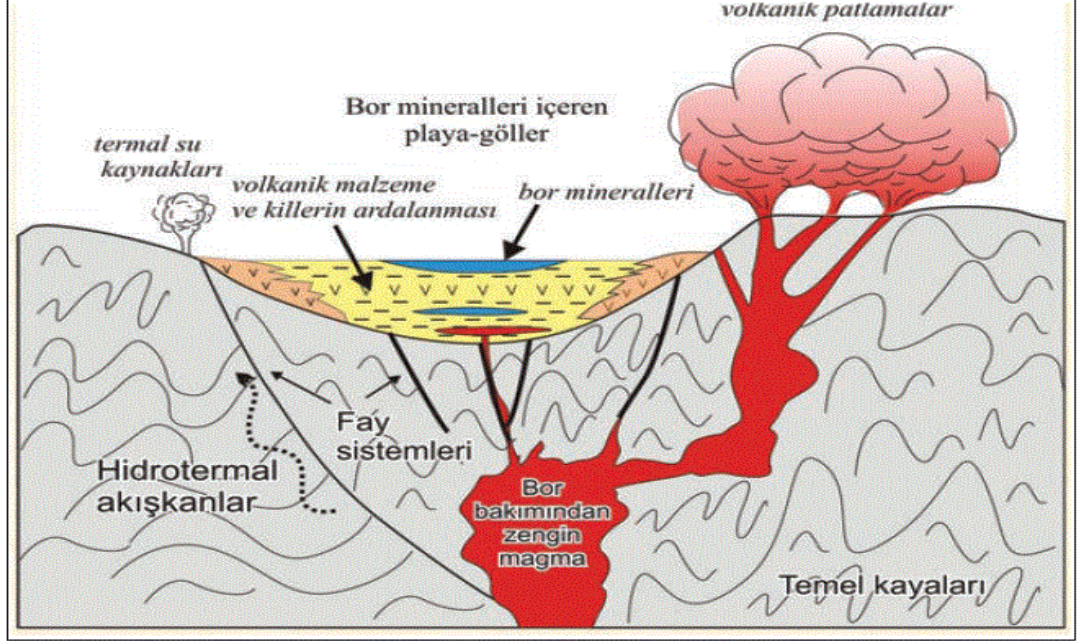
Bor mineralleri kayalarda oluşan fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden dolayı serbest hale geçmektedir. Buna örnek olarak turmalin ve benzeri minerallerin içerdikleri borun ayrışması sonucunda doğaya kütlece %9-11 oranında borik asit geçmesi verilebilir. Buna ek olarak yapılarında bor bulunan bir bitkinin çürümesi ile ve bir hayvanın ölmesiyle de az da olsa bor doğaya karışır [3].

Borun yer kabuğundaki dağılımı diğer elementlere göre daha az olmasına rağmen bazı bölgelerde yoğunlaşmış ve bu şekilde ekonomik bor yataklarını oluşturmuştur. Oluşan bu yataklar evaporit yataklardır. Bu yatakların oluşabilmesi için bölgenin jeolojik yapısının sıcak su kaynaklarının yukarı doğru hareketine izin vermesi gerekir [16].

Dünyada bulunan ekonomik bor yatakları Kuzey Amerika, Güney Amerika, Rusya ve Türkiye'dedir. Bu yatakların oluşumu tortul kayalar ve magmanın çeşitli etkenler ile yeryüzüne ulaşmasıyla oluşmuştur. Magmanın yeryüzüne ulaşması (volkanizma) ve hidrotermal faaliyetlerin aktif olmasıyla birlikte bu bölgelerde playa (kısa ömürlü göl yatağı) türü sığ göl çökelişi oluşur. Playa çökelişinden sonra bu göllerdeki su seviyeleri aşamalı olarak artar ve kil, kil taşı, kil-kalsiyum borat karışımı (marn) oluşur. Şekil 1.5'de bor yataklarının oluşumunu gösteren playa gölü çökelişi gösterilmiştir.

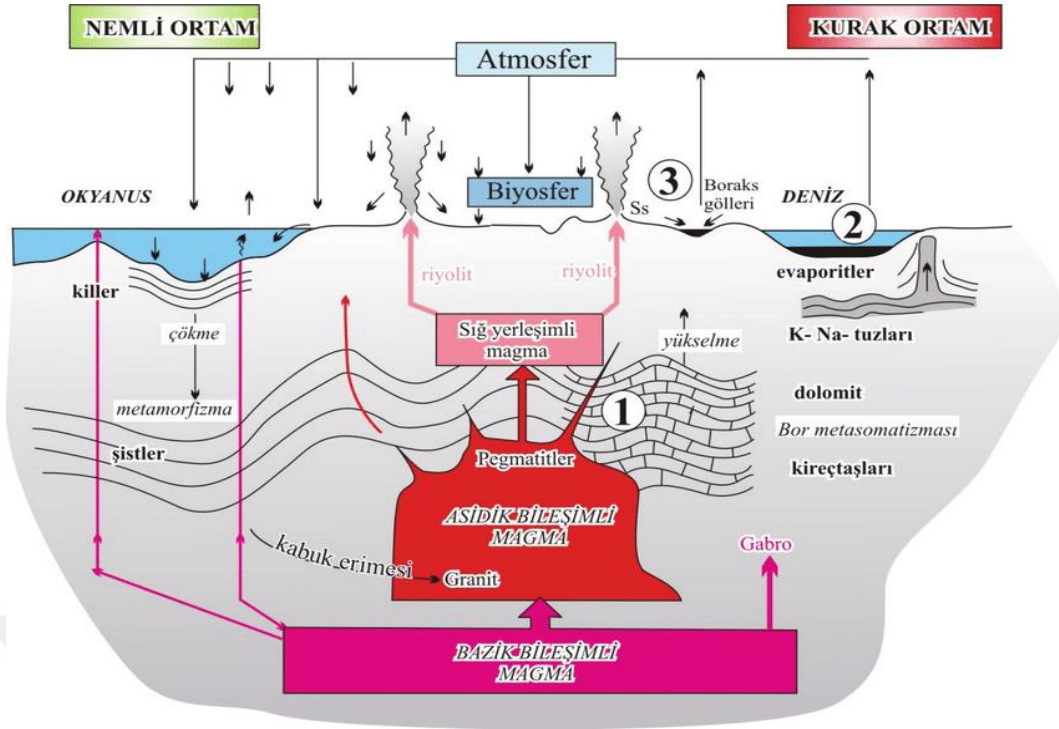
Borların asıl kaynağını volkanik faaliyetlerle birlikte oluşan bölgeyi sınırlayan faylar, kırık sistemlerden çıkan sıcak sular ve hidrotermal faaliyetler sonucu oluşmuş içinde katı madde bulunan sıvılar (eriyik) oluşturmaktadır. Bor birikimine sebep olan önemli bir diğer faktör kurak, yarı kurak iklim şartları ve derin olmayan bu göllerde oluşan buharlaşmalar (evaporasyon) sonucu yüzeyde tuz tabakasının kalmasıdır. Bu oluşan playa göllerinin çevresinde demirce zengin magma, asitten baziğe kadar değişen

volkanitler, tortul kayaçlar ve volkandan çıkan parçalı kırıntılı kayalar (piroklastik) gözlenmektedir [16].



Şekil 1.5. Bor yataklarının oluşumunu gösteren playa gölü çökelişi [16]

Yaklaşık olarak 250 mineralin farklı jeolojik konumlarda bor bulundurduğu bilinmektedir. Bor minerallerinin oluştuğu bölgeler, kökenleri ve jeolojik konumlarına göre üç sınıfa ayrılır. İlk olarak silisik asidin bazlarla birleşerek oluşturduğu tuzlar (silikat) ve demir oksitlerin oluşturduğu skarn mineralleri, ikinci olarak deniz olan bölgelerle ilgili magnezyum oksitler, son olarak karasal tortullar ve volkanizma ile ilgili sulu sodyum-kalsiyum tuzlarıdır. Şekil 1.6'da borun bulunduğu jeolojik konumlar gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Doğada bor elementi döngüsü [16]

Türkiye'nin bilinen bor yatakları, üçüncü zamanda (tersiyer) başlayıp dördüncü zamanın (kuaterner) başlangıcına kadar devam eden süreçte volkanik faaliyetlerin olduğu dönemlerde oluşmuştur. Oluşan bu yatakların geometrisi, genel olarak tortullar, bu tortullar içinde oluşan mercek sel yapılar, yan al olarak kamalanmalardan oluşmuştur. Türkiye'deki tüm bor yataklarında, borlu kısımlardan önce ve sonra kireç taşı çökelimi gerçekleşmiştir [16]. Türkiye dünyanın en büyük ve yüksek tenörlü yataklarına sahip olup dünya bor ihtiyacını uzun yıllar karşılayabilecek rezerve sahiptir.

1.4.2. Başlıca Bor Mineralleri

Doğada 200'den fazla farklı bor minerali bulunmasına rağmen, bunların ekonomik değere sahip rezervler meydana getirdikleri bölgeler sayılıdır [16]. Bor mineralleri ve bunlardan elde edilen ileri uç ürünlerinin gruplandırılması için literatürde kesin bir sınıflandırma bulunmamaktadır. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün bor literatüründe en çok kullanılan tanımlar şu şekildedir:

Ham Bor Cevheri: Bor mineralleri açısından zengin olan yataklardan, en uygun madencilik yönteminin seçilip uygulanmasıyla çıkarılan ve herhangi bir

zenginleştirme işlemi uygulanmayan bor ürünleridir. Tinkal, kolemanit, üleksit buna örnek olarak verilebilir.

Rafine Bor: Uygun yapıdaki ham veya konsantre bor cevheri kullanılarak kimyasal reaksiyon uygulanarak ya da uygulanmadan ana mineral harici diğer maddelerin rafinasyon işlemi ile uzaklaştırılması sonucu üretilen ürünlerdir. Rafine bor ürünleri en çok tüketilen bor türevlerini oluşturmaktadır. Bu ürünler genellikle bor kaynağı olarak ve ileri uç bor ürünlerinin üretiminde kullanılırlar. Borik asit, bor oksit bunlara örnektir.

Konsantre Bor: Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemine (kıırma, eleme, öğütme, yıkama, sınıflandırma) tabi tutulan bor cevherinden demir, kalsiyum ve diğer metallerin oksitlerinin oluşturduğu minerallerinin uzaklaştırılıp bor oksit içeriğinin artırılmasıyla elde edilen ürünlerdir. Konsantre tinkal, kolemanit, üleksit buna örnek olarak verilebilir. Ülkemizde üretilen konsantre üleksit rafine ürün üretiminde kullanılmayıp konsantre ürün olarak yurt dışına satışı yapılmaktadır.

İleri Uç Bor Ürünleri: Rafine bor ürünlerine daha ileri rafinasyon, metalurjik veya kimyasal bir işlem uygulanmasıyla elde edilen özel bir amaç için kullanılan ürünlerdir. Bor nitür, bor karbür, sodyum bor hidrür buna örnek olarak verilebilir [17].

Bor elementinin oksijene karşı ilgisi yüksek olup uygun koşullar sağlandığında bor oksitleri meydana getirmektedir. Bor oksitler alkali ve toprak alkali metalleriyle kolaylıkla reaksiyon verebilir ve bor bileşiklerini meydana getirirler. Bor mineralleri kimyasal yapıları baz alınarak kendi içinde gruplandırılırlar. Bu gruplar kristal suyu içeren bor mineralleri, hidroksit ve diğer tuzlarla oluşan bileşik bor mineralleri, susuz bor bileşikleri, borik asit, borofluoritler, borosilikatlar, turmalin gibi bileşikler olarak yedi başlık altında toplanmaktadır.

Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda B_2O_3 bulunduran doğal bileşiklerdir. Mineralin yapısındaki B_2O_3 oranı ne kadar fazla ise cevherin işlenebilirliği ve ticari değeri o kadar fazlalaşır. Bunların ticari öneme sahip olan başlıcaları; tinkal (boraks), kolemanit, kernit, üleksit, pandemit, borasit, szaybelit ve hidroborasit'tir.

Türkiye’de yaygın olarak bulunan bor mineralleri; tinkal, kolemanit ve üleksit’dir. Bu mineraller, öncelikle fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir, daha sonra rafine edilerek çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür [5]. Bazı bor mineralleri her yatakta gözlenebilir iken bazı bor mineralleri çok ender olarak gözlenirler. Pandemitin, dünyada sadece Balıkesir-Susurluk yatağında bulunması buna bir örnektir [9]. Çizelge 1.1’de önemli bor minerallerinin yapısındaki B₂O₃ oranları ve bulunduğu yerler verilmiştir.

Çizelge 1.1. Ticari öneme sahip bor mineralleri [10]

Yapı	Mineral adı	Kimyasal formül	% B ₂ O ₃	Bulunduğu Yer
Sodyum borat	Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10 H ₂ O	36,5	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
	Kemit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4 H ₂ O	51,0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Kalsiyum borat	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 5 H ₂ O	50,8	Emet, Bigadiç, A.B.D
	Pandemit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ . 7 H ₂ O	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Sodyum-Kalsiyum borat	Uleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8 H ₂ O	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
	Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5 H ₂ O	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Magnezyum-Kalsiyum borat	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ . 6 H ₂ O	50,5	Emet

Sodyum borat sınıfından kimyasal formülü Na₂B₄O₇.10H₂O olan tinkal doğada genel olarak renksiz ve saydam olarak bulunur ve diğer bir adı da borakstır. Doğada en bol bulunan ve ticari önemi büyük olan tinkal 4000 yıldan beri bilinmektedir. Alkali metal boratların en önemlilerinden biri olan, monoklinik kristal yapıya sahip bir tuzdur. Renksiz ve saydam olmasına rağmen, kil olan yerlerde ve yabancı maddelerin birleşmesi sebebiyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Şekil 1.7’de görüldüğü gibi reçine veya cam parlaklığı gösterir. Çizgisi beyazdır. Alkali tadındadır

ve diamanyetiktir. Boraks, genellikle 1mm-10mm boyutlarındaki kristaller halinde bulunmaktadır. Büyük kütleli boraks kristalleri genel olarak gömülmeden sonra meydana gelen oyuklarda bulunmaktadır. Molekül ağırlığı 381,4 g/mol, oluşum ısısı 1497,2 kcal/mol, özgül ağırlığı 1,71 g/cm³ 'dür. Doymun boraks çözeltisinin kaynama derecesi 105°C'dir. Sertliği 2-2,5 mohs, özgül ağırlığı 1,7 g/cm³, bor içeriği %11,3, B₂O₃ içeriği %36,5'tir.



Şekil 1.7. Tinkal'in görünümü [18]

Tinkal yeni kırılmış yüzeylerde saydam bir görünüme sahiptir. Tinkal, kısa bir süre içerisinde beş molekül suyunu kaybedip çok ince taneli, beyaz görümlü tinkalkonite dönüşür. Tinkalin sudaki çözünürlüğü yüksek olup, sıcaklığın artmasıyla birlikte çözünürlüğü de artmaktadır. Tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde üretimi Eskişehir-Kırka yataklarından yapılmaktadır. Üretimi yapılan tinkal konsantresinin belirli bir bölümü boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat üretimlerinde kullanılıp kalan bölümü ise ihraç edilmektedir [1,5].

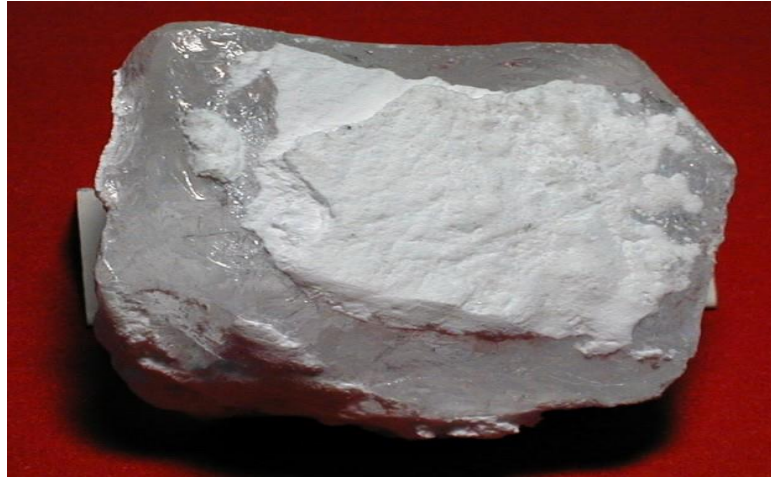
Sodyum borat sınıfından olan tinkalkonit (Na₂B₄O₇.5H₂O), pentahidrat boraksın dehidrasyonu sonucu oluşan birikintiler halinde bulunur. Trigonal kristal yapıya sahiptir. Şekil 1.8'de görüldüğü gibi renksiz, şeffaf ve camsı görünüme sahiptir.



Şekil 1. 8. Boraks pentahidratın görünümü [18]

Tinkalkonit'in molekül ağırlığı 291,35 g/mol, özgül ağırlığı 1.88 g/cm³, oluşum ısısı 1143,5 kcal/mol'dür. Tinkal çözeltisinin 60°C'nin üzerinde kristalleşmesi ile oluşur [1,5].

Sodyum borat sınıfından kimyasal formülü Na₂B₄O₇.4H₂O olan kernit (razorit) Türkiye'de ilk olarak rastlanan su içeren sodyum tetraboratlardandır. Şekil 1.9'da görüldüğü gibi renksiz, saydam beyaz, ince uzun iğne ve demetler halindeki kristaller şeklinde bulunur. Sertliği 3 mohs, özgül ağırlığı 1,95 g/cm³'dür. B₂O₃ içeriği %51'dir. Üfleç alevinde kabarak kolayca erir ve beyaz karnabahar biçiminde parça oluşur.



Şekil 1.9. Kernit görünümü [18]

Kernit, sıcak suda ve asitlerdeki çözünürlüğü hızlı iken soğuk sudaki çözünürlüğü yavaştır. Kernit, ayrışması sonucunda dehidrasyon ile tinkalkonit'e dönüşür. Türkiye'de Kırka bölgesinde cevher birikintilerinin alt kısımlarında oluşmuştur. Arjantin ve ABD'de de yaygın olarak bulunmaktadır [1,9].

Tinkalkonit'in 600-700°C'de dehidrasyonu sonucu susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) üretilmektedir. Renksiz ve çok sert bir kristal olan susuz boraksın molekül ağırlığı 201,27 g/mol, özgül ağırlığı 2,3 g/cm³, oluşum ısısı -783,2 kcal/mol, erime derecesi 741°C'dir. Kolay öğütülebilir kristalin kütle halinde bulunur [1].

Kalsiyum borat sınıfından kimyasal bileşimi $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olan kolemanit bir yöne doğru eğimli tabakaların oluşturduğu (monoklinal) sistemde kristalleşir. Sertliği 4-4,5 mohs, özgül ağırlığı 2,42 g/cm³, bor içeriği %15,7, B₂O₃ içeriği %50,8'dir. Görünümü renksiz veya beyaz olup camsı bir parlaklığı vardır. Kurak iklim bölgelerinde volkanik ve hidrotermal faaliyetler sonucunda oluşan playa ve tuz göllerinde tinkal ile birlikte oluşur. Kolemanit yataklarında ise killerin içinde ve minerallerin boşluklarında iri, parlak ve saydam kristal kütleler halinde bulunur. Mineraller topak şeklinde oluştuğunda topaklar, içten dışa doğru yayılan parlak kristallerden oluşur veya düzensiz mineral kütleleri halinde görülür. Şekil 1'10 da kolemanitin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1.10. Kolemanit görünümü [18]

Sıcak HCl içindeki çözünürlüğü çok hızlı olmasına rağmen, sudaki çözünürlüğü yavaştır. Soğuyan çözeltide bor, borik asit (H_3BO_3) olarak ayrılır. Kolemanit ısıtıldığı zaman suyunu kaybeder ve toz haline dönüşür. Isıtılıp elenmesi işlemi ile kolemanitin içinde bulunan ısıdan etkilenmeyen maddelerden temizlenmesini sağlar. Dünyadaki en önemli olan kolemanit yatağı California'da Death Valley, Iryeo bölgesi iken Türkiye'de Balıkesir, Kütahya, Eskişehir ve Bursa illerinde bulunmaktadır. Bu bölgelerde marn, kil ve tuf tabakaları içerisinde 2-3 m kalınlığında, ince bir şerit şeklinde olan killerle karışık olarak bulunur. En çok cam yünü ve borik asit üretiminde kullanılır [1].

Kalsiyum borat sınıfından kimyasal formülü $Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$ olan pandermit minerali, beyaz renkte kireç taşına benzeyen dağınık kütleler halinde; orta sertlikte, kristal biçimli ve triklinik kristal bir sisteme sahiptir. Şekil 1.11'de görüntüsü verilmiştir. Pandermit, 3-3,5 mohs sertliğe ve $2,42 \text{ g/cm}^3$ özgül ağırlığa sahiptir. Kimyasal bileşiminde %32,11 CaO, %49,84 B_2O_3 , %18,05 H_2O bulunmaktadır. Kalsiyum karbonat ile birlikte, sıcak su kaynaklarının oluşturduğu çökeltilerde oluşup kil ve jips yataklarında da görülmektedir.



Şekil 1.11. Pandermite görünümü [18]

Pandermite Türkiye'de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka yataklarında bulunmaktadır. Pandermite kil ve jips yataklarının altında yumru şeklinde ve bir tona yaklaşan kütleler şeklinde görülür. Ca-B bileşimi genellikle yapının üstünde, killi olan kısmın içinde yumrular ve oyuk kütleler halindedir [1].

Kalsiyum borat sınıfından kimyasal formülü $\text{Ca}(\text{H}_4\text{B}_3\text{O}_7)(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ olan inyoit kristal sistemi monoklinik bir yapıdır. Büyük granüllü, silindirik şekilde belirli boyutlardaki taş parçaları, ufalanmış kaya parçaları (agrega) halinde bulunabilir. Şekil 1.12’de görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1.12. İnyoit görünümü [18]

Renksiz bir mineraldir ancak kısmi hidrasyona uğradığında rengi beyaz olur. Camsı parlak bir yapısı vardır [5].

Sodyum-kalsiyum borat sınıfından kimyasal formülü $\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ olan üleksit, ticari önemi büyük bor minerallerindendir. Üleksit minerali doğada yumru olarak, koni, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Şekil 1.13’de görüntüsü verilmiştir. Saf olan üleksitin rengi beyaz olup ipek parlaklığında olanları da vardır.



Şekil 1.13. Üleksit görünümü [18]

Triklinik bir kristal sisteme sahiptir sertliği 2,5 mohs, B_2O_3 içeriği %43'tür. Üleksit, Emet yataklarında kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte oluşmuş iken, Kırka yatağında kurnakovit ve tünellit ile birlikte, borat tabakalarında da boraks, kolemanit ve inyoit ile birlikte bulunmaktadır. Konik ve gül şeklinde olan belirli boyuttaki taşları Kırka yatağında, boraks-kil ara yüzeyindeki boraks tabakaları üzerinde borakstan oluşan ikincil mineral halinde bulunmaktadır. Lifli olan yapı Türkiye'deki yataklarda gözlenmemiştir. Üleksit, kapsadığı kil miktarından dolayı saf halde görölmektedir. Üleksit'in % B_2O_3 miktarı yüksek olduğu için dikkat çekmekte olup sudaki çözünlüğünün çok düşük olmasından dolayı yapılan çalışmaları zorlaştırmaktadır. Bu sebepten dolayı üleksit üzerine yapılan çalışmalar çok azdır. Dünya'da Arjantin'de bulunmaktadır [1,9].

Sodyum-kalsiyum borat sınıfından kimyasal formülü $NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$ olan probertit kirli beyaz, açık sarımsı renklindedir. Işınsal ve lifsi şekilli kristaller halinde bulunur. şekil 1.14'de görüntüsü verilmiştir. Kristal boyları 5 mm ile 5 cm arasında değişkenlik göstermektedir.



şekil 1.14. Probertit Görünümü [18]

B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Türkiye'de yaygın olarak Kestelek ve Emet bölgelerinde bulunur. Emet yataklarında birincil mineral olarak bulunurken Kestelek yataklarında ikincil mineral olarak bulunur [5,12].

Kalsiyum-magnezyum borat sınıfından kimyasal formülü $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olan hidroborasit, lifsi bir yapıya sahip olup ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele sıralanıp oluşturduğu kümeler halinde bulunur. Şekil 1.15'te görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1.15. Hidroborasit görünümü [18]

B_2O_3 içeriği %50,5'dir. Görünümü beyaz renktedir. İçerisinde bulunan safsızlıklara (arsenik vb.) göre sarı ve kırmızımsı renklerde olabilir. Kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Türkiye'de en fazla bulunduğu bölgeler Emet, Doğanlar, İğdeköy, Kestelek'tir [1,12].

1.4.3. Dünyada Bor Yatakları ve Rezervleri

Dünyada bulunan ham madde kaynaklarının tükenme hızının artması ve borun sanayide çok fazla kullanım alanı olmasından dolayı, önemi her gün daha çok artmaktadır [19].

Dünyada ki önemli bor yatakları 4 bölgede toplanmıştır. Bunlar Şekil 1.16'da görüldüğü gibi ABD Kaliforniya eyaletinin güneyinde bulunan Mojave Çölü, Güney Amerika'da bulunan And Kemer, Türkiye'nin de içinde bulunduğu Güney-Orta Asya Orojenik Kemer ve Doğu Rusya'dır [20].



Şekil 1.16. Dünyadaki başlıca bor yatakları [21]

Kuzey Amerika yatakları Los Angeles'ın 15 km kuzeydoğusunda bulunmaktadır. Bu yataklar açık ocak işletmeciliği yöntemiyle Rio Tinto firması tarafından işletilmektedir. Yatak termal akıntılarla beslenip oluşmuştur. Bu yatak, mercek şeklinde boraks, kernit kütleleri halinde ve ara katkılı killerden oluşmaktadır. Bu mineraller de rafinasyon tesislerinde işlenerek borik asit ve diğer uç bor ürünlerinin üretimi yapılmaktadır. Uzunluğu yaklaşık olarak 1,6 km, genişliği 0,8 km ve kalınlığı 100 m'dir [19-21].

Searles Gölü bor yatakları, Güneydoğu Kaliforniya'da, Boron ve Death Valley arasındaki küçük bir çöl vadisinin ortasında bulunmaktadır. Çözelti madenciliği yöntemi kullanılarak Searles Valley Minerals firması tarafından işletilmektedir. Bu bölgede oluşmuş olan gölün yüzeyi kuru çamurlar ile kaplıdır. Yatağın yaklaşık olarak yarısını farklı oranlarda kristalleşmiş olan tuzların arasında oluşan boşluklarda bulunan doymuş tuzlar oluşturur. Alt ve üst tabakaları geçirgenliği olmayan bir çamur tabakası ayırır ve yatakta bulunan tuz tabakaları farklı oranlarda B_2O_3 içeriğine sahiptir. Playa tip boraks bu kıyılarda keşfedilmiştir [19,21].

Death Valley, Kaliforniya'nın kuzeyinde Nevada yakınlarındadır. Yeraltı ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilmekte olup yatakta bulunan mineraller kolemanit,

üleksit ve probertittir. Üleksit ve probertit birincil mineraller iken kolemanit yataktaki sodyumun çözünmesiyle ikincil olarak oluşmuştur.

Güney Amerika bor yatakları And Kemerü üzerinde 885 km bir hat boyunca 40'dan fazla borat yatağı yer almaktadır. Bu bölge Arjantin, Bolivya, Şili, Peru ortak sınırları içinde yer almaktadır.

Arjantinde bulunan bor yatağı deniz seviyesinden 3900 m yüksekliktedir. Orocobre Ltd. şirketi tarafından işletilmektedir. Bu rezerv de lityum, bor, potasyum kaynakları vardır. Bor kaynakları olarak kolemanit, hidroborasit, boraks ve üleksittir.

Şili, deniz seviyesinden 4050 m yükseklikte bulunmaktadır. Dünyanın en büyük üleksit rezervine sahip yataklarından biridir. 1950'lerden sonra çok az üretim yapılmaktadır. Qoi Borax tarafından işletilmektedir. Tabakalar bazı kısımlarda 1 m kalınlığa ulaşsa bile ortalama kalınlık 30 cm'dir. En önemli yatak Salar de Ascotandır ve üleksit yüzeye çok yakın ve düzensiz kütleler halindedir.

Peru'da yataklar büyük bir dağ havzasındadır. Göl sularının buharlaşmasından sonra yüzeyde bir tabaka oluşur ve üleksit minerali bu tabakanın altındadır. 10 cm'den 1m'ye kadar değişen kalınlıklarda düzensiz kütleler ve mercekler halinde bulunmaktadır.

Bolivya yataklarında üleksit ve lityum rezervleri bulunmaktadır. Bu yataklar MinereX Sa firması tarafından kalsine üleksit üretimi yapılmaktadır. Üleksit düzensiz kütleler şeklinde ve tabaka kalınlığı 30cm ile 1m arasında değişmekte olup yüzeyin 6 ile 14 m altındadır.

Orta Asya ülkelerinde bor rezervleri genel olarak magnezyum borat mineralleri, bazı bölgelerde de boraks ve borosilikattan oluşmaktadır. Burada bölgede bulunan minerallerin tenörleri düşüktür. Burada rafine ürün üretiminde teknolojik zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Magnezyum borat mineralleri daha çok Çin ve Kazakistan da bulunmaktadır. Çin de bulunan yataklar geniş olmasına rağmen tenörü düşüktür.

Çin bor yatakları 4000 m yükseklikte bulunmaktadır. Burada 112 ayrı yatakta 55'ten fazla işletme vardır. Birbirleriyle ilişkili mineral grupları olan bor, lityum ve potasyum içermesinden dolayı Güney Amerika da bulunan yataklarla benzerlik göstermektedir.

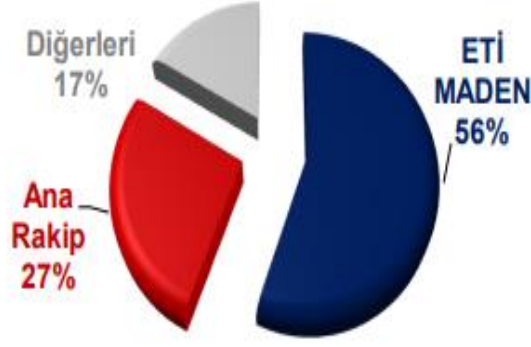
Rusya'da en önemli bor yatağı datolit bor yataklarından biri Dalnegorsk yatağı olup Russia Bor tarafından işletilmektedir [19-21].

Dünyada bulunan borun toplam rezerv miktarı yaklaşık olarak 4,5 milyar tondur. Bu rezervin %73'ü Türkiye'de, %6'sı ABD, %7'si Rusya, %1 Kazakistan, %4 Çin, %3 Şili, %2 Peru, %1 Bolivya, %1 Arjantin, %2 Sırbistan da bulunmaktadır [19]. Çizelge 1.2'de Dünya bor rezerv miktarı B₂O₃ bazında yüzdesel olarak verilmiştir.

Çizelge 1.2. Dünya bor rezervleri (B₂O₃ %) [22]

ÜLKELER	TOPLAM REZERV (Bin ton B ₂ O ₃)	DAĞILIM (%)
Türkiye	944.270	73,4
Rusya	100.000	7,8
A.B.D	80.000	6,2
Peru	22.000	1,7
Arjantin	9.000	0,7
Çin	36.000	2,8
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,2
Kazakistan	15.000	1,2
Sırbistan	21.000	1,6
TOPLAM	1.287.270	100

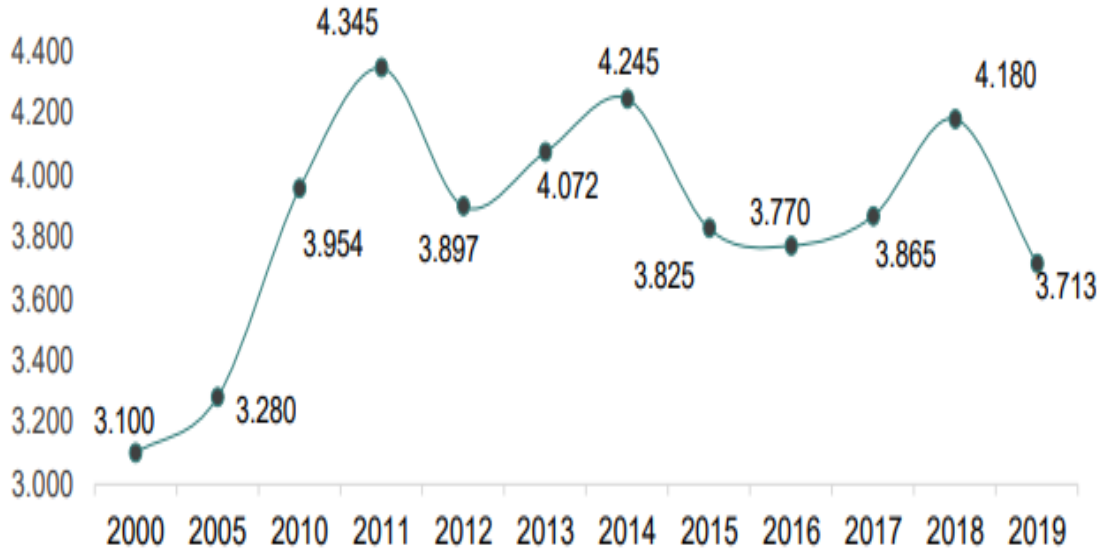
2020 yılı bor sektör raporuna göre 2019 yılında dünyada üretilebilecek bor kapasitesi 5,7 milyon ton iken, gerçekleştirilen fiili bor üretimi 3,8 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. B₂O₃ bazında fiili bor üretiminde Eti Maden (Türkiye) %56 ile ilk sırada yer alıyordu. Ana rakip (ABD) %27 ile ikinci sırada ve diğerleri (Güney Amerika, Asya) %17 pay ile üçüncü sırada yer almaktadır [22]. Şekil 1.17'de Dünya bor üretiminin üreticilere göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 1.17. Dünya Bor Üretiminin Üreticilere Göre Dağılımı (B_2O_3 bazında %) [22]

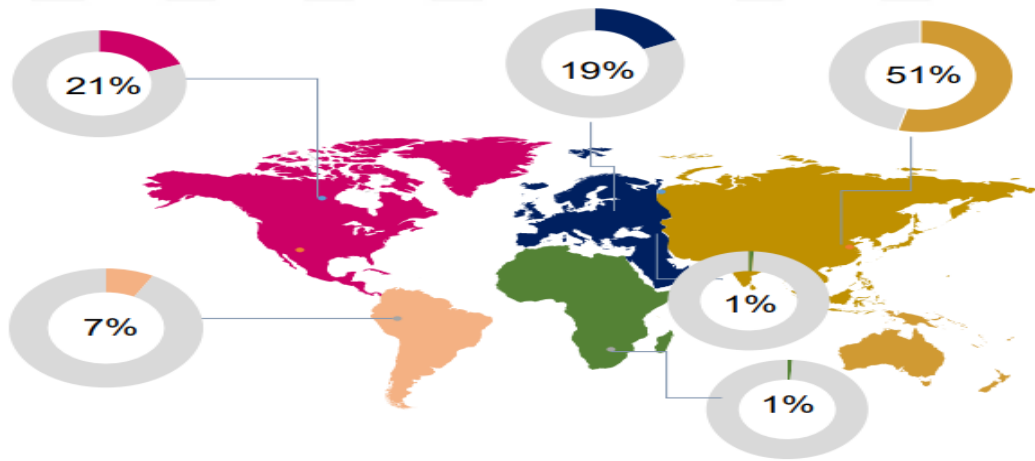
Dünyada tüketilen bor ürünlerinin miktarı 2000 yılında 3,1 milyon ton iken, 2014 yılında yaklaşık 4,3 milyon tona yükselmiştir. 2015 yılında ise ekonomik faaliyetlerdeki zayıflık nedeniyle dünya bor tüketimi bir önceki yıla göre yaklaşık %11 oranında azalmış ve 3,8 milyon ton olmuştur. 2016 yılında aynı süreç devam ettiği için tüketim 3,77 milyon tona gerilemiştir. 2017 yılında dünya ekonomisindeki büyümeden dolayı pazar talebinde artış olmuş ve tüketim 3,865 milyon tona ulaşmıştır. 2018 yılında dünya ekonomisindeki büyüme sayesinde pazar talepleri daha da artmış ve önceki yıla göre yaklaşık %8 oranında bir artış ile tüketim miktarı 4,18 milyon ton olmuştur [19,22].

2019 yılında Dünya'da ekonomik büyümede yaşanan yavaşlama, olumsuz ticari gelişmelerden dolayı tüketim miktarı bir önceki yıla kıyasla yaklaşık %11 oranında azalmış ve 3,71 milyon ton civarında tüketim gerçekleşmiştir. Şekil 1.18'te 2000-2019 yılları arasında dünya bor ürünleri tüketiminin değişimi gösterilmiştir [22].



Şekil 1.18. Yıllara Göre Dünya Bor Ürünleri Tüketimi (Bin ton) [22]

Dünya genelinde bölgesel olarak en çok bor tüketimi olan bölge %51 pay ile Asya'dır. Bu bölgedeki en çok bor talep eden ülke ise Çin'dir. Asya'dan sonra sırası ile %21 pay ile Kuzey Amerika, %19 Avrupa, %7 Orta ve Güney Amerika ve %1 ile Afrika ve Ortadoğu takip etmektedir [22]. Şekil 1.19'da Bölgelere göre bor tüketimi dağılımı verilmiştir.



Şekil 1.19. Bor Tüketiminin Bölgelere Göre Dağılımı (%) [22].

Bor sektöründeki talebin yaklaşık %56'sı Türkiye tarafından karşılanır iken, %28'i ABD tarafından karşılanmaktadır. Bor pazarından pay alan diğer ülkeler ise Rusya, Çin, Şili ve Arjantin'dir.

Sektörel olarak incelendiğinde, bor tüketiminde cam sektörü %48 ile birinci sıradadır. Cam sektörünü %15 pay ile tarım, %15 pay ile seramik, %3 pay ile deterjan ve temizlik, %19 ile diğer sektörler takip etmektedir [22].

1.4.4. Türkiye’de Bor Yatakları ve Rezervleri

Türkiye’nin bulunan bor yatakları, Bigadiç, Sultançayır, Kestelek, Emet, Kırka, Bandırma ilçelerindedir. Bigadiç yatağı, Balıkesir ili Bigadiç ilçesinin Osmanca köyünde bulunmaktadır. Bu işletmede kolemanit ve üleksit üretilmektedir. Bor yatakları playa göl tortularından oluşmuştur ve bir bölgede iki farklı bölümde yer alır. Borlar killer arasında 1-3 m kalınlıkta tabakalar şeklinde bulunur. Bölgedeki bor yataklarının dizilimi ise, alttan üste doğru taban volkanitleri, taban kireçtaşı, alt tuf, üst tuf, alt borat, üst borat, oliyinli bazalt kısımlarından oluşmaktadır. Yataklarda tuf, tüfit, marn ve kireçtaşları ardışık bir şekilde dizilmiştir. Bu borat yataklarındaki kolemanitin içerdiği arsenik oranı çok düşüktür ki bu özellikte cevherin önemini arttırmaktadır. Bu işletme de 3 adet (Tülü, Acep, Simav) açık, bir adet kapalı ocak mevcuttur. Çıkarılan cevherler, zenginleştirme yapılarak satılacak şekile getirilmektedir. Yapılan zenginleştirme işlemi ise sırasıyla şu şekildedir; cevheri su ile yıkayıp kilden arındırma ve sınıflandırma yapılarak üç ayrı boyutta ürün elde etmedir. Zenginleştirilen ürünün bir bölümü satış için ayrılmakta, kalan bölümü de öğütülmüş kolemanit eldesinde ve rafine bor ürünlerinin üretimi için kullanılmaktadır.

Emet yatağı Kütahya’nın Espey ve 12 km güneyindeki Hisarcık ilçesinde bulunmaktadır. Bu bölgede Hisarcık, Hamamköy, Göktepe ve Espey ocakları vardır. Bu ocakların işletmesi Etibank’a aittir. Bölgedeki bor yatakları magmatik kayalarla çevrilidir ve taban üzerindeki göl tortularından oluşmuştur. Bu bölgedeki bor dizilim şekli alttan üste doğru çakıltaşı ve kumtaşı, marn ve tuf içerikli alt kireçtaşı, asidik volkanitler, tuf ve volkanik kayalar, kömür ve jips içerikli çakıltaşı, kumtaşı, kıltaşı, üst kireçtaşı ve bazalttır. Yapının kalınlığı yaklaşık olarak 600 m’dir. Hisarcık ocaklarında bor yatağı kalınlığı 30-40 m’dir. Birden fazla katmandan oluşan kolemanit mineralinin kalınlıkları yaklaşık 1-1,5 m’dir. Kolemanit kil içinde 10-50 cm arasında değişen boyutlarda yumruların oluşur. Bu yataklarda kolemanitin yanında çok az miktarda üleksit ve kalsitte gözlenmiştir. Kolemanit yumrularını çevreleyen arsenik mineralleri mevcuttur, buda kolemanitin değerini düşürmektedir. Hamamköy, Espey

ve Göktepe’de mevcut olan tek mineral kolemanittir. Hamamköy ’de bor yatağı kalınlığı 20 m’dir. Kolemanit serisi ise yaklaşık 7 m’dir. Espey’de dört kolemanit katmanı vardır ve kolemanit kil içeriklidir. Bu yatağın toplam kalınlığı 20 m’dir. Hisarcık ve Espey ocaklarında üretimi yapılan mineraller konsantratörlerde zenginleştirilip satılacak şekile getirilmektedir. Bu yatakta yapılan zenginleştirme işlemi elle ayırma, yıkama-dağıtma, boyuta göre sınıflandırma ile yapılmaktadır. Bir bölüm ürün satış için ayrılmakta, kalan bölüm aynı işletmede mevcut olan borik asit üretim tesisinde kullanılmaktadır [5,13,23].

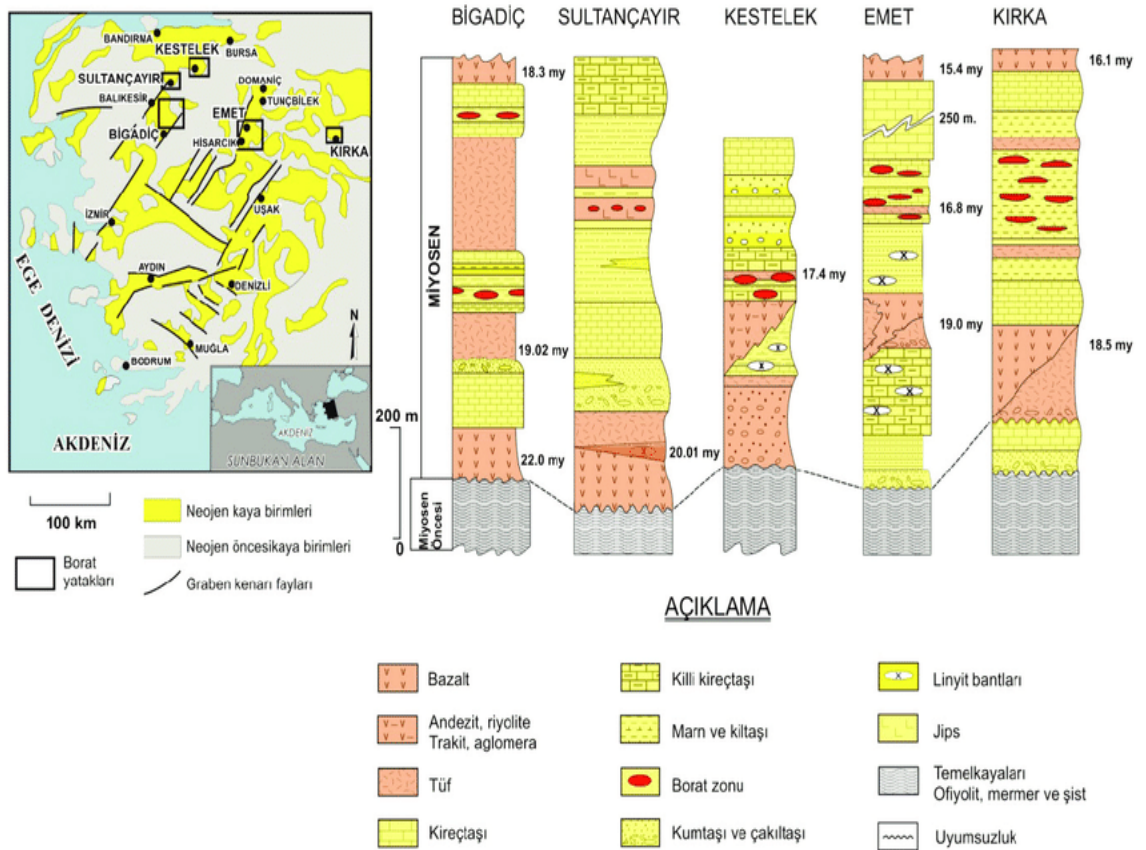
Kırka yatağı Eskişehir ilinin Kırka beldesinde, Eskişehir iline 74 km uzaklıktadır. Bu bölgedeki bor yatağı dizilim şekili alttan üste doğru kireçtaşları, tüfler, alt kireçtaşı, marn ve tuf, kıltaşı-borat zonu, üst kıltaşı, tuf, marn ve ince kömür dizisi ile üst kireçtaşı ve bazalt şeklindedir. Bu yatakta tinkal, kolemanit ve üleksit mineralleri bulunmaktadır. Yatakta tinkalkonit, tünelit, kurnakovit, inyoit, meyerhofferit ve hidroborasit mineralleri de gözlenmiştir. Bu yatak dünyanın en büyük tinkal rezervine sahip olmasıyla bilinmektedir. Kırka yatağında açık işletme yöntemi kullanılmaktadır. Üretimi yapılan tinkal, konsantre hale getirilip neredeyse tamamı aynı işletme bünyesinde mevcut olan bor türevi üretim tesislerine besleme yapılarak boraks pentahidrat üretimi yapılmaktadır. Tinkal, tüvenan halde iken de pentahidrat tesisine besleme yapılip boraks pentahidrat üretilmektedir. Kalan tinkal ise boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat üretimi için Bandırma’da kullanılmaktadır [5,13,23].

Sultançayır yatağı, Türkiye’deki bor yataklarının en eskisidir. Bu yatakta ki bor dizilimi tortullar içerir ve yaklaşık 750 m’dir. Bor yatağı dizilimi ise alttan üste doğru pandermite, kolemanit ve jips katmanları, marn ve tüflerin içinde bulunan kireçtaşı, tuf, marn ve kireçtaşı sıralaması oluşturur. 1954 yılında bu yataklarda rezervin tükenmesi gerekçe gösterilerek kapatılmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda bu bölgede daha fazla yatağın bulunacağı verileri elde edilmiş ve bölgenin tekrar önem kazanacağını göstermiştir [23].

Kestelek yatağı, Bursa ilinin Mustafa Kemal Paşa ilçesinde Kestelek’te kurulmuştur. Bu yatağın dizilim şekili alttan üste doğru konglomera ve kumtaşı çökeltileri, linyit içerikli kil, marn, kireçtaşı, tuf ve volkanik kayalardır. Daha sonra tektonik faaliyetlerden dolayı çökelen borlu kısımda marn, kireçtaşı, tuf ve bor yatakları

oluşmuştur. Volkanik faaliyetlerin de artmasıyla birlikte çöken tuf ve kayalarla birlikte alkali karakterli ve silis içeriği yüksek kayalar oluşmuştur. Bu dönemden sonra bölgedeki dizilim çimentolu konglomera, kumtaşı ve kireçtaşı sıralaması ile biter. Bu bölgede çıkarılan mineral başlıca kolemanittir. Kolemanitin yanında hidroborasit, propertit, meyerhofferit ve üleksit gibi mineraller de gözlemlenmiştir. Üretilen kolemanit konsantratör ile zenginleştirilip konsantre kolemanit elde edilmekte ve yoğunlaştırılmış ürün olarak satışa hazır hale getirilmektedir [5,13,23].

Bandırma yatağı Bandırma-Balıkesir yolu üzerinde bulunmaktadır. Bu tesiste boraks pentahidrat, sodyum perborat monohidrat ve sodyum perborat tetrahidrat, borik asit boraks dekahidrat, ürünleri üretilmekte olup 2005 yılından beri bor oksit üretimi de yapılmaktadır [5]. Şekil 1.20’de Türkiye’de bulunan bor yataklarının dizilim şekli verilmiştir.

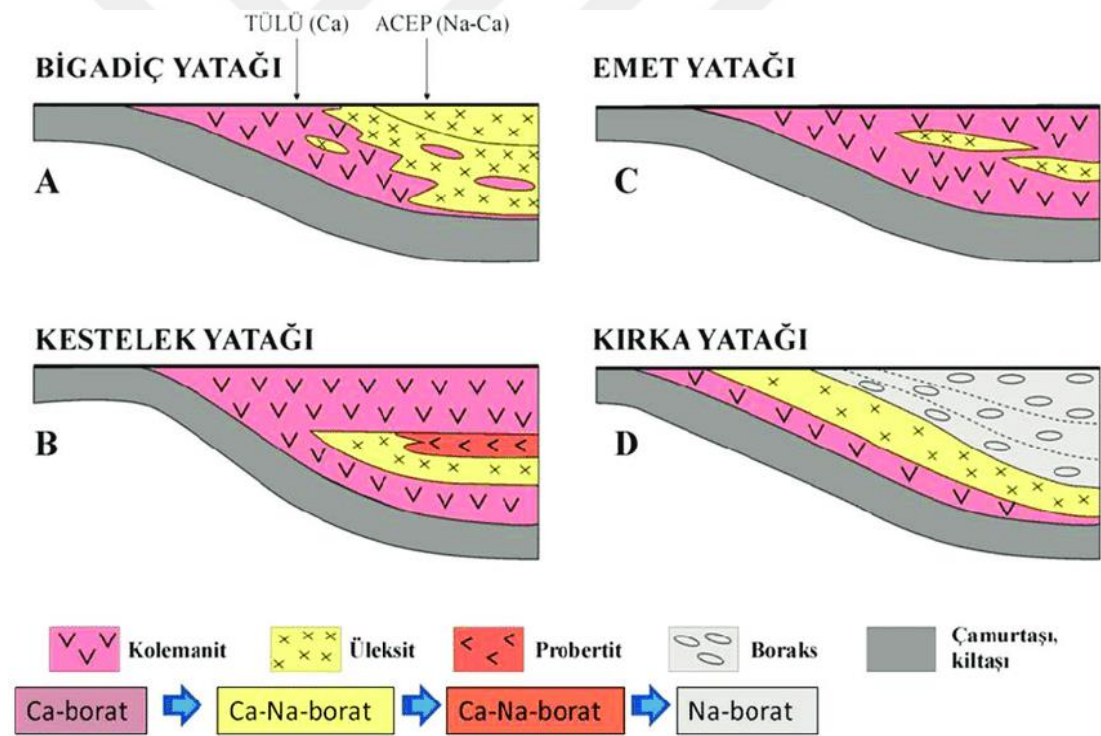


Şekil 1.20. Türkiye’de bulunan bor yataklarının dizilim şekli [16]

Türkiye’deki bor yataklarında görülen bor mineralleri, Ca, Ca-Na, Na ve Mg’dur. S-rborat Kırka yöresinde, Ca-As ve Sr bor mineralleri Emet yöresinde nadir olarak

bulunan minerallerdendir. Bor yataklarının mineral içerikleri farklılıklar göstermektedir [16]. Şekil 1.21’de bor minerallerinin yataklardaki dağılımı verilmiştir.

Bor yataklarında karbonatlı tortulların çökmesinden sonra kalsiyum içeren bor mineralleri ilk önce oluşur ve Ca boratlar tüm bölgelerdeki ilk çöken bor mineralleridir. Çökelimden sonra buharlaşmanın hızla devam etmesiyle, Na-Ca-boratlar çökelmeye başlar. Bazı yataklarda, ortam şartları ve Na konsantrasyonu uygun ise çözeltiler Na-Ca-borat bölgesinden Na borat bölgesine çökelirken bazı yataklarda ise çözeltilerin ters dönmesiyle Ca-borat çökmesine yol açarlar. Bu bölgelerde çökme esnasında değişimler gözlenir. Kalsiyum borat çökelim bölgesinin kenarını, kalsiyum-sodyum borat bölgenin içini, sodyum borat bölgenin ortasını oluşturur. Kolemanit, üleksit ve boraks tüm bor mineralleri içerisinde en ekonomik olanlardır [16].



Şekil 1.21. Bor yataklarındaki minerallerinin dağılımı [16]

Evaporit yataklardaki gibi, bor mineralleri de çabuk ayrışmaya uğradıkları için yer kabuğunda gözlenmesi zordur. Yüzye de bulunan bor mineralleri, su ve hava ile temasa geçerek kısa bir sürede çözünürler ve ayrışırlar. CO₂, atmosferik şartların uygun olduğu durumlarda su ile birleşip karbonik asit oluşturur ve bor minerallerini

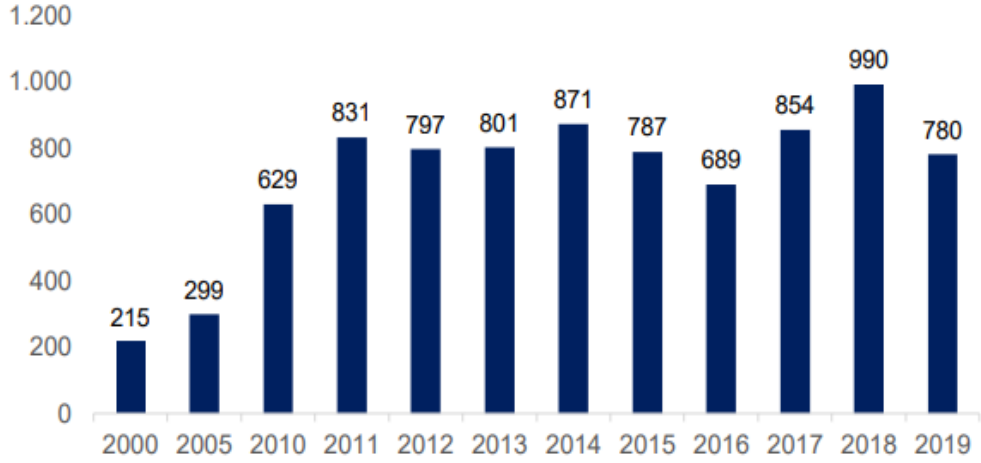
kolaylıkla çözer. Yer altında bulunan sular, CO₂ bakımından zengin ise temas ettiği borları kolaylıkla çözerek ayrıştırabilir. Kimyasal çökelim sonucu oluşan bor yataklarında mineral birikintilerinin, yataklar yer altında kaldığı sürece yüksek sıcaklık ve basınçtan etkilenmedikleri gözlemlenmiştir. Bu yataklarda ilk oluşan mineraller yüzeyleri kapandıktan sonra ikincil minerallere dönüşebilirler [16].

Dünya bor rezervlerinin %73 üne sahip olan Türkiye %56'lık pay ile bor pazar talebini karşılamaktadır. Türkiye 3,25 milyar ton bor rezervine sahiptir. Tinkal ve kolemanit rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleridir [22]. Rezerv miktarları mineral olarak Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Eti Maden rezerv miktarları [22]

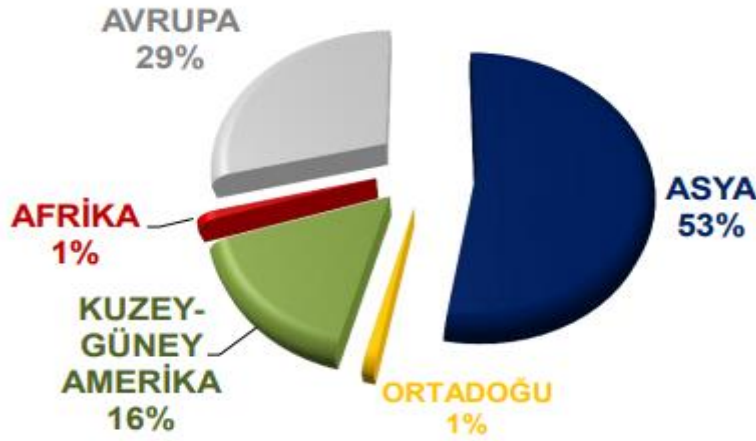
HAVZA ADI	MİKTAR (Ton)
Emet (Kolemanit-Üleksit-Probertit)	1.806.998.090
Kırka (Tinkal)	817.924.014
Bigadiç (Kolemanit-Üleksit)	620.689.753
Kestelek (Kolemanit)	5.254.923
TOPLAM	3.250.866.780

Eti Maden rafine bor ürünleri üretmekte, bu ürünleri iç ve dış pazarda piyasaya sunmaktadır. 2019 yılı sonunda Eti Maden'in rafine bor üretim kapasitesi yaklaşık 2,7 milyon tondur. Eti Madenin 2019 yılı satış gelirlerinin %95'ini yurt dışına yapılan satışların gelirleri oluşturmaktadır. İhrac edilen bor ürünleri ; borik asit, kalsine tinkal, susuz boraks, bor oksit ,boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, öğütülmüş kolemanit, öğütülmüş üleksit ve zirai bordur. İhracatta en yüksek pay birinci sırada boraks pentahidrat ile sağlanırken ikinci sırada öğütülmüş kolemanitten sağlanmaktadır. 2019 bor ürünleri satış geliri 820 milyon dolar olup ihracat tutarı 780 milyon dolardır [22]. Şekil 1.22'de 2000-2019 yıllarını kapsayan bor ürünleri ihracat tutarları verilmiştir.



Şekil 1.22. Eti Maden bor ürünleri ihracatı (milyon dolar) [22]

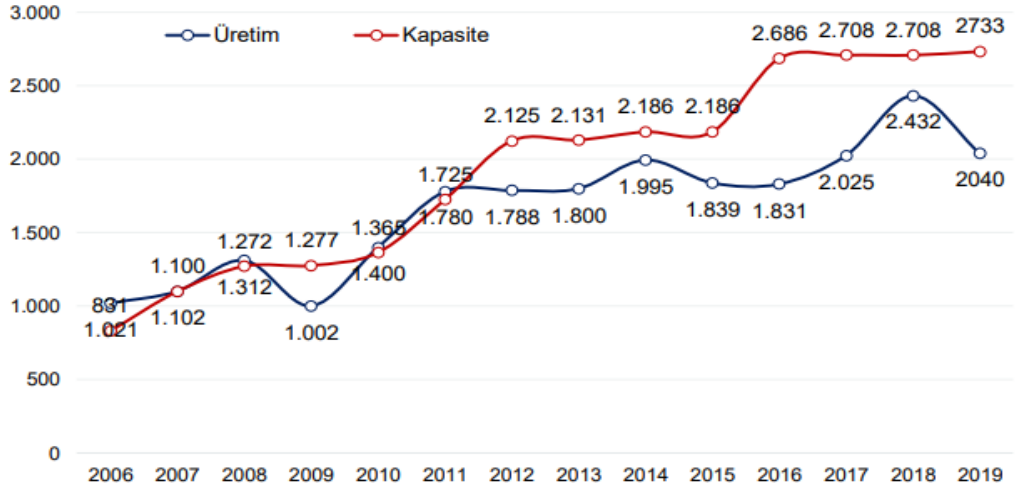
Eti Maden'in 2019 yılı ihracatının yaklaşık %53'ü Asya bölgesine olmuştur. Şekil 1.23'de 2019 yılı ihracat miktarlarının bölgelere göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 1.23. Eti Maden'in 2019 yılı ihracat miktarının bölgelere göre dağılımı [22]

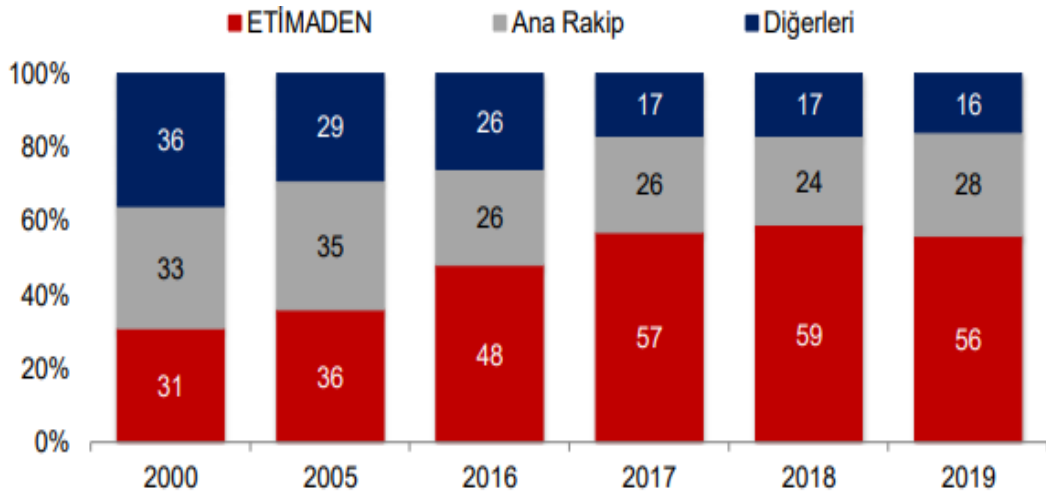
Bor ürünlerimizin iç piyasada ana tüketim alanları; cam ve seramik başta olmak üzere ambalaj, deterjan, tarım, tekstil, deri, demir çeliktir. 2019 yılında Eti Maden'in yurt içinde yaptığı bor satış miktarı 101 bin ton olmuştur. Yurt içi satışların sektörel bazda dağılımına göre temizlik sektörü %34 pay ile ilk sırada, cam sektörü %28, seramik sektörü ise %21 pay ile takip etmektedir. Son yıllarda yapılabilecek piyasaya sunulan Ar-Ge çalışmaları yurt içi bor tüketim miktarının temizlik ve tarım sektörü tarafından arttırılacağını göstermektedir.

Eti Maden'in 2019 yılında rafine bor ürün üretim miktarı 2,04 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Şekil 1.24'de Rafine bor üretim kapasitesi ve fiili üretimler verilmiştir. Rafine bor ürünleri arasında üretimi en çok yapılan ürünler boraks pentahidrat, öğütülmüş kolemanit ve borik asittir [22].



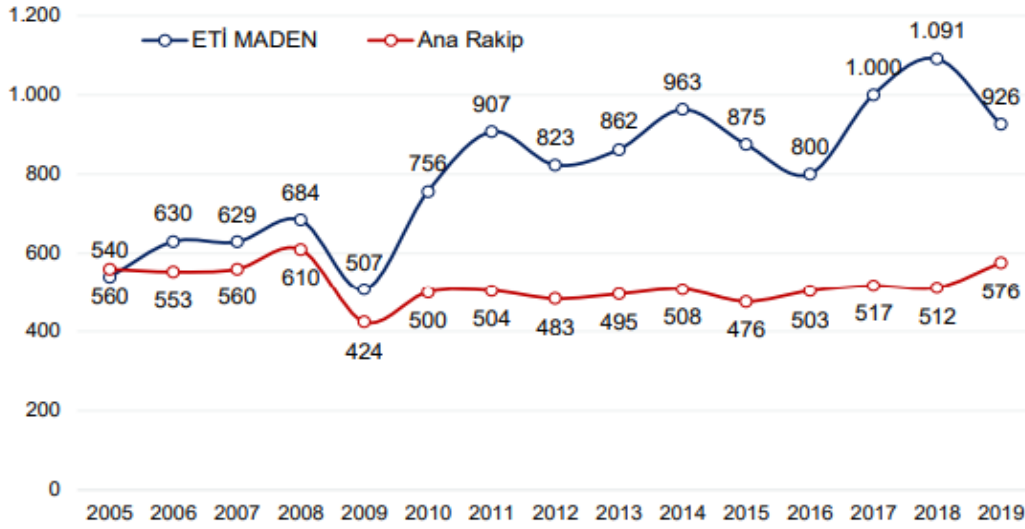
Şekil 1.24. Rafine bor ürün üretim kapasitesi ve fiili üretimler (bin ton) [22]

Eti Maden dünya bor liderliğini 2005 yılında yakalamış ve 2019 yılında da %56'lık pay ile devam ettirmektedir. Şekil 1.25'te Dünya bor pazarındaki üreticilerin miktar bazında yıllık üretimleri verilmiştir.



Şekil 1.25. Yıllar itibarıyla dünya bor pazarındaki üreticilerin payları (miktar bazında) [22]

2019 yılında Eti Maden B_2O_3 bazında yaklaşık olarak 926 bin ton satış gerçekleştirirken ana rakip 576 bin ton satış gerçekleştirmiştir. Dünya bor pazarındaki talebi karşılayan iki ana firmanın yıllara göre miktar olarak yapılan satış grafiği verilmiştir. Rakip firmanın ürettiği tüm bor ürünlerini sattığı düşünülerek bu değerler grafiğe işlenmiştir [22]. Şekil 1.26'da Üretici firmaların bor ürünlerinin yıllık satışları verilmiştir.



Şekil 1.26. Eti Maden ve ana rakip firmanın bor ürünleri satışları (bin ton B_2O_3 bazında) [22]

Dünyada yaşanan ekonomik ve ticari sıkıntılardan dolayı sanayi üretiminde azalma meydana gelmiştir. Bor pazarında daralma yaşanmış ve toplam ihracat geçmiş yıllara göre düşüş yaşamıştır. 2019 yılında yapılan toplam bor ürün satış miktarı 2,06 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bu satış yaklaşık olarak 820 milyon dolar etmektedir. Eti maden dünya bor pazarındaki yerini koruyarak, payını daha da arttırmak için “Rezerv Kadar Pazar” hedefiyle çalışmalarına devam etmektedir [22].

1.5. Bor Madenciliği ve Bor Zenginleştirme Yöntemleri

Madenler yeraltından çıkartılıp konsantre hale getirilinceye kadar hazırlama ve zenginleştirme aşamalarına tabi tutulurlar. Bu aşamalar şu şekilde sıralanabilir: madenin aranması, değerlendirilmesi, hazırlık aşaması, yöntem seçimi, üretiminin yapılması, madenin çıkarılması, zenginleştirilmesi, rafinasyonu, kapatılması ve kapatma işleminden sonra iyileştirmeleri içerir [24].

Günümüzde bor madenciliği yerin 460 m altına kadar inilerek yapılabilmektedir. Bor minerallerinin çıkarılması, o yatakta bulunan minerale olan talep, yatağa uygulanabilecek en uygun ve ekonomik yöntemin seçimi gibi aşamalardan geçmektedir. Bor madenlerinin çıkarılmasında genellikle açık ocak yöntemi kullanılmaktadır. Türkiye' de ve diğer rakip firmalarda bazı bor yataklarında kapalı ocak yöntemi kullanılmaktadır. Açık ve kapalı ocak yöntemlerinin yanı sıra ABD' de ki göl sularından çözelti madenciliği ile de bor çıkarılmaktadır. Açık ocaklardan bor çıkarılma yöntemi sırasıyla şu şekilde olmaktadır: delme, patlatma, gevşetme, dekapaj ve basamaklandırma. Kapalı ocaklarda bor minerallerinin yataklanma şekline bağlı olarak geri dönümlü ilerletimli uzun ayak yöntemi daha çok kullanılmaktadır [25].

Madenlerin çıkarılmasında üç yöntem vardır. Bunlar; açık ocak yöntemi, kapalı ocak yöntemi, çözelti madenciliği yöntemidir.

Açık Ocak Yöntemi: Açık ocak yöntemi maden çıkarılması için en çok tercih edilen yöntemdir. Madenin üzerinde bulunan örtü tabaka sahip olduğu fiziksel özelliğe göre delme veya patlatma ile gevşek hale getirilir. Bu örtü tabaka çıkarıldıktan sonra maden alınır. Yeryüzüne yakın olan tabakalarda oluşmuş olan bor mineralleri bu yöntem kullanılarak çıkarılır. Bu işlemlerin uygulanabilmesi için ekskavatör ve loderler ile çalışılır. Türkiye'de ve diğer rakip firmalarda çoğu işletme açık ocak yöntemi ile üretim yapmaktadır.

Kapalı Ocak Yöntemi: Bu yöntem yer altı madenciliği olarak bilinmekte olup, açık ocak yönteminin uygulanmasının zor ve maliyetli olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Madenlerin üzerinde bulunan örtü tabakası kalın ve sert yapılıdır. Yüzeyden kırma işlemi yapıp alınması zor ve uğraştırıcıdır. Bu yüzden maden üstündeki örtü tabakasını delip tünel açmak gerekmektedir. Bu yöntem açık ocak yöntemine kıyasla daha pahalıdır. Türkiye'de Bigadiç yataklarında bu yöntem uygulanmaktadır. Amerika ve Çin'de bazı yataklarda bu yöntem kullanılmaktadır.

Çözelti Madenciliği Yöntemi: Bu yöntemde suların içinde bulunan bor minerallerinin çıkarılmasında tercih edilir. Su yatağına %5' lik HCl ilave edilerek 8-9 saat beklenir ve sonra çözeltinin yüzeye pompalanma işlemi yapılır. Bu çözeltiye kireç eklenip %43

B₂O₃ içeren kolemanit üretilir. Amerika ve Çin’de bazı yataklarda ticareti yapılan bor ürünlerinin üretimi bu yöntemle yapılmaktadır [2].

Bor madeninin işlenmesi, başka hammaddelerin madenciliğinde olduğu gibi çıkarılan madenin yerin kaç metre altında olduğu, maden yatağının pazara yakınlığı, çıkarılacak mineralin kullanım alanları ve talep miktarı gibi ekonomik ve sosyal bazı faktörler göz önüne alınarak yapılır [25]. Toprakta çıkarılan mineraller işlenmemiş halde tüvenan adını alırken zenginleştirilmiş mineraller ise konsantre adını alır. Tüvenan cevherler konsantre hale geldikten sonra değişik endüstri kollarında farklı bor ürünleri elde edilmektedir. Safsızlıklarından arındırılmış yüksek tenörlü cevherler endüstride daha fazla tercih edilmektedir. Tenörü yüksek mineralleri elde etmek için uygulanan zenginleştirme yöntemlerinin temelinde, minerallerin fiziksel kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri yer almaktadır [26]. Gevreklik, yapı ve kırılış şekli, sertlik, renk, parlaklık, özgül ağırlık, manyetik duyarlılık, elektrik iletkenliği, farklı çözünürlük olarak tanımlanan bu özellikler hangi yöntemle zenginleştirme yapılacağı belirlenmesi için kullanılır. Yapılan zenginleştirme işleminin oluşturacağı maliyet ve elde edilen ürünün safsızlığı da yöntemin belirlenmesi için önemlidir [27]. Bor minerallerine uygulanan cevher hazırlama yöntemleri şu şekilde sıralanabilir: kırma, öğütme, eleme ve sınıflandırma [25].

Boyuta göre zenginleştirme yönteminde cevherler farklı mineral karışımlarını içerdiği için küçük parçalara ayrılma sırasında farklı büyüklük ve şekillerde kırılmalar olabilir. Cevherde bulunan bir mineralin, diğer minerallere göre kırılmaya karşı dayanıklılığının farklı olmasından dolayı, bir veya birçok mineralin iri ya da ince taneler şeklinde zenginleşmesine yol açar. Kırılmış ürünün üzerine uygulanacak bir boyut sınıflandırma işlemi ile ince ve iri taneler ayrılır ve bu şekilde konsantre ürün ile atık elde edilmiş olur. Boyuta göre sınıflandırma işleminde elekler, klasifikatörler ve siklonlar kullanılmaktadır. Cevherlerin kristal yapılarında mevcut olan farklılıklar yüzünden cevheri meydana getiren mineraller farklı şekilde kırılabilir. Bor cevherlerinin kil ile birlikte bulunması buna örnek olarak verilebilir. Bu cevhere kırma işlemi uygulandığında kil mineralleri ve yararlı mineraller serbest hale gelir ve elde edilen karışım su ile yıkanınca kil mineralleri suda dağılarak ince bir şlam oluşturur. Aktarma tamburunun içinde boyuta göre sınıflandırma işlemi ile şlam, iri boyutta bulunan bor mineralinden ayrılmış olur. Kili yıkama işleminde aktarma tamburunun

yanı sıra kütüklü yıkayıcı ve pervaneli yıkayıcı da kullanılır. Boyuta göre zenginleştirme yönteminde karıştırma süresi, karıştırma hızı, tane boyutu, yıkama çözeltilisinin süspansiyon yoğunluğu ve katı-sıvı oranı en önemli faktörlerdir [13,26,28].

Elle ayıklama (triaj) yöntemi en eski bor zenginleştirme yöntemidir. Tüvenan bor cevheri 100 mm tane boyutundan daha küçük parçalar halinde kırılır ve sonra 25 mm'lik elekte elenir. Bu taneler bir bant üzerinden geçirilir. Bor cevheri ile gang mineralleri arasındaki renk, parlaklık, kristal yapı gibi özelliklerden faydalanılarak zenginleştirme işlemi yapılır. Gang minerallerinin parça boyutu büyük ve serbest halde ise gang yıkama işlemi ile uzaklaştırılabilir. Bor minerallerinin parça boyutu büyük ise yıkama işleminden sonra konsantre ürün olarak ayrılır. Talebe göre tane aralığı istendiği şekilde değiştirilebilir [25,26].

Gravite (özgül ağırlık farkı) ile zenginleştirme yönteminde bor cevherleri mineral içeriği açısından genel olarak kil ve karbonat gibi gang mineralleriyle birlikte bulunurlar. Bor minerallerinin özgül ağırlığı 1,5-2,5 g/cm³, gang minerali olan kilin özgül ağırlığı 2-3 g/cm³'tür. Bu yöntemde mineral parçalarının birbirinden ayrılması, yoğunluk farkından dolayı akışkan ortamdaki hareket hızının farklı olmasına dayanmaktadır [13]. Akışkan ortamdaki hareketler, özgül ağırlığın yanı sıra tanecik şekli, boyutu, ağırlığı, ortam viskozitesi ile ilişkilidir. Genellikle su, viskozitesi yüksek bir sıvı veya hava akışkan ortam olarak kullanılmaktadır [27]. Boyuta göre zenginleştirme ve yıkama yöntemleri uygun olmadığı zaman ilk tercih edilen ekonomik yöntem gravite yöntemidir.

Manyetik zenginleştirme yöntemiyle zenginleştirme işleminde cevherin içerisinde mevcut olan veya sonradan cevhere karışmış demirli safsızlıkların temizlenip cevherin zenginleştirilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Genel olarak manyetik özellik gösteren mineralleri zenginleştirmek için kullanılır. Kil mineralinin içerisinde çekilebilirlik değeri orta derece manyetik olan Fe₂O₃ içerikli biyotit vardır. Bor minerali diamagnetik olduğu için çekilebilirlik farkından yararlanılarak bor ve safsızlıklar ayrılabilir. Bu yöntemde, manyetik kuvvetler, yer çekimi, sürtünme atalet ve merkezkaç kuvvetleri etkili olan parametrelerdir [13].

Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme yönteminde mineraller arasındaki iletkenlik farkından yararlanılan bu yöntemde elektrostatik kuvvetler aktiftir. Minerallerin yüksek gerilimle statik bir elektrik yükü kazanıp, bu yükü belirli bir süre kaybetmeme veya tamamen iletterek kaybetmesi özelliklerinden yararlanılmaktadır [29].

Dekrepitasyon (ısıl işlem) yöntemiyle zenginleştirme de mineraller ani ısıtma ve soğutma işlemi uygulanıp kristal suyunu ve uçucu bileşenlerini kaybederek, dağılma ve ufalanma özelliği gösterirler. Bu olaya dekrepitasyon denir [27]. Bu işlem sonrasında bor minerali kırılğan yapıya dönüşür iken gang minerallerinde bu kırılğanlık gözlenmediği için bor minerali ile gang minerali kolaylıkla birbirinden ayrılabilir. Eleme yöntemiyle bor mineralleri daha küçük boyutta olduğu için elek altına alınır. Bu yöntemde etkili olan parametreler; sıcaklık, ısıl işlem süresi ve tane boyutudur [26,29].

Flotasyon yöntemiyle zenginleştirme dışında kalan tüm yöntemlerde mineraller arasındaki yoğunluk ve tane boyutu farkından yararlanılmaktadır. Yoğunluk ve tane boyutu birbirine yakın mineralleri ayırmak için flotasyon yöntemi kullanılmaktadır [26]. Bu yöntemde öğütölmüş mineral parçacıkları, sıvı ortamda uygun kimyasal reaktiflerle tepkimeye sokularak ortama gaz kabarcıkları gönderilir. Toz halinde olan mineral parçacıklarından özellikleri uygun olanlar gaz kabarcıklarına tutunur, sıvı yüzeyinde hareket ederler ve bu şekilde diğer minerallerden ayrılmış olurlar [26]. Mineral yüzeylerinin yapısının yanında kullanılan kimyasal maddelerle yüzeyler arasında meydana gelen reaksiyonlar da minerallerin suya ve havaya karşı ilgisini etkileyen önemli bir faktördür. Bu yöntem, düşük tenörlü değerlendirilemeyen veya karmaşık yapıya pek çok cevherin işlenmesi için kullanılır [26].

1.6. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Dünyada üretimi yapılan bor minerallerinin yaklaşık %10'u fiziksel sınıflandırma veya öğütme işleminin ardından doğrudan mineral olarak, geriye kalan kısmı ise rafine ürünlerin üretimi için tüketilmektedir. Bor bileşikleri günlük yaşantının ve sanayinin çeşitli sahalarına girmiş olup gelişen teknoloji ile de yeni kullanım alanları ortaya çıkmakta ve bundan dolayı farklı üretim yöntemleri denenerek farklı bor ürünleri geliştirilmesi için uğraşılmaktadır. Bor kimyasalları normal kullanım koşullarında

insanlar, hayvanlar ve çevre için herhangi bir risk oluşturmadıkları için, kullanım alanlarında ise farklı alternatiflere göre daha çok avantajlı olduğundan dolayı geniş kullanım alanına sahiptir [23].

Günümüzde üretilen borun %48'i cam ve fiberglas sanayisinde tüketilmektedir. Borosilikat camlarda bu tüketimin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bor hammaddenin erime noktasını, erimiş ortamın viskozitesini ve camın termal genişleme katsayısını düşürür, kırılma indisini büyütür, saydamlığını ve parlaklığını artırır [30]. Bu tip camlar fırınlarda, otomobil camlarında, optik camlarda, masa kaplamalarında, borcam malzemelerde, laboratuvar ve endüstriyel cam ürünlerinin üretiminde kullanılır [31]. Cam elyafının da hammaddesidir. Cam elyafına bor eklendiği zaman kristalleşme eğilimini düşürür, liflerin dayanıklılığını ve neme karşı direncini artırır [30]. Cam elyafı hafif olması, fiyatının ucuz olması, gerilmeye karşı direnci ve kimyasal kararlılığı sebebiyle kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırır [1].

Borun cam sanayisinden sonra en çok kullanıldığı sektör seramik ve emaye sektörüdür. Seramik sırlar; proses katkı maddeleri, renk verici maddeler içeren özel uygulamalar için formülize edilmiş bileşimlere sahip ince camsı kaplamalardır. Sır ve emayelere bor eklenmesinin sebebi ise şunlardır: Erimenin ilk basamaklarında cam oluşumunu engellemek, renk verici maddelerin çözünmesi ve pişirme, camın viskozitesini ve yüzey gerilimini azaltarak sır ve emayenin hemen oluşmasını sağlayıp pürüzsüz yüzey oluşturmaktır [22].

Bor bileşiklerinin kullanım alanı tarımsal uygulamalarda giderek artmaktadır. Tarımda borun kullanımı tarım sektörünü üçüncü en büyük kullanım alanı haline getirmiştir. Tarımsal amaçlı bor uygulaması diğer besleyicilerin emilimini kolaylaştırmakta, bitkinin zararlılara ve hastalıklara direncini artırmakta, ürün kalitesi ve verimini yükseltmektedir. Yonca, hindistan cevizi, şeker pancarı, şeker kamışı, soya, palmiye, badem, sarımsak, kahve, elma, pirinç, zeytin, yer fıstığı, nohut, buğday, mısır gibi bitkilerde bor uygulama işlemi olumlu sonuçlar vermiştir. Bor eksikliği olan topraklarda kullanımı yaygınlaşmıştır. Bitkilerde bor eksikliği büyüme noktasına zarar vererek büyümeyi yavaşlatır ve şiddetli bir eksiklik sonucu büyümeyi durdurup çiçek ve meyve oluşumunu engeller [23].

Dünya bor üretiminin %20'si sabun, deterjan ve beyazlatma sanayisinde kullanılmaktadır. Sabun ve deterjanlara %10 boraks dekahidrat eklenmesi ile mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi arttırılmaktadır. Toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat eklenmeside beyazlatıcı etkisini arttırmaktadır. Sodyum perborat aktif bir oksijen kaynağı olduğundan dolayı çamaşır yıkamak için kullanılan deterjanlara eklenen etkili bir ağartıcıdır [32].

Bor, demir dışı metal sanayisinde yüksek sıcaklıkta düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle, cüruf oluşturu ve eritmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılır. Bor bileşikleri; elektrolitik kaplama sanayisinde, banyo bileşimlerinde kullanılmaktadır. Floroborlar ve floroborik asitler bakır, nikel, kalay, kurşun, gibi demir dışı metal banyoların bileşiminde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamasında kullanılır. Bor çeliğin sertleştirilmesinde kullanılır ve çeliğe gerekli sertliği 50 ppm'e kadar verebilir. Çelik özel amaçlar için kullanılacak ise dışı bor ile sertleştirilebilir [33]. Bor ayrıca alev geciktirici (önleyici), nükleer sanayi, enerji depolama, otomobil hava yastıkları, atık temizleme, yakıt, sağlık, çimento, yakıt pili vb. gibi kullanım alanlarına sahiptir [22].

1.7. Bor Bileşikleri ve Üretim Yöntemleri

Rafine bor ürünleri kullanarak üretimi yapılan, üretimi için teknolojik yöntemler gerektiren, sanayide 250'den fazla sektörde kullanım alanı olan ileri uç ürün olan bor bileşikleri vardır. Bu uç ürünlerin kullanım alanları ve üretim yöntemleri farklıdır. Üretimi yapılan ürünlerden bazıları tek başına kullanılabilir bir malzeme iken, bazıları farklı maddelere eklenerek kullanıma hazır bir madde haline gelir. En yaygın kullanım alanı olan ürünlerin bazıları şu şekilde sıralanabilir: Elementel bor, bor oksit, borik asit, bor nitrür, bor hidrür, bor karbür, organoborlar, bor halojenür, bor fosfat, ferrobör, çinko borat, metal borürler vb. olarak sıralayabiliriz [12].

Elementel bor (B), yüksek mukavemet, yüksek kimyasal direnç, yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yarı iletkenlik, nükleer özelliklere sahip olduğu için kullanım alanı oldukça geniştir [12]. Elementel borun üretim yöntemleri 3 başlık altında incelenebilir.

Metalle termal indirgeme yöntemi bu yöntemlerden ilkidir. B_2O_3 , H_3BO_3 , HBO_2 , $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7$ gibi içeriğinde bor bulduran bileşikler, yüksek sıcaklıkta

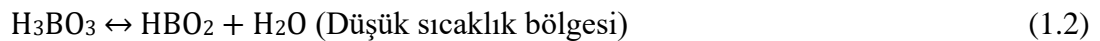
indirgeyiciler ile indirgenerek safsızlık oranı yüksek elementel bor elde edilir. Reaksiyon sıcaklığı 300-1200°C arasındadır. Ürünün safsızlıklarından arındırılması için sıcak asit liçi uygulanır. Bu yöntemle üretilen ürün amorf yapıda %85-95 bor içerir. En çok tercih edilen indirgeyici ajan magnezyumdur. Magnezyum kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon “magneziotermik redüksiyon” olarak adlandırılmıştır. Bor oksidin magnezyum ile redüksiyonu sonucunda aşağıdaki denklem gerçekleşmektedir [12].



Elektroliz ile indirgeme yöntemi bu yöntemlerden ikincisidir. Erimiş tuz banyosundaki katot yüzeyinde, KCl, NaCl gibi alkali metal bileşiklerin, KBF_4 , NaBF_4 , LiBF_4 alkali metal bor florların, B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gibi bor içerikli bileşiklerin elektroliz ile bozunmasıyla elementel bor elde edilmektedir. Elektrolizin sonucunda elementel bor, metalin veya katot malzemesinin üzerinde toplanır [12].

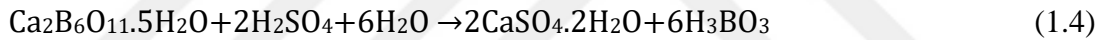
Gaz faz redüksiyon ile üretimde üçüncü yöntemdir. Bu yöntemde içinde bor barındıran gaz bileşikleri elektrikle ısıtılmış alt yüzeyine redükleyici bir gazla karıştırılıp gönderilir. Bunun yapılmasının sebebi içinde bor barındıran bileşiğin kızgın yüzeyde redükleyici gaz ile termal ayrışmasını sağlamaktır. Sıcak yüzeyde oluşan reaksiyon sonucu, elementel bor parçaları bu yüzeyin üzerinde toplanır. Reaksiyon sıcaklığına bağlı bir şekilde altlık yüzeyde bor içeren gazın termal olarak parçalanmasıyla amorf veya kristal formda saf elementel bor üretilir [12].

Bor oksit (B_2O_3), bor yüzdesi en fazla olan susuz borik asit olarak adlandırılan bir bileşiktir. Beyaz, camsı, sert ve hava ortamında higroskopik bir maddedir. Bor trioksit, kristallenmesi en zor olan maddelerden biridir. Kristalin form yüksek basınç altında (10-15 kbar) elde edilebilir. Borik asitin iki aşamalı dehidrasyonu yöntemiyle, önce borik asit suyunu kaybederek metaborik aside dönüşür, sonra metaborik asit dehidrasyona uğrayarak bor oksidi oluşturur [12].



Bor oksit düşük ısı genleşme ve yüksek kırılma indeksi özelliklerinden dolayı cam ve seramik sanayisinde yaygın kullanım alanına sahiptir [12].

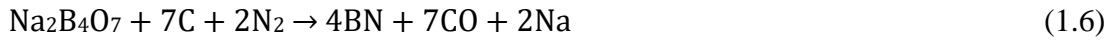
Borik asit kimyasal formülü H_3BO_3 olan borun zayıf bir asididir [34]. Düşük sıcaklıklarda eriyebilen ve bileşimindeki diğer oksitleri etkileyerek eritebilen bir oksittir. Tek başına suda ve asitlerde kolay çözünür [35]. Monoklinik tabakalı bir kristal yapıya sahip olup bu tabakalar birbirine hidrojen bağları ile tutunmuştur. Zayıf hidrojen bağlarından dolayı kayganlık hissi uyandırmaktadır [36]. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de artmaktadır. Borik asit yavaş ısıtıldığında suyunu kaybederek metaborik asite dönüşür [35]. Borik asit üleksit ile hidroklorik asit (HCl), tinkal ile sülfürik asit (H_2SO_4), kolemanit ile sülfürik asit (H_2SO_4), tinkal ile nitrik asit (HNO_3) reaksiyonları sonucunda üretilir. Dünyadaki borik asit üretimi; ABD ve Arjantin gibi ülkelerde sodyum borattan, Avrupa ve Türkiye’de kolemanitten, Rusya’da magnezyumlu bor mineralinden yapılmaktadır. Kolemanit ile sülfürik asit reaksiyonundan aşağıdaki Denklem 1.4’de gösterildiği gibi borik asit üretimi yapılmaktadır.



Borik asit üretiminde kolemanit cevheri kırılmakta daha sonra toz haline getirilmektedir. Öğütülen kolemanit sülfürik asit ve seyreltilmiş ana çözelti ile hızla karıştırılarak reaksiyona sokulmaktadır. Yan ürün olan kalsiyum sülfat (jips) çökeltme ve filtrasyon ile ayrılır. Borik asit filtratı kristalizatöre gönderilerek kristallendirilir. Kristallendirilen borik asit çözeltisi safsızlaştırılmak üzere belt filtrede yıkanır. Yıkanan borik asit bir miktar nem kaybetmesi için santrifüjlere gönderilir daha sonra kurutuculara gönderilerek paketleme yapılarak hazır hale gelir [37]. Borik asit cam, cam elyafı, porselen emaye, tekstil, nükleer, kozmetik gibi pek çok kullanım alanına sahiptir [34].

Bor nitür (BN) doğada bulunmayan, eşit sayıda bor ve azot atomlarından oluşan bir bileşik olup sentetik olarak üretilmektedir. Kimyasal olarak inert bir malzemedir. Erimiş metallere çoğu bor nitürü etkilemez ve birçok aside karşı dayanıklıdır. Karbonla benzer yapıya sahip olup çeşitli kristal formları vardır. Bunlar kübik, hegzagonal, rombohedral ve turbotatiktir. Hegzagonal bor nitür grafit benzer

özelliklere sahip olup kübik yapıdaki bor nitür elmadan sonra en sert malzemedir [38]. Karbotermal indirgeme ve nitrüleme, bor oksidin amonyak gazı ile nitrülenmesi gibi üretim yöntemleri mevcuttur. Bor metalinin doğrudan azotla reaksiyonu sonucu BN üretilebilir. Boraksın direkt redüksiyonu ile de üretilebilir [39].



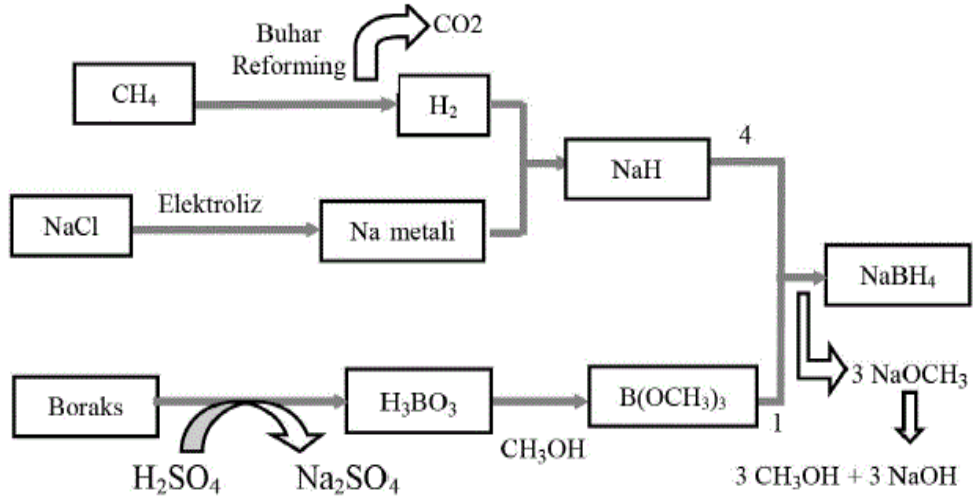
Karbotermal redüksiyon ile BN üretiminde bor oksitin aktive edilmiş karbonla karıştırılmış tozlarının preslenmesi sonucu elde edilen pelletler azot atmosferi altında tutularak BN üretilebilir. Asitle yıkama işleminden sonra kül ve aktive edilmiş karbon uzaklaştırılır. Karbotermal redüksiyon ile BN üretiminde, BN fazının yanında B₄C, BN-C, BN-O ve kalıntı B₂O₃ gibi safsızlıklarla bulunmaktadır [39].



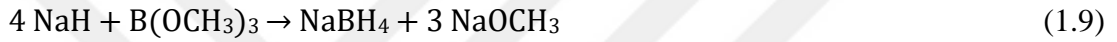
Cam, plastik, kozmetik, refrakter, nükleer vb. pek çok sanayi alanında kullanılmaktadır [38].

Bor hidrür formülü BH₃ olan boranlar ve metal bor hidrürler olarak ikiye ayrılan bir bor bileşiğidir. B_nH_{n+4} ve B_nH_{n+6} bir seri şeklinde elde edilmiş olan bileşiklere boranlar denir ve B₂H₆ en basit bor hidrür yapısıdır. Boranlar içerdikleri bor atomu sayısına göre adlandırılırlar. Kolay yanan zehirli bileşiklerdir.

Metal bor hidrürler hidrojen depolanması alanında en güzel örneklerdir. NaBH₄, KBH₄, MgBH₄, LiBH₄ bunlardan bazılarıdır. Metal bor hidrürler içerisinde en yaygın olanı sodyum bor hidrürdür. Sodyum bor hidrürler, kimyasal reaksiyonlarda kullanılan hidrojen indirgeyici bir madde olmakla birlikte yakıt hücre teknolojilerinde kullanılacak iyi bir aday ve taşıma araçları için hidrojen depolamanın en güvenli yoludur [12]. Metal bor hidrürlerin en yaygın üretim yöntemi Schlesinger prosesi ve Bayer prosesidir. Şekil 1.27'de Schlesinger prosesinin akış şeması verilmiştir.



Şekil 1.27. Schlesinger prosesi akış şeması [40]



- 1- Metan gazının üretimi,
- 2- NaCl'ün Na metali eldesi için elektrolizi,
- 3- Boraksın borik asit eldesi için arıtılması,
- 4- Borik asitin trimetil metanol ile trimetil borata dönüştürülmesi,
- 5- Sodyum hidrür eldesi için sodyum metalinin hidrojen ile reaksiyonu,
- 6- Sodyum hidrür ve trimetil borattan sodyum bor hidrür eldesi ve
- 7- Sodyum metoksitin metanol eldesi için geri dönüşümü [41].

Sodyum bor hidrür üretimi için kullanılan ticari yöntemlerden biri de Bayer prosesidir. Bu yöntem boraks, sodyum, hidrojen ve silika kullanılarak sodyum bor hidrür üretimi sağlamaktadır.



“Denklem (1.10)” yaklaşık 700°C’de gerçekleşir. Boraks (Na₂B₄O₇), 740°C civarında erir ve sodyum metali reaksiyon sıcaklığında sıvı haldedir. Sodyum bor hidrürün ayrışma sıcaklığı 400-500°C civarındadır. Bayer prosesinde işlem sıcaklığının sodyum bor hidrürün ayrışma sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta olması nedeniyle patlama riski yüksektir. Bor hidrürler yakıt pillerinde, füze yakıtlarında, kağıt, tekstil, deri, seramik, ilaç sanayisinde kullanılmaktadır [41].

Bor karbür (B_4C) yüksek erime sıcaklığı, kimyasal maddelere karşı üstün direnç, yüksek sertlik, yüksek nötron absorblama, düşük yoğunluk ve üstün mekanik özelliklere sahip bir bileşiktir. Yalnızca HF, H_2SO_4 , HNO_3 karışımlarında yavaşta olsa çözünebilmektedir [10]. Elmas ve kübik bor nitrürden sonra bilinen en sert üçüncü malzemedir. Elektrik ark ocağı ve grafit direnç fırınlarında borik asit ve bor oksitin redüklenmesiyle üretilmektedir. Karbon dirençli bir elektrik fırınında, $2600^\circ C$ 'de B_2O_3 'ün kok (petrol koku) ile ısıtılarak oluşturulan reaksiyondan siyah kristaller şeklinde elde edilir. %99 saflıktadır.



Elektrik ark fırınlarında $500^\circ C$ 'de karbon elementi ile indirgenmesi suretiyle üretilir.



Yüksek sertliğe sahip olduğundan dolayı en çok aşındırıcı malzemelerde kullanılmaktadır. Paletlerde, nükleer reaktörlerde, zırh malzemesi olarak ve kızdırıcılarda kullanılmaktadır [12].

Ferrobör, trafo çekirdekleri için amorf malzeme olarak, çeliği bor ile alaşımlandırmada kullanılmaktadır. Yüksek frekanslı trafo çekirdeklerinde nikelli ve kobaltlı bor alaşımları kullanılmaktadır. Bu alaşımlardan üretilen teller, EKG gibi cihazların sensörlerinin üretiminde kullanılmaktadır [43].

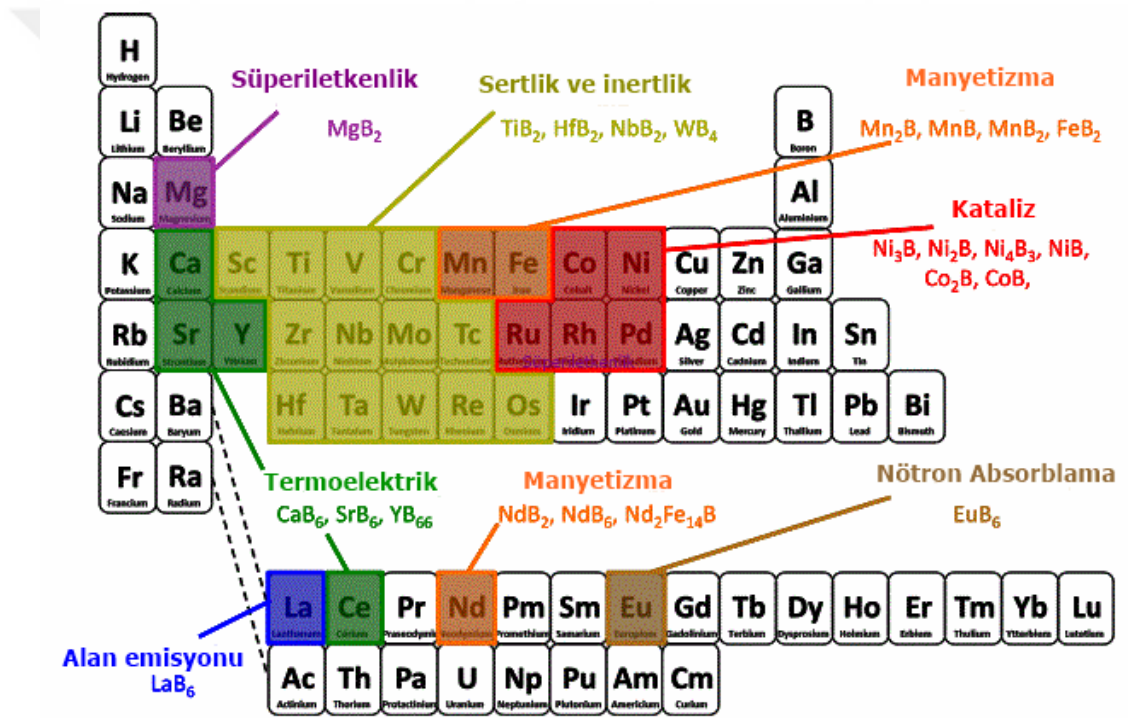
Çinko borat ($2ZnO.3B_2O_3.7/2H_2O$) borik asit ve çinko oksidin sıcaklık altında reaksiyonu sonucu oluşur. Kristal yapıda olan çinko borat alev geciktirici olarak kullanılır. Performans artırıcı olarak alümina trihidrat, magnezyum hidroksit, kalay oksit ve melaminlerde kullanılır. Çinko borat birden çok kimyasal formülle formülize edilebilir. En yaygın kullanım alanı olan çeşidi $2ZnO.3B_2O_3.7/2H_2O$ kimyasal formülüne sahiptir [43].

Metal borürler, çok çeşitli kimyasal yapı ve stokiyometriye sahip ikili birleşiklerdir. Çok büyük bir bileşik grubu olup, birden fazla metalin borla birleştiği veya metalin hem borla hem de metal ve ametal başka bir elementle birleştiği üçlü veya daha kompleks bileşiklerde vardır [2,44]. Çalışmada üretilmesi amaçlanan kalsiyum

hekzaborür bu sınıftadır. Şekil 1.28’de metal borür oluşturabilen metaller ve özellikleri verilmiştir.

Metal borürler formüllerindeki bor/metal oranına göre adlandırılırlar. Borürler metalce zengin olanlar ve borca zengin olanlar olarak iki sınıfta değerlendirilebilir. Bor/metal oranı 4:1 veya daha yüksek ise borca zengin, daha az ise metal açısından zengin borürler olarak adlandırılır.

Metal borürler biner ve terner olarak iki gruba ayrılmaktadır. Molekülde bor atomunun yanı sıra bir çeşit metal bulunanlara biner (MgB_2), molekülde bor atomunun yanı sıra iki farklı element bulunanlara terner ($NdFe_{14}B$) metal borür denir [44].



Şekil 1.28. Metal borür oluşturan metaller ve özellikleri [45]

Metal borürler çok çeşitli kristal yapıya sahip bir malzeme sınıfıdır [46]. Bu çeşitlilik metal borür yapılarındaki yüksek kovalent bağ yoğunluğundan kaynaklanmaktadır [45]. Kristal yapıları da malzeme olarak davranış özelliklerini belirlemektedir. Metalce zengin olan borürler yüzey sertliği, aşınma dayanımı gibi özellikleri öne çıkarırken, borca zengin olan bileşikler termiyonik özelliklerin artmasına, iş fonksiyonunun azalmasına neden olmaktadır [44].

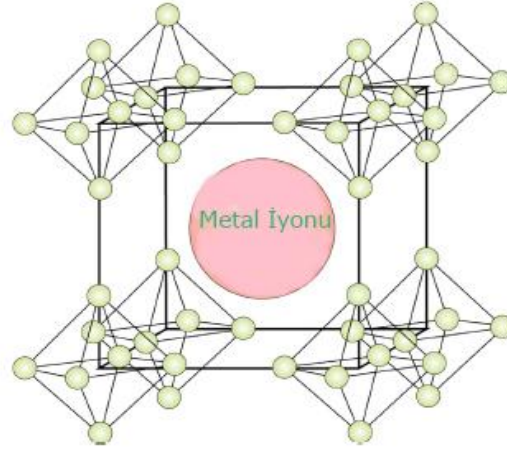
Birçok metalin bor ile etkileşimi sonucunda hemiboridlerden (M_2B) dodekaboridlere (MB_{12}) kadar değişen çok çeşitli ikili bileşikler oluşur [47]. MB_6 fazı her durumda uygun miktarda bor ve metalin reaksiyona girmesi sonucu oluştuğu için nadir toprak borürlerin en kararlısıdır [44].

Bor sayısına bağlı olarak ayrılmış tek atomlardan başlayıp, çift atomlar, zincirler, iki boyutlu ağlar ve bor sayısı arttıkça üç boyutlu ağ sistemleri oluşmaktadır. En yaygın metal borürler monoborürler, diborürler, tetraborürler, hekzaborürler, dodekaborürler ve hektoborürlerdir [44]. Tek ve çift bor atomu içeren metal borürlerde genel olarak üçgen prizma birimleri görülürken, bor zincirli yapılarda üçgen prizmanın dört yüzünden çıkan zik zak bor zincirleri bulunur. İki boyutlu ağlarda yapıda üst üste yer almış bor ve metal atomlarının oluşturduğu düzlemsel hegzagonal ağlar yer almaktadır.

Metal tetra borürlerde bor-bor bağlarının sayısının artmasıyla üç boyutlu ağ sistemleri oluşmaktadır. Yapının ana parçaları dikdörtgenler ve heptagonlardan oluşmaktadır. Diborür ve hekzaborür yapılarının karışımlarıdır.

Metal hegzaborürler B/M oranı 6 olup sekizyüzlü bir bor çerçeve oluştururlar. Kristal yapıları kübiktir. Metal dodekaborürler kristal yapıları kübik olup B/M oranı 12'dir. Yüksek borürler de metalin bor içinde seyreltik bir katı çözeltisi olarak düşünülebilir. Bileşim oranı 12'yi aştığında üç boyutlu bir bor içine bağlanan yirmi yüzlü çerçeve oluşturur ve metal atomları bu çerçevenin boşluklarında bulunur. Şekil 1.29'da CaB_6 tipi hekzaborürlerin kristal yapısı verilmiştir.

Bu çalışmada sentez reaksiyonunu gerçekleştirdiğimiz CaB_6 metal hekzaborür sınıfındadır. Metal hekzaborürler bütün nadir toprak metalleri ve kalsiyum, stronsiyum, baryum, toryum ve plütonyum kübik hekzaborürleri oluştururlar. B/M oranı 6'dır ve bor oktahedronu temel alan üç boyutlu bir bor çerçeve oluşturur. Şekil 1.29'da görüldüğü gibi her oktahedronda bulunan bor atomu bir diğer oktahedronun bor atomuna bağlıdır. Bu oktahedronlar birbirine kovalent bağlarla bağlıdır. Ortaya çıkan yapıda boşluklarda metal atomları bulunmaktadır.



Şekil 1.29. CaB₆ tipi hekzaborürlerin kristal yapısı [48]

Metal borürler kimyasal olarak inert, yüksek erime noktası, düşük ısı iletkenliği, yüksek kimyasal stabilite, aşınma ve korozyon direnci, yüksek sertlik ve iyi termoelektrik özelliklere sahiptirler [44].

Metal borürler, refrakter, sert ve dayanıklı malzemelerdir ve endüstride pek çok alanda kullanılmaktadır. Aşınma direncini arttırmak için kaplama olarak, alüminyum ekstraksiyon hücrelerindeki elektrotlar, manyetik depolama cihazlarında, türbin kanallarında, zırh plakaları, kesme aletleri olarak kullanılır [49].

Metal borürlerin üretim yöntemleri şunlardır:

Metal ve borun katı hal reaksiyonu ya da metal hidrür ve borun yaklaşık 1000°C'deki reaksiyonudur.



Metal oksitin bor tarafından indirgenmesi reaksiyonudur.



Yaklaşık 1000-1300°C'de bor halojenür ve metal halojenürün hidrojen ile indirgenmesi reaksiyonudur.



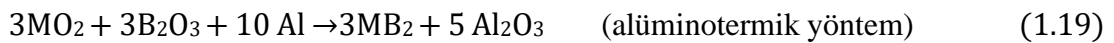
Metal oksitlerin bor karbür ile indirgenmesi reaksiyonudur.



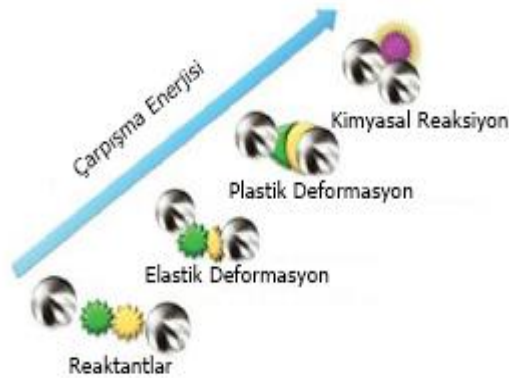
Alkali metal bor hidrürleri ile indirgenmesi reaksiyonudur.



Metal oksit ve bor oksit karışımının karbon, alüminyum ya da magnezyum tarafından indirgenmesi reaksiyonudur [44].



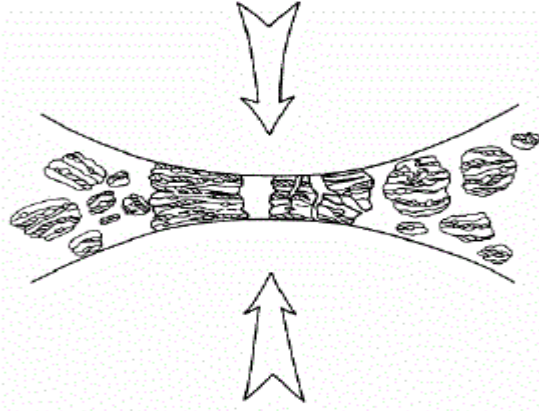
Bir diğer yöntem ise tezin konusundaki amaca ulaşılabilmek için kullanılmış olan mekanokimyasal yöntemdir. Mekanokimyasal yöntem, mekanik ve kimyasal olarak iki adımda gerçekleşen ve kimyasal enerjinin uygulanmasıyla öğütme sırasında kimyasal reaksiyonlar ve faz dönüşümlerinin olduğu toz işleme metodudur [50]. Şekil 1.30'da iki reaktan arasındaki mekanokimyasal reaksiyonun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.30. İki reaktan arasındaki mekanokimyasal reaksiyonun şematik gösterimi [51]

Bu yöntemde hammadde, bilye, bir değirmen veya öğütücü yardımı ile mekanik bir etkileşim sonucunda istenilen mikro yapı, içerik ve tane boyutuna getirilir [52]. Hammadde iki bilye arasında sıkışıp ezildiğinde, yüzeylerinde bağ kırılmasına,

kusurlara ve diğer değişikliklere yol açan fazla miktarda potansiyel enerji biriktirirler. Şekil 1.31’de mekanik alaşımlama prosesinin öğütme prensibi verilmiştir.



Şekil 1.31. Mekanik alaşımlama prosesinin öğütme prensibi [50]

Bu işlem sadece parçacık boyutunu azaltmakla kalmaz, aynı zamanda aktif alanların üretimi de dahil olmak üzere reaktiviteyi artırır. Freze sırasında reaksiyon, reaktanların çoğunda değil sadece fazlar arasındaki ara yüzlerde meydana gelebilir. Bu yüzden parçacıkların temas etmesi ve reaksiyona girmesi için aktif yüzey oluşturmak önemlidir [52].

Öğütme sırasında kimyasal reaksiyonlar meydana gelir ve ürün elde edilmiş olur. Elde edilen son ürün saflaştırılır ve istenmeyen yan ürünler ise liç yöntemi ile uzaklaştırılır. Öğütme işleminde ürün olarak elde edilen tozun yapısını etkileyen parametreler ise şu şekilde sıralanabilir: kullanılan değirmenin tipi, öğütme için kullanılan ekipmanlar, öğütmenin yapıldığı atmosfer, öğütmenin süresi, öğütmenin hızı, bilye/toz ağırlık oranı ve proses kontrol ajanıdır [52].

Değirmen tipi; öğütme işlemi için kullanılan değirmenler kapasite, hız ve sıcaklık değişimi ile prosesin kontrolünde farklılık gösterir. Kullanılacak değirmenin tipi; tozun tipine, miktarına ve son ürüne göre seçilir. Değirmenler spex, gezegen ve atritör değirmen olarak üçe ayrılır. Spex değirmenler; 10-20 g toz kapasitesine sahip ve süre ayarıyla çalışan karıştırıcı öğütücülerdir. Laboratuvar araştırmalarında kullanılan bu değirmenler salınım yaparak öğütme işlemini gerçekleştirir. Değirmende kullanılan bilyelerin hızlarının çok yüksek olmasından dolayı uyguladıkları etki büyüktür ve bu değirmenler yüksek enerjili olarak adlandırılırlar. Kullanılan bilye türleri

dolayı seçilebiliyorsa toz malzemenin içeriğine uygun kap malzemesi seçilmelidir. Öğütme reaktörü için kullanılan malzemeler sertleştirilmiş çelik, temperlenmiş çelik, paslanmaz çeliktir.

Öğütme hızı; değirmenler ne kadar hızlı döner ise tozun üzerine etki eden enerjide o kadar yüksek olur. Limit hızı belirleyen en önemli parametre öğütücünün dizaynıdır. Dönme hızının artması bilyelerin hareketine etki eden hızı artırır. Kritik hıza ulaşıldığı zaman bilyeler iç çepere iğnelenir ve kuvvet olmadığından dolayı düşmezler. Maksimum hızın kritik hızın altında kalmasıyla yüksekten düşerek maksimum çarpma enerjisi oluşur.

Öğütme süresi; alaşımlama süresi olarak tozun kırılması ve kaynaklanmasında düzenli bir periyodun yakalandığı zaman aralığı seçilmelidir. Kullanılan öğütücünün tipi, devri, bilye/toz oranına göre süre belirlenir. Toz çok fazla öğütülürse kirlenme miktarı ve istenmeyen fazların oluşumunda artış gözlenebilir.

Öğütme ortamı; bilyelerin toz üzerinde etki yaratabilmesi için ortamın yoğunluğu yeterince yüksek olmalıdır. Ortam boyutu da verimi etkilemektedir. Yoğunluğu yüksek olan öğütme ortamında bilyelerin ağırlıkları ortamın hacimi kadar artacağından dolayı tozun üzerine etki eden kuvvet bu artışla birlikte artar.

Bilye/toz ağırlık oranı; 1:1 oranından 220:1 oranına kadar değişkenlik gösterir.

Kavanozun doluluk derecesi; reaktörün içerisinde kalan ölü hacim bilye ve tozların rahat hareket edebilmesi için önemlidir. Bilye ve tozun miktarı az ise üretim hızı düşer iken miktar fazla olunca hareket alanı azalacağı için enerji azalır. Normal olan oran yüzde ellilik kısmın boş kalmasıdır.

Öğütme atmosferi; tozlar, argon ve helyum gibi inert gaz atmosferinde hazırlanmalıdır. Argon gazı bu aşamada tozu oksitlememesi ve kirlenmemesi için tercih edilen en yaygın gazdır. Tozların hazırlanıp, reaktöre alınması işlemi glove box içinde yapılmalıdır.

Proses kontrol ajanı; toz tanecikleri, yarattıkları plastik deformasyondan dolayı birbirlerine kaynaklanırlar. Alaşımlamanın düzgün yapılabilmesi için partiküllerin

kırılması ile kaynaklanması arasında denge oluşması gerekir. Proses kontrol ajanı ilavesi, soğuk kaynaklanmanın etkisini azaltır. Bunlar genellikle organik bileşikler olmakla birlikte katı, sıvı veya gaz olabilir. Toz taneciklerinin üstünde adsorbe olarak taneciklerin arasındaki kaynaklanmayı en aza indirerek aglomerasyonu önler ve katı maddenin yüzey gerilimini azaltmış olur. Stearik asit, hekzan, metanol ve etanol en çok kullanılan proses kontrol ajanlarıdır [50].

Liç işlemini etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir: asidin çeşidi, liç işleminin süresi, liç işleminin yapıldığı sıcaklık, liç işleminin hangi konsantrasyonda gerçekleştiği ve katı-sıvı oranıdır [52]. Mekanokimyasal sentezde işlem sırası şu şekildedir: toz hazırlama, tozun öğütücü kavanoza şarj edilmesi, inert atmosferde öğütme işlemi, hidroklorik asit liçi ve katı sıvı ayırımıdır [50].

Mekanokimyasal yöntemde reaksiyonları etkileyen değişkenler doğrudan kontrol edilemez. Mekanik reaksiyonların nasıl etkilendiğini etkileyen üç değişken vardır. Çarpışmadan önce bilyenin kinetik enerjisi, bu enerjinin reaktiflere nasıl aktarıldığı ve çarpışmaların sıklığıdır. Kontrol edilebilen değişkenler genellikle bir reaksiyon üzerinde birden fazla etkiye sahiptir. Sıcaklık kolayca kontrol edilemeyen bir parametre iken frezeleme frekansı kontrol edilmesi en kolay değişkendir. Dikkat edilmesi gereken değişkenlerden birisi de ne tür bilyeli değirmen kullanılacağıdır. Üç ana tip bilyeli değirmen vardır. Mikser değirmen, gezegen değirmen, bilyeli değirmen. Farklı değirmenler reaksiyon performansında farklılıklara yol açar [53].

Mekanokimyasal yöntem yüksek sıcaklık gerektirmediğinden dolayı birçok malzemenin üretiminde tercih edilmektedir [54]. Mekanokimyasal yöntem solvent içermediği için daha iyi sürdürülebilirlik, reaksiyon sonuçları, reaksiyon seçicilikleri ve azaltılmış reaksiyon sürelerinden dolayı diğer yöntemlere kıyasla sentetik kimyasallar için ilgi çekici bir teknik haline gelmesi olasıdır [53].

Mazza ve ark. (1955) mekanokimyasal yöntem ile amorf bor sentezi gerçekleştirmişlerdir. Deneysel çalışmalarda B_2O_3 ve Mg kullanılmıştır. İndirgeme işlemi bilyeli değirmende gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi sonunda oluşan ürün HCl ile karıştırılıp, Mg suda çözünebilir hale getirilmiştir. Daha sonra süzme işlemiyle empüriteler giderilmiştir. Bu son ürün eriyik haldeki borik oksit ile liç edilmiştir. Liç

işlemi sonucunda elde edilen borun içinde yüksek miktarda Mg bulunduğu için suda liç yapılarak HCl ile karıştırılmıştır. Bu işlemlerin sonucunda yüksek saflıkta elementel bor elde edilmiştir [55].

Boily ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada mekanokimyasal yöntem ile elementel bor üretmişlerdir. Deneysel çalışmalarda B₂O₃, H₃BO₃ ve Na₂B₄O₇ bileşikleri Mg, Al ve Ca tozları kullanılmıştır. Bilyeli değirmende redüklemeye işlemi yapılmıştır.



Reaksiyon sonucu oluşan oksitlenmelerin giderilmesi için sıcak asit liçi yapılmıştır. Mg kullanılan reaksiyonda liç işlemi HCl ile, Al kullanılan reaksiyonda KOH, Ca kullanılan reaksiyonda H₂SO₄ ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar bilyeli değirmende 1:1 20:1 bilye toz oranında gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonunda yüksek saflıkta elementel bor üretilmiştir [56].

Çakanyıldırım ve Gürü'nün (2008) yaptıkları bir çalışmada mekanokimyasal yöntem ile lityum bor hidrür sentezi gerçekleştirmişlerdir. Deneysel çalışmalarda Li, B, H₂ kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda bor ve lityum argon atmosferinde bilyeli değirmende öğütülmüştür.



Öğütülen ürünün XRD analizinde LiB fazı gözlemlenmiştir. En iyi reaksiyon şartları ise 0.214 B/Li oranı ve 200 dakika olarak belirlenmiştir [57].

Tang ve ark. (2009) yaptıkları bir çalışmada mekanokimyasal yöntem ile bakır katkılı magnezyum diborür sentezi gerçekleştirmişlerdir. Deneysel çalışmalarda yüksek saflıkta bor, magnezyum ve bakır tozlarını argon atmosferinde bilyeli değirmende öğütmişlerdir. Öğütme işlemi 6 saat olarak gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen ürünün XRD analizinde magnezyum diborür fazının varlığı gözlemlenmiştir [58].

Pistidda ve ark. (2010) yaptıkları bir çalışmada mekanokimyasal yöntem ile amorf magnezyum tetrahidroborat bileşimini sentezlemişlerdir. Deneysel çalışmalarda magnezyum diborür ve hidrojen kullanılmıştır. Reaksiyon toz ve gaz karışımı olarak bilyeli değirmende gerçekleştirilmiştir. 30:1 bilye toz oranında magnezyum diborür ile

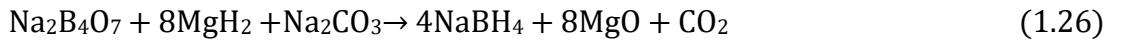
100 bar basınçta hidrojen ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi 100 saat boyunca sürdürülmüştür. Reaksiyon sonucu oluşan ürünün XRD analizi yapılmış ve yapıda magnezyum, magnezyum diborür ve magnezyum hidrür fazları gözlemlenmiştir [59].

Ağaoğulları ve ark. (2010) yaptıkları bir çalışmada mekanokimyasal yöntem ile elementel bor üretmişlerdir. Deneysel çalışmalarda bor oksit ve indirgeyici metaller kullanılmıştır. İndirgeme işlemi bilyeli değirmende gerçekleştirilmiştir. 10:1 30:1 aralığında farklı bilye-toz ağırlık oranlarıyla çalışılmıştır.



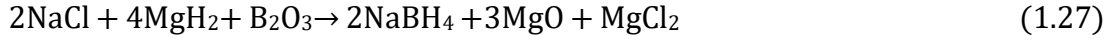
Safsızlıkların giderilmesi için ürün HCl ile yıkanmıştır. Verim en iyi Mg indirgenmesinin olduğu “Denklem (1.24)”te 6 saat süren reaksiyonda elde edilmiştir [60].

Çakanyıldırım ve Gürü (2010) yaptıkları bir çalışmada yüksek basınç ve sıcaklık ihtiyacı olmadan mekanokimyasal yöntem ile inert ortamda sodyum bor hidrür sentezi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada sodyum tetraborat ve magnezyum hidrür kullanılmıştır. Sodyum tetraborat mineralinde bulunan bir sodyum için iki bor atomu vardır. Buda sodyumun reaksiyon için eksik kaldığını göstermektedir. Sodyumun eksikliğinin giderilmesi için sodyum karbonat eklenmesi uygun görülmüştür. Verilen üç maddenin gerçekleştirdiği reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Farklı magnezyum hidrür konsantrasyonları ve reaksiyon süresi çalışılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları için XRD ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarında sentezlenmesi amaçlanan sodyum bor hidrürün varlığı tespit edilmiştir. En verimli sonuçlar %30 magnezyum hidrür varlığında ve reaksiyon süresi 11 saat olarak belirlenmiştir [61].

Bilen ve ark. (2013) yaptıkları bir çalışma da mekanokimyasal sentez yöntemi ile sodyum bor hidrür üretmişlerdir. Çalışmada sodyum klorür, magnezyum hidrür ve susuz bor oksit kullanmışlardır. Bilyeli değirmende inert atmosferde aşağıda bulunan indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



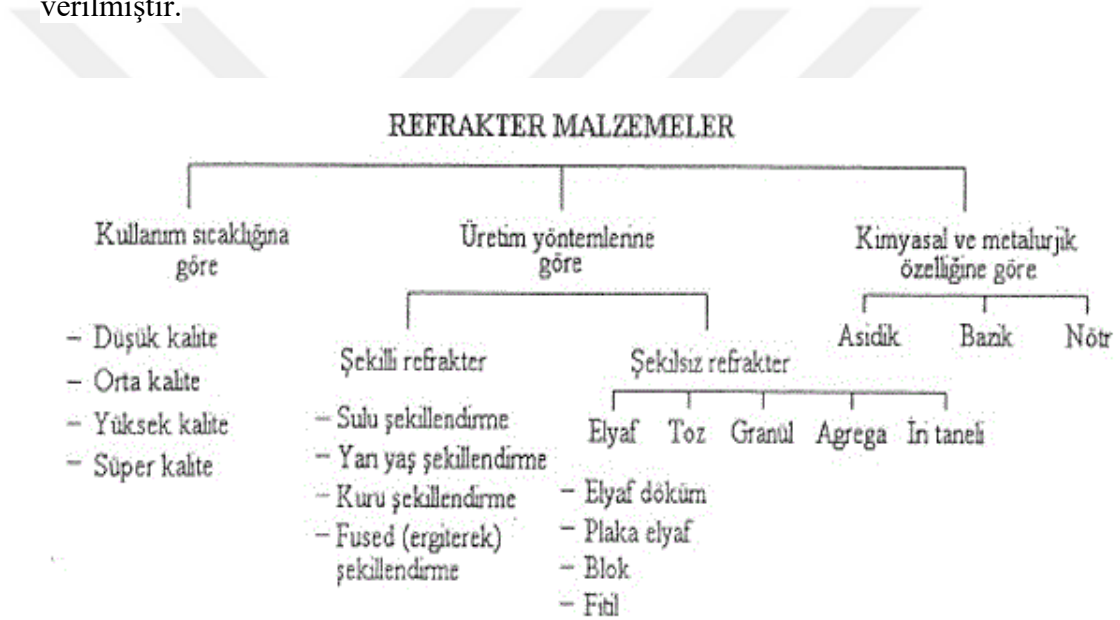
Deneysel çalışmalarda farklı reaksiyon süreleri çalışılmıştır. XRD analizinde reaksiyona girmemiş magnezyum klorür, magnezyum oksit, magnezyum hidrür fazları gözlemlenmiştir. Bilyeli öğütücüde yapılan indirgeme reaksiyonundan sonra reaksiyon gerçekleşmiştir. Hidrojenin eklenme işleminden sonra gerçekleştirilen XRD analizinde sodyum bor hidrüre rastlanmıştır. Bu çalışma sonucunda bor hidrürlerin mekanokimyasal yöntem ile sentezlenebileceği kanıtlanmıştır [12,62].

Li ve ark. (2013) yapmış oldukları bir çalışmada mekanokimyasal yöntem ile bor nitrür parçacıkları üretmişlerdir. Yüksek saflıkta azot gazı ile %99 saflıktaki susuz bor oksit 60 saat boyunca öğütme işlemine tabi tutulmuştur. 20:1 bilye/toz ağırlık oranında çalışılmıştır. Öğütülen ürün 1200°C’de 6 saat süre boyunca amonyak atmosferinde tüp fırınında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. XRD analizinin sonucuna göre hekzagonal bor nitrür fazları gözlemlenmiştir. Oluşan BN nanopartiküllerinin boyutu 20-100 nm arasında çoğunun yaklaşık olarak 70 nm boyutunda olduğunu gözlemlenmişlerdir [63].

Gökdaı ve Gürü (2016) yapmış oldukları bir çalışmada susuz bor oksitten elementel borun mekanokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu çalışmışlardır. Çalışmada spex tipi yüksek enerjili bilyeli değirmen kullanılmıştır. Bor oksit ve magnezyum farklı stokiometrik oranlarda ve farklı öğütme sürelerinde çalışılmıştır. Bor oksit ve magnezyumun reaksiyonu “Denklem (1.24)” ile aynıdır. Öğütme işlemi oda sıcaklığında inert ortamda yapılmıştır. Öğütme işlemi yapılan tozlar sinterlenmiştir. XRD analizine göre elementel bor fazı 1/3 toz bilye ağırlık oranında ve 600 dakika öğütme sonucunda gözlemlenmiştir. Saflaştırma işlemleri gerçekleştirildikten sonra yapılan XRD, EDS ve yaş analiz sonuçları safsızlıkların büyük bir miktarda giderildiğini göstermiştir. Üretilen borun saflığı %95 olarak belirlenmiştir [64].

1.8 Refrakter Malzemeler

Refrakter malzemeler, kullanıldığı alanlarda termal ve mekanik gerilmelere, yüksek sıcaklık ve basınçta gaz ve metal buharlarının etkilerine, sıvı metallerin ve cürufların korozyonuna karşı dayanım gösteren, yüksek erime noktasına sahip malzemelerdir. Kullandığımız birçok malzeme yüksek sıcaklıklarda üretilmektedir. Kullanıldıkları alanlarda kimyasal ve boyutsal kararlılıklarını korurlar [65]. Refrakter malzemeler üç ana kısımdan meydana gelirler. Bunlar taşıyıcı taneler, bağlayıcı taneler ve gözeneklerdir [66]. Bu malzemeler pek çok şekilde sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmalar da refrakter cinsi, sıcaklık, kimyasal özellik, fiziksel şekil ve kullanım yerine göre yapılmalıdır. Şekil 1.33'te refrakter malzemelerin sınıflandırılma şeması verilmiştir.



Şekil 1.33. Refrakter malzemelerin sınıflandırılması [65]

Kullanım sıcaklığına göre sınıflandırma, erime noktasına göre yapılır. Erime noktası 1580-1780 °C arasında olanlar normal hizmet refrakteri, 1780-2000°C arasında erime noktasına sahip olanlar ağır hizmet refrakteri, 2000 °C ve üzerinde erime noktasına sahip olanlar ise süper hizmet refrakteri olarak adlandırılırlar.

Üretim yöntemine göre sınıflandırma; şekilli, şekilsiz ve refrakter harçlar olarak yapılır. Belirli bir geometrik şekile sahip refrakterlere şekilli refrakter denir ve genel olarak presleme ile üretilirler. Belirli bir geometrik şekile sahip olmayan, su ve diğer bağlayıcı kimyasallar (Al-fosfat, cam suyu, MgCl₂, MgSO₄) ile dövme, döküm ve

püskürtme ile şekil verilerek sinterlenen refrakterlere şekilsiz refrakterler denir. Şekilsiz refrakterlerde uygulanan işlemlerin maliyeti daha düşük, ısı yalıtımı ve termal şok direncinin daha yüksek olmasından dolayı son zamanlarda kullanımı artmıştır. Refrakter harçlar ise tuğlaları birleştirmeye yarayan derz malzemeleridir.

Kimyasal özelliklere göre sınıflandırma; asidik, bazik ve nötr olarak sınıflandırılır. Asidik refrakterler; silika (SiO_2), şamot ($\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$), silimanit ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$), mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_32\text{SiO}_2$), zirkon (ZrO_2SiO_2), ve zirkonyadır (ZrO_2). Kullanım alanları cam endüstrisinde cam eritme fırınları, demir çelik endüstrisinde yüksek fırın ve sıcak metal tankları, çimento endüstrisinde dönel fırınlardır. Bazik refrakterler; Forsterit ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), Magnezit-Krom ($\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{FeO}$), Magnezit (MgO periklas kristali), Dolomittir ($\text{MgO}\cdot\text{CaO}$). Kullanım alanları Siemens martin ocakları, bazik ark ocakları, çimento fırınlarıdır. Nötr refrakterler; Boksit ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$), Alümina (Al_2O_3), Karbon (zift, grafit, katran), Kromit (Cr_2O_3), Spinel ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$), Pikrokromittir ($\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$). Kullanım alanları yüksek fırın, metal eritme potaları, cüruf ve sıvı metal akıtma kapaklarıdır.

Bileşen sayısına göre tek oksitli (MgO , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3), birden fazla oksitli ($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, $\text{MgO}-\text{SiC}$), kompozit ($\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiC}$, Al_2O_3 -grafit, $\text{MgO}-\text{grafit}$, ZrO_2 -grafit) ve üç oksitli refrakterler ($\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) olarak sınıflandırılır.

Refrakter malzemeler yüksek sıcaklığın yanı sıra basınç, çarpma, sürtünme, sıvı metal, cüruf ve çeşitli gazlarla etkileşim halindedir. Refrakter malzemelerin özellikleri belirlenirken uygulanan testler; kimyasal analiz, yüksek sıcaklığa dayanım, yüksek sıcaklıklarda kırılma mukavemeti, yük altında iken refrakterlik özelliği, soğukta basınç mukavemeti, genleşme katsayısı, yoğunluk ve porozite, termal şok, gaz geçirgenliği ve ısı iletkenliğidir [66].

Refrakter malzemelerden beklenen özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- Yüksek sıcaklıklarda erimeden ve deformasyona uğramadan kararlı yapıda kalabilme,
- Malzemelerin ağırlığı, darbeleri, sürtünmeleri ve tüm mekanik etkilere karşı dayanım gösterebilme,

- Ani ısı değişimlerine karşı termal dayanıklılık,
- Metal buharı, sıcak gaz, sıvı halde metal ve cüruf ile reaksiyona girmeme,
- Termal genişlemenin düşük olması
- Fırın içindeki astar reaktiflerde düşük porozite, izolasyon refrakterlerinde yüksek poroziteli yapıya sahip olması
- Termal iletkenliğin normal koşullarda düşük, dıştan ısıtmalı pota ocaklarının refrakterlerinde yüksek olması
- Ucuz ve ekonomik olmasıdır [65].

Refrakter malzemelerin kullanım alanları; ısı sağlayan soba ve fırınlar, metallerin eritildiği ve işlendiği yüksek fırın, konvertör, Siemens martin ocakları, elektrik ark ocakları ve karıştırıcılar, metal işlenmesinde kullanılan tavlama ve sertleştirme fırınları, yapı malzemelerinin üretiminin yapıldığı tesislerde kullanılan kireç yakma, çimento döner fırınları, cam eritme ve seramik pişirme fırınları, enerji sanayisinde gaz üretimi, kok üretimi yapılan tesisler, çöp yakma tesisleridir [65].

Refrakter malzemeler ile seramikler arasında farklılıklar vardır. Refrakter malzemeler; mekanik, termal ve kimyasal dayanımlarıyla dikkat çekerken, seramikler ek olarak elektriksel, manyetik ve optik özellikleri ile dikkat çekerler. Refrakter malzemeler, daha büyük boyut, hacim, miktar ve ağırlıkta üretilirken seramikler daha küçük boyut ve ağırlıkta üretilirler. Seramik malzemelerde yoğunluk oranı en az %95, maksimum porozite %5 iken, astar için kullanılacak refrakterlerde porozite oranı %10-20 arasında, izolasyon refrakterlerinde ise porozite %70'e kadar çıkabilmektedir [65].

En çok kullanılan refrakterler, MAX fazlı alaşımlar ve yüksek entropili alaşımlardır. MAX fazlı alaşımlar 1960'lı yıllarda yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Kristal yapı özelliklerinden dolayı katmanlı alaşımlar olarak adlandırılırlar. M harfi geçiş metallerini, A harfi A grubu metallerini, X harfi ise karbür ve nitrürü ifade eder. Bu alaşımlar, yüksek erime noktalarına sahip olmasıyla birlikte, yüksek sıcaklıklarda kararlı, yüksek termal şok dirence sahip, yüksek sürünme ömrü, oksidasyon direnci, termal yorulma dayanımı, termofiziksel özellikler, yüksek sertlik ve kimyasal direnç özelliklerine sahiptir. Uzay ve havacılık sektörü, ısı elemanları ve kesici takım gibi kullanım alanları mevcuttur. Rijit ve sert olmalarına rağmen

kolaylıkla işlenebilme özelliklerine sahiptirler. Kristal yapılarının katmanlı olması hem metalik hem de seramik özelliklerin bir araya gelmesini sağlamaktadır. Kristal yapı ve kimyasal stokiyometri malzemenin özelliğini belirleyen etkenlerdir. Bu alaşımlar toz, köpük, kaplama ve kütleli halde endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [67].

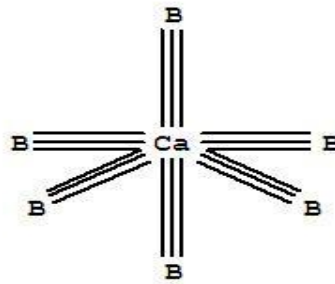
Yüksek entropili alaşımlar; en az beş elementin eşit veya eşite yakın oranda katı eriyik halinde oluşturduğu alaşımlardır. Alaşım içinde birbirine yakın oranlarda çok sayıda element bulunmasından dolayı karışım yüksek entropiye sahip olmaktadır. Bu ise intermetalik fazların oluşmasını zorlaştırmaktadır. Basit yüzey merkezli, hacim merkezli veya ikisinin birlikte olduğu katı eriyikler oluşmaktadır. Alaşımlardaki her ana alaşım elementi, %5-35 arasında konsantrasyona sahiptir. Yüksek entropili alaşımlar, yüksek dayanım ve sertlik, üstün aşınma direnci, yüksek sıcaklığa dayanma, yüksek yapı kararlılığı, korozyon ve oksidasyon dayanımına sahiptirler [68]. Korozyon dirençleri 304L paslanmaz çelikleri ile kıyaslandığı zaman daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir. Ek olarak düşük istifleme hatası, yüksek süneklik özelliklerinden dolayı yeni nesil yapı malzemeleri ve gelecek vadeden çok fonksiyonlu malzemelerdir. Çok özel üretim tekniklerine ihtiyaç duyulmadan mevcut teknoloji ve ekipmanlar ile argon gazı kullanılarak döküm yoluyla vakumlu eritme ocaklarında üretim yapılmaktadır. Yüksek entropili alaşımların kullanım alanı; uzay ve havacılık, nükleer endüstri, taşımacılık ve enerji endüstrisidir [69].

1.9. Kalsiyum Hekzaborür

Kalsiyum hekzaborür, refrakter ve oksit olmayan toprak alkali metal borürleri grubundandır [70,71]. $2,45 \text{ g/cm}^3$ düşük yoğunluğa, 2235°C yüksek erime noktasına, yüksek elektrik iletkenliğine (band aralığı: $0.8 \pm 0.1 \text{ eV}$), $222 \mu\Omega\text{-cm}$ öz dirence, 452 GPa Young modülüne, yüksek sertliğe (Knoop: 2600 kg/mm^2) ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir [72,73]. İlave olarak düşük iş fonksiyonu, kararlı özgül direnç ve bazı sıcaklıklarda düşük genleşme katsayısı, yüksek nötron emiciliği, ferromanyetizma ve yarı iletkenlik özelliklerine sahiptir [70,71]. Kalsiyum hekzaborürün sahip olduğu her bir özellik kullanım alanını değiştirmekte ve çeşitlilik sağlamaktadır [74]. Hekzaborürlerin B-B bağ uzunlukları ve kafes parametreleri gibi kristal yapı özelliklerinin, termal genleşme ve erime noktası üzerine etki ettiği

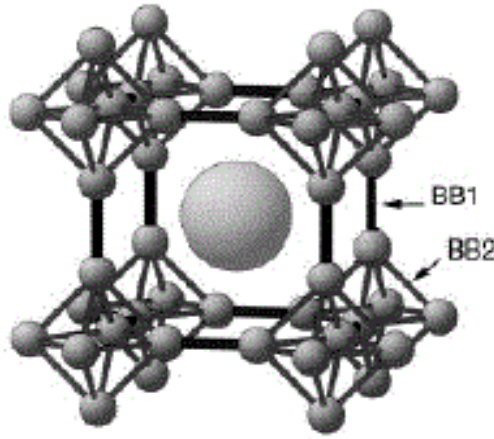
bilinmektedir [75]. Malzemelerin erime noktası ile bağ enerji çukuru arasında ilişki vardır. Atomlar arasındaki mesafeler mutlak sıfır (0° K) sıcaklığında dengededir. Bu denge seviyesinde bağ enerjisi minimum seviyededir ve bu bağ enerji çukurunun en alt noktasını ifade eder. Sıcaklığın artmasıyla atomlar arası mesafe artar. Bir malzemenin bağ enerji çukuru ne kadar derin ise, o malzemenin atomları arasındaki bağını koparmak için o kadar çok enerjiye ihtiyaç vardır. Bu sebepten dolayı da malzemenin erime noktası da o oranda artış gösterir. Malzemelerin sahip olduğu ısıl genişleme özelliği de erime sıcaklığı ile ters orantılı olup erime sıcaklığı yüksek olan malzemenin ısıl genişmesi daha düşüktür. Erime sıcaklığı yüksek olan malzemelerde sıcaklık artışıyla birlikte atomlar arasındaki mesafe daha yavaş büyür. Bu nedenle ısıl genişmeleri düşüktür. Erime sıcaklığı düşük olan malzemelerde ise atomların arasındaki mesafe daha hızlı büyüdüğü için ısıl genişmeleri daha yüksektir [76].

Kalsiyum hekzaborür siyah parlak bir kristal olup, kalsiyum atomları ile altı tane bor atomunun oktahedral birimleri ile metal hekzaborür yapısına sahip kimyasal olarak inert bir bileşiktir [65]. Oktahedral yapı, merkezi bir atom etrafında simetrik olarak dizilmiş altı atomlu bileşiklerin, atom gruplarının veya ligandların şeklini tanımlar. Oktahedronun sekiz yüzü olduğu için okta ön ekini alır [77]. Kalsiyum hekzaborürün kristal kafes yapısı hacim merkezli kübik bir yapıdır. Bu kristal kafeste metal atomları, bir atom merkez noktasından bir diğer atom merkez noktasına giden bağlantı hatları küp biçimi oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Küp merkezinde bir atom daha bulunur. Bu yapıya sahip kristal kafes iki kayma yüzeyinin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu sebepten dolayı yüzey merkezli kristal kafes tipindeki metallere kıyasla hacim merkezli kübik kristal kafese sahip metallerin şekil değiştirmesi daha zordur [76]. Şekil 1.34'de Kalsiyum atomu ile birleştirilmiş altı tane bor atomlu oktahedral yapı verilmiştir.



Şekil 1.34. Kalsiyum hekzaborürün oktahedral yapısı [78]

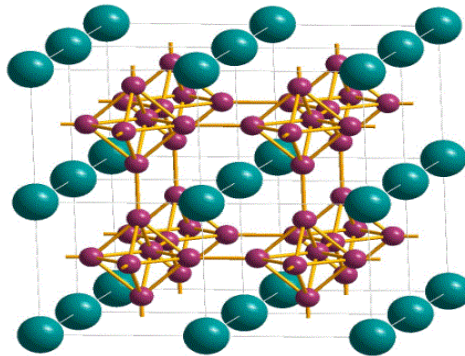
Her kalsiyum atomu birbirine eşit yirmi dört bor atomu ile koordinelidir. Kalsiyum atomları, bir küpün köşelerinde bulunan sekiz kalsiyum atomlu gruplar arasında boşluklar olacak şekilde basit kübik paketler halinde düzenlenmiştir [78]. Kalsiyum hekzaborür iki farklı bor-bor bağ uzunluğuna sahiptir. Bunlar inter ve intra-oktahedral olan BB1 VE BB2 bağlarıdır [79]. Bu bağ yapısı Şekil 1.35’te verilmiştir.



Şekil 1.35. Kalsiyum hekzaborürün bağ yapısı [79]

BB1 bağı daha kısa olmakla birlikte daha güçlü olduğu düşünülmektedir. Kristal örgü sabitleri $4,10 \text{ \AA}$, BB2 mesafesi $1,68 \text{ \AA}$ olarak bilinmektedir.

Bağ yapan tüm orbitallerin tam doldurulması için her bir B_6 oktahedronundan gelecek elektrona ihtiyaç vardır. Altı bor atomu 18 tane bağ elektronu verir. Her B_6 biriminin kovalent bağlı ağ yapısını tamamlaması için iki elektrona gereksinimi vardır ve bu iki elektronu kalsiyum atomundan alırlar [79]. Şekil 1.34 ve 1.35’de verilen yapıların toplamı kristal yapıyı oluşturmaktadır. Şekil 1.36’da Kalsiyum hekzaborürün kristal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.36. Kalsiyum hekzaborürün kristal yapısı [80]

Kalsiyum hekzaborür, bakır ve magnezyum tuğlarının üretiminde deoksidan olarak, refrakter endüstrisinde arıtıcı olarak, aşınma direncinin iyileştirilmesinde, bor nitrür ve kalsiyum bor hidrürün sentezi için başlangıç malzemesi olarak, katot ve pil sistemlerinde anot malzemesi olarak, nötron absorblayıcı sistemlerde, termoelektrik malzeme uygulamalarında, yakıt hücrelerinde dolgu malzemesi olarak, demir çelik ve bakır üretiminde elektriksel iletkenlik üzerindeki minimum etkisi nedeniyle bir deoksidan olarak kullanılmaktadır [70,71,74,75,81].

Kalsiyum hekzaborürün pek çok üretim yöntemi vardır. Elementel kalsiyum ve borun reaksiyonu, metal oksitlerin bor veya bor karbon tarafından indirgenmesi, karbotermik yöntem, bor karbür yöntemi, elektroliz ve mekanokimyasal yöntemdir. Üretim yönteminin seçimi, kullanılacak hammaddenin özelliklerine ve borürün istenen son ürününe bağlıdır. Reaksiyon mekanizmalarının koşulları da önemli rol oynamaktadır [82]. Kalsiyum hekzaborürün satış fiyatı 687 TL/kg olmakla birlikte ticari üretimi Türkiye’de yapılmamaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Otani ve ark. (1998) yüzen bölge yöntemi ile CaB_6 sentezlemişlerdir. Yüzen bölge yöntemi büyük refrakter kristallerin hazırlanması için uygundur. Çalışmada yüksek buhar basıncına sahip olan büyük CaB_6 kristalleri yüksek bir büyüme hızında hazırlanmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve amorf bor karışımı vakum altında 1700°C 'de sentezlenmiştir.



Kristaller radyo frekanslı ısıtmalı yüzer bölge yöntemi ile 0,7 MPa ortamda helyum gazı basıncında hazırlanmıştır. Kristallerde 40 ppm miktarında karbon safsızlığı belirlenmiştir ve giderilmiştir [83].

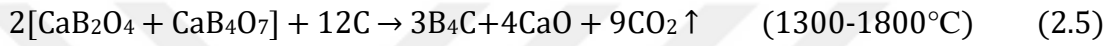
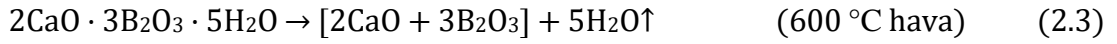
Zheng ve ark. (2001) yaptıkları bir çalışmada kalsiyum karbonatın (CaCO_3), B_4C ve karbon ile reaksiyonu ile CaB_6 tozunun sentezlenmesi için uygun koşulları ile ısıtma sıcaklığının ve tutma süresinin CaB_6 tozları üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Başlangıç tozları olarak CaCO_3 , B_4C ve karbon tozları kullanılmıştır. Oranlar ise şu şekildedir. CaCO_3 : B_4C :C 2:3:1'dir.



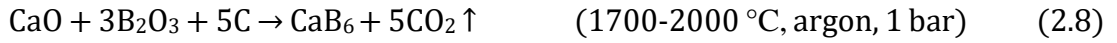
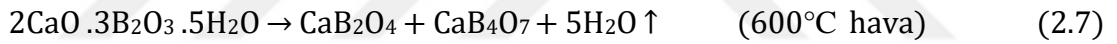
Birleştirilen tozlar metanol ile karıştırılmıştır ve bilyeli değirmende 1 saat boyunca öğütülmüştür. Öğütülen toz kurutulmuş ve 25 mm çapında 50 mm uzunluğunda pres haline getirilmiştir. Yedi sekiz pellet, 110 mm çapında bir bor nitrür potaya yüklenmiş ve pota vakum dirençli bir fırın içine yerleştirilmiştir. Fırın 10^{-2} Pa basınca ayarlanıp 25 K/dk oranında ısıtılmıştır. Farklı sıcaklıklarda çeşitli sürelerde tutulmuştur. Daha sonra su sirkülasyonu ile soğutulmuştur. İç sıcaklık 373 K olduğunda fırının valfi açılarak soğumuş pelletler potadan çıkarılmıştır. Hammaddelerin bileşimlerinin bilyeli öğütmeden sonra değişmeden kaldığı gözlenmiş ve en iyi koşullar belirlenmiştir. En iyi koşulların 1673 K sıcaklık 2,5 saat tutma süresi ile vakum altında (10^{-2} Pa'lık basınç) olduğu belirlenmiştir [71].

Yıldız ve ark. (2005) yaptıkları bir çalışmada kolemanit ve petrol kok kömüründen CaB_6 üretimini gerçekleştirmiş ve CaB_6 için ara bileşik olarak görünen B_4C 'nin

sıcaklığa bağlı faz dönüşümünün belirlenmesi çalışılmıştır. Bu çalışmada başlangıç malzemeleri petrol koku ve kolemanit sadece kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kolemanit 3 saat boyunca 600°C’de kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra elenmiştir. Kurutulmuş olan petrol koku ve kalsine kolemanit tozu ile salıncaklı değirmende kuru bir şekilde öğütülmüştür. CaB₆ üretimi toz karışımının 1400°C-2000°C arasındaki sıcaklıklarda argon atmosferinde sinterlenmesiyle gerçekleştirilmiştir.



“Denklem (2.3), (2.4), (2.5), (2.6)” nın genel reaksiyonları aşağıdaki şekilde yazılabilir.



600 °C’de kalsine edilen kolemanit başlangıç malzemesi kabul edilmiştir. Kolemanit ve petrol kok karışımında çok sayıda bileşen bulunmaktadır. Karışım %25 C, %62 kolemanit, %13 B₂O₃’ten oluşmaktadır [82].

Xu ve ark. (2007) yaptıkları bir çalışmada toprak alkali metalinin Si substratları üzerinde BCl₃ ve H₂ gazı ile doğrudan reaksiyonuyla CaB₆ nanoyapıları sentezlemişlerdir.



Hidrojen ve argon ile karıştırılmış Ca tozları ve bor triklorür gazı kullanılarak kendi kendine katalizör yöntemiyle CaB₆ nanoyapıları üretilmiştir. Nanoyapıların boyutları 60-100 nm aralığında çapları 1-10 mm uzunluğundadır [84].

Wang ve ark. (2009) yaptıkları bir çalışmada $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ erimiş tuzda CaB_6 kristal tozu üretmek için doğrudan elektrokimyasal indirgeme yöntemini araştırmışlardır. 750°C 'de %50 CaCl_2 ve %50 NaCl erimiş tuz elektrolitinde elektroliz ile üretim yapılmıştır. Mevcut verimlilik ve ürün oluşum oranı incelenmiştir. 1:1 oranında hazırlanan karışım elektrolizden 24 saat önce 350°C 'de kurutulmaya başlanmıştır. $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ 1:3 600°C 'de 15 saat boyunca sinterlenmiştir. Elektrokimyasal redüksiyon üniteleri besleme üniteleri, bir elektroliz hücresi, sıcaklık denetleyici ve argon gazından oluşturulmuştur.

Katotta gerçekleşen reaksiyon



Kimyasal reaksiyon



Anot reaksiyonu:

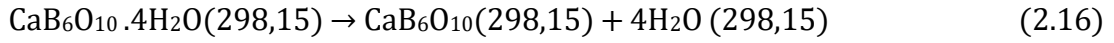


Kimyasal reaksiyon:



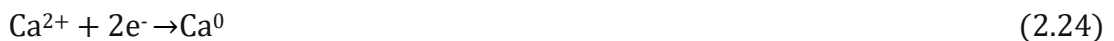
$\text{CaCl}_2\text{-NaCl-CaO-B}_2\text{O}_3$ sisteminde CaB_6 kristalleri başarılı bir şekilde oluşturulmuş olup 1-5 μm boyutlarındadır. Mevcut verimde %87'ye ulaşılmış olup ürün oluşum oranı ise %25 olmuştur [85].

Huang ve ark. (2010) yaptıkları bir çalışmada CaB_6 tozu üretebilmek için başlangıç malzemesi olarak kalsiyum hekzaborat ile birlikte magnezyum kullanmış ve yanma reaksiyonuyla üretmişlerdir.



“Denklem (2.17)” için hesaplanan adyabatik sıcaklık 2406,69 K’e ulaşmıştır. Yanma ürünlerinin XRD analizinde $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ gözlenmiş ve HCl asit ile liç edilmiştir. Yanma sentezi için en uygun koşullar araştırılmış ve daha büyük parçacık boyutunda $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ ve daha yüksek sıkıştırma basıncı uygulanması sonucuna varılmış olup en uygun hammadde oranının ise %5 Mg fazlası ile olduğu gözlenmiştir [86].

Angappan ve ark. (2011) yaptıkları bir çalışmada yüksek erime noktasına sahip kalsiyum hekzaborür kristalleri erimiş tuz elektrolizinde düşük sıcaklıkta sentezlemişlerdir. Bu sentezi argon atmosferinde CaO-B₂O₃-LiF eriyiği kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal deneyler, bir elektrolit tutma kabı ve anot olarak görev yapan yüksek saflıkta bir grafit pota için inconel reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Molibden katot olarak kullanılmış. Elektroliz işlemi de argon atmosferi altında 900°C’de 0,5 ila 1,5 A/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında 1:6 M kalsiyum ve bor içeriği oranlarında gerçekleştirilmiştir



Genel reaksiyon bu şekilde yazılabilir.



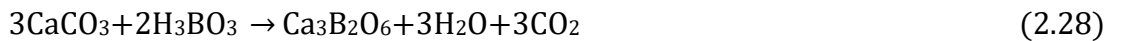
Elektrolizden sonra katot ürünü seyreltilmiş HCl çözeltisi ve ardından üçlü damıtılmış su kullanılarak temizlenmiştir [70].

Balcı ve ark. (2012) yaptıkları bir çalışmada kalsiyum hekzaborürün mekanokimyasal yöntem ile sentezlemişlerdir. CaB₆ tozları Ca ve B₂O₃ tozlarının mekanokimyasal işlenmesi ile elde edilmiştir. CaB₆ tozlarının üretiminde verime etki eden HCl konsantrasyonu detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Harmanlanmış olan tozlar yüksek enerjili bilyeli değirmende öğütülmüş ve bu işlemde sertleştirilmiş çelik şişede ve sertleştirilmiş çelik bilyelerle 3 ve 6 saat için uygulanmıştır. Bilya/toz oranı 10:1 olarak seçilmiştir. Öğütülmüş tozlar bir reaksiyon ürünü olan CaO ve Fe gibi istenmeyen katıların uzaklaştırılması için ultrasonik karıştırma 0,5, 2 ve 6 M HCl kullanılarak süzülmüştür. Liç süresi 15 dk ve katı/liç oranı ise 1g/10 ml olarak belirlenmiştir. Nihai ürünler boşaltma, yıkama, kurutma gibi tekrarlanan santrifüjleme işleminden sonra elde edilmiştir.



En iyi sonuç 6 saat boyunca öğütülen tozdan elde edilmiştir. 2 M ve 0,5 M HCl ile tekrar süzülmüştür. Elde edilen tozun morfolojisi ise 300 nm and 1 µm arasında parçacıklar halindedir [74].

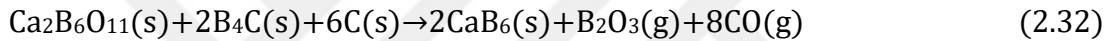
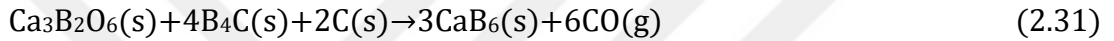
Masaki ve ark. (2015) yaptıkları bir çalışmada yoğunlaştırılmış bir borik asit (H₃BO₃) poli-vinil alkol (PVA) ürününden başlayarak geçici bor karbür (B₄C) oluşumu yoluyla karbotermal indirgeme ile sentezlemişlerdir. CaB₆ tozu, mikro boyutlu parçacıklı CaCO₃ tozları kullanılarak hazırlanmıştır. CaCO₃ parçacıklarının kullanımı CaB₆ oluşum reaksiyonunun daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa ısıl işlem süresi uygulanmasını sağlamıştır. CaB₆'nın tam oluşumu argon atmosferi altında 1400°C 'de 10 saatte gerçekleşmiştir.





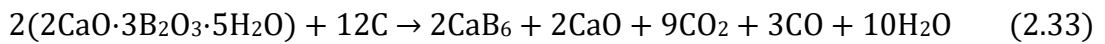
Nano boyutta olan CaCO_3 parçacıkları kullanılarak elde edilen toz CaB_6 'nın reaktif türleri olan ince B_4C ve kalsiyum borat parçacıklarını oluşturmuştur buda CaB_6 parçacıklarının kolay oluşumuna yol açmıştır [87].

Çakta ve ark. (2016) yaptıkları bir çalışmada hazır $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (Mannitol), CaCO_3 ve ticari H_3BO_3 'ten elde edilen bir jel öncüsünden karbotermal indirgeme yoluyla düşük maliyetli CaB_6 sentezlemişlerdir. Jel için hammaddeler tek bir adımda karıştırılmış olup dehidratasyon jeli yapılmıştır. CaB_6 tozu ikincil fazın varlığı olmadan boro/karbotermal indirgeme yoluyla ve B_4C gibi pahalı hammaddelerin karıştırılması gibi ekstra adımlara ihtiyaç duyulmadan sentezlenmiştir.



CaB_6 parçacıkları oluşturmak için $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, B_4C ve $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ bir geçiş aşaması olarak oluşturulmuştur. CaB_6 , 1300°C 'de 6 saatte oluşturulmuş fakat bu şartlarda karbon ve bor karbür karışımında mevcut olduğu gözlemlenmiştir. CaB_6 oluşumu için optimum sentez koşulları argon atmosferinde 1400°C , 12 saat olarak belirlenmiştir [88].

Xu ve ark. (2018) yaptıkları bir çalışmada düşük maliyetli kolemanit ve petrol kokundan endüksiyonlu ısıtma ile CaB_6 tozlarını hızlı bir şekilde hazırlamışlardır. Sentez sıcaklığı, bekletme süresi, hammadde oranı ve öğütme sürelerinin CaB_6 oluşumu üzerine etkileri araştırılmıştır.



Endüksiyonla ısıtma yöntemi karbotermik yöntemle kıyaslandığında CaB_6 sentez sıcaklığının düştüğü ve reaksiyon sıcaklığının azaldığı görülmüştür. Yüksek saflıkta CaB_6 , 1650°C 'de 20 dakikada elde edilmiştir [89].

3. MALZEME VE YÖNTEM

Kalsiyum hekzaborürün mekanokimyasal yöntem ile sentetik kolemanit ve karbondan ekonomik olarak elde edilmesini konu alan bu çalışmada şu şekilde bir deneysel metot izlenmiştir.

-Reaksiyona konsantrasyon etkisinin araştırılması için farklı konsantrasyonlarda (kolemanit/karbon 1/5, 1/10, 1/15, 1/20, 1/25) argon atmosferinde sentetik kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$) ve karbon (C) karışımlarının hazırlanması

-Sentetik kolemanit ve karbon karışımlarının özel üretim yüksek enerji çarpımlı bilyeli değirmene alınması ve 14 saat boyunca çalkalanması

-Çalkalama sonucunda en iyi konsantrasyonun FT-IR alanı ile belirlenip, uygun konsantrasyonda reaksiyon verimi üzerine sürenin çalışılması

-FT-IR sonucu en iyi konsantrasyonda olan numunenin XRD analizi için kül fırınında sinterlenmesi

-Bilyeli değirmende en iyi konsantrasyon numunesinde farklı sürelerin (480, 840, 1020,1200, 1300 min) çalışılıp reaksiyon verimini etkileyen en iyi süre numunesinin FT-IR analizi ile belirlenmesi

- FT-IR analizlerinin ve XRD sonuçlarının alınması ve yorumlanmasıdır.

Bu çalışmada kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir.

Özel Üretim Yüksek Enerji Çarpımlı Değirmen

Özel üretim yüksek enerji çarpımlı değirmen bu çalışmada kullanılmıştır (EK-1).

Jasco 480 Plus marka FT-IR ve Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR

Cihazda analiz edilecek katı numuneler infrared bölgede titreşim vermeyen potasyum bromür ile pellet haline getirilmiş ve analiz edilmiştir (EK-2), (EK-3).

Plas-Labs Simlicity 888 Marka Kontrollü Atmosfer Cihazı

İçi inert gazlar ile süpürülen, düşük miktardaki hava nemini su tutucu silikalari sayesinde ortamdan uzaklaştıran bu cihaz kullanılarak neme ve oksijene duyarlı bileşiklerle çalışmalar yapılabilir (EK-4).

Graseby Specac Marka Pres Cihazı

FT-IR cihazında analizi yapılacak olan katı numunelerin pelletlerinin oluşturulmasında kullanılır (EK-5).

Protherm marka kül fırını

Numunelerin sinterlenmesi, kurutulması ve katalizör hazırlamada kullanılır (EK-6).

3.1. CAB₆ sentezi

Kalsiyum hekzaborürün sentez çalışmaları kuru metot ile gerçekleştirilmiştir. Özel üretim yüksek enerji çarpımlı speks tipi bilyeli değirmende çalkalama yoluyla tanecik boyutu nano boyutlara kadar indirilmiş ve taneciklerin 3 boyutlu ve yüksek enerjili çarpışmaya maruz bırakılması şeklinde mekanokimyasal yöntemle katı faz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisine konulan karışım glove box içinde argon atmosferinde hazırlanmıştır.

CaB₆'nın üretilmesinde hammadde olarak sentetik kolemanit ve karbon kullanılmıştır. Reaksiyonda kolemanit sınırlayıcı madde, karbon ise aşırı madde olarak yer almıştır. Ağırlıkça malzeme/bilye oranı olan 1/4 alınmış, farklı boyutta bilyeler kullanılarak ölü hacim oluşumu engellenmiş ve iyi bir öğütme yapılmaya çalışılmıştır [90].

Reaksiyon verimi üzerine iki değişken incelenmiş olup bir diğer parametre sabit tutularak deney setleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler de reaksiyon sıcaklığı, ortam basıncı, çalkalama hızı gibi diğer değişkenler sabit tutularak konsantrasyon ve sürenin reaksiyon verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

3.2. Saflaştırma ve Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmek için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Amorf yapıda olan bileşiğin kristal kafes yapısının oluşturulabilmesi amacıyla 350°C'de sıcaklıkta sinterleme işlemi numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. İnert ortamda iki saat süreyle sinterlenen numunenin XRD kırınım desenleri elde edilmiştir.

Sentez ürününün FT-IR spektrumlarıyla karakterize edilmesi amacıyla bir metot oluşturulmuştur. Reaktör içerisinde katı fazların ayrışmaları gözlemlenmiş ve bundan dolayı alınan numunenin homojenize edilmesi için bir ön işlem gerekli olmuştur. Homojenizasyon için kömür analizlerinde numune alma işleminde kullanılan dörtleme yöntemi kullanılmış ve bu yöntem şu şekilde gerçekleştirilmiştir.

-Reaktör içeriği öğütülüp düz ve temiz bir zemine aynı kalınlıkta serilecek şekilde alınır.

-Spatül yardımı ile kenarlardan merkeze doğru ortada bir daire oluşturulmuş ve dört köşe içinde aynı işlem uygulanmıştır.

- Numuneden 0,01 g alınmış ve üzerine 1,99 g KBr ilave edilerek 2 g karışım elde edilmiş ve 4 pellet oluşturulmuştur.

-Karışım pellet aparatına alınarak 8 ton yük altında 3 dakika süre ile bekletilmiş ve FT-IR analizi için pelletler oluşturulmuştur.

-Her karışım en az dört pellet oluşturacak miktarda ayarlanmış ve her bir analiz için en az üç analiz tekrarlanıp kendi içerisinde doğrulanmış, gerek görüldüğü takdirde analiz sayısı artırılarak sonuçlar doğrulanmıştır.

-Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen FT-IR absorpsiyon piklerinin alanları programa hesaplatılmış ve en yüksek pik alanının elde edildiği değere göre reaksiyonun hangi şartlarda en iyi gerçekleştiği araştırılmıştır.

Yukarıda anlatılan yöntem kullanılarak en iyi reaksiyon şartları belirlendikten sonra bu şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonun verimlerini belirlemek için farklı konsantrasyonlarda CaB_6 içeren KBr'lü karışımların pelletleri hazırlanmış ve FT-IR spektrumları çekilmiştir. Bu aşamada KBr tercih edilmesinin sebebi infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığından spektrumda pik vermemesinden dolayıdır [90]. Ca-B bağlarının titreşim bantları absorpsiyon değerlerine ait pik alanları belirlenmiş ve böylece kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

Sentezlenen ürünün saflaştırılarak yan üründen ve reaksiyona girmemiş aşırı reaktiflerden uzaklaştırılması işlemi yapılmıştır. Bu sebeple ilk olarak üründen 8 g alınarak 0,5 M %37'lik 200 ml HCl çözeltisinde 3 saat liç (ayırma) edilmiştir. Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirilmiş, safsızlıkları giderilmiş ürün $900^{\circ}C$ 'de 3 saat kül

fırınında bekletilmiş, karbon yakılmış ve daha sonra CaB_6 çökelek olarak elde edilmiştir (EK-7).

Pandemi sürecinden dolayı FT-IR analizlerinin gerçekleştirilmesinde iki farklı FT-IR cihazı kullanılmıştır. Deneysel çalışmaların ilk aşaması Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Stokiyometrik oran çalışmalarına ait FT-IR analizleri Jasco FT-IR cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların son kısmı ise Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Merkezi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Süre çalışmalarına ait FT-IR analizleri Perkin Elmer Spectrum 65 cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu sebepten dolayı FT-IR pik alan skalaları farklılık göstermektedir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

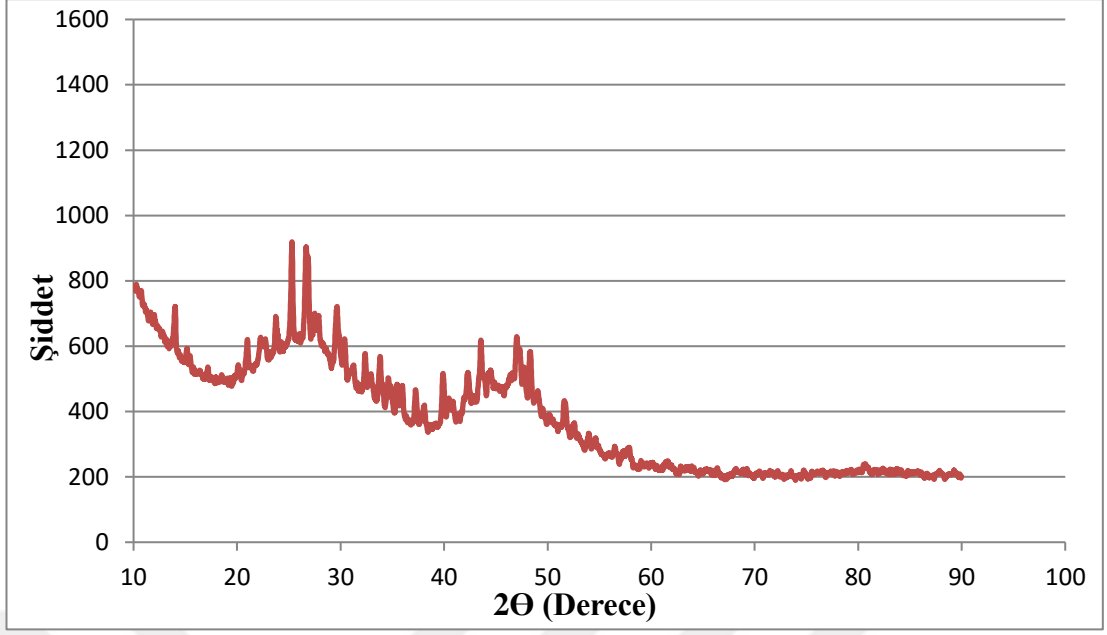
Reaksiyonlarda reaktif olarak sentetik kolemanit ve karbon kullanılmıştır. Katı faz reaksiyonunun avantajı sayesinde yüksek sıcaklık ve basınç gereksinimi olmadan çalışmalar oda koşullarında yapılmıştır. 840 dakika öğütme süresinde konsantrasyon çalışılmıştır. Konsantrasyon çalışmalarından sonra FT-IR analizindeki pik alanlarından en yüksek değere sahip olan numunenin, karbonun 10 aşırılık oranında olan numune olduğu belirlenmiştir. Süre çalışmaları için de 10 karbon aşırılık oranında numuneler hazırlanmış ve farklı sürelerde öğütme işlemi yapılmıştır. 10 karbon aşırılık oranı için gerçekleştirilen ve yapılan denemeler arasında FT-IR pik alanlarının en yüksek olduğu reaksiyon aşağıda verilmiştir.



FT-IR analizi sonucunda en iyi verimin karbonun 10 aşırılık oranında olduğu tespit edilmiş ve XRD analizi için numune alınıp sinterlenmiş, XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analizi için gerekli olan sinterleme işleminde istenilen ürün ve yan ürünlerin reaksiyon verdiği gözlenmiştir. 10 aşırı karbon miktarına göre tekrardan numuneler hazırlanmış ve süre çalışmaları yapılmıştır. Süre çalışmaları sonucunda da en iyi sürenin 10 aşırılık oranında 1020 dakika öğütme süresi olduğuna karar verilmiştir. XRD ve FT-IR analiz sonuçları verilmiştir.

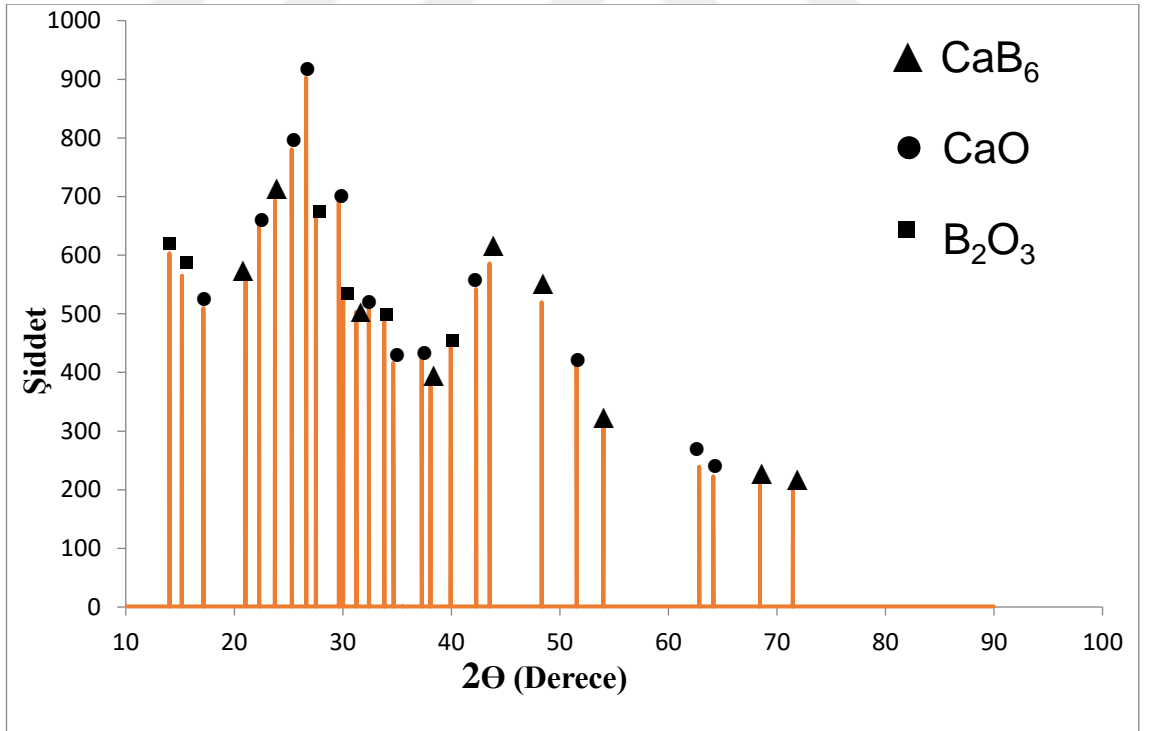
4.1. XRD ve FT-IR Analiz Sonuçları

Reaksiyon sonrası ürün olarak elde edilmesi beklenen CaB_6 , XRD analizi gerçekleştirilebilmesi için kristal kafes yapısının oluşturulabilmesi amacıyla 350°C sıcaklıkta sinterleme işlemi yapılmıştır. 10 aşırılık oranında sinterleme yapılan numunenin XRD grafiği Şekil 4.1’de görüldüğü gibi oluşmuştur.



Şekil 4.1. Reaksiyon ürünlerinin XRD kırınım desenleri

Şekil 4.1'deki karakteristik pikler belirlenerek gürültü değerleri kapatılmış ve Şekil 4.2'deki grafik elde edilmiştir.

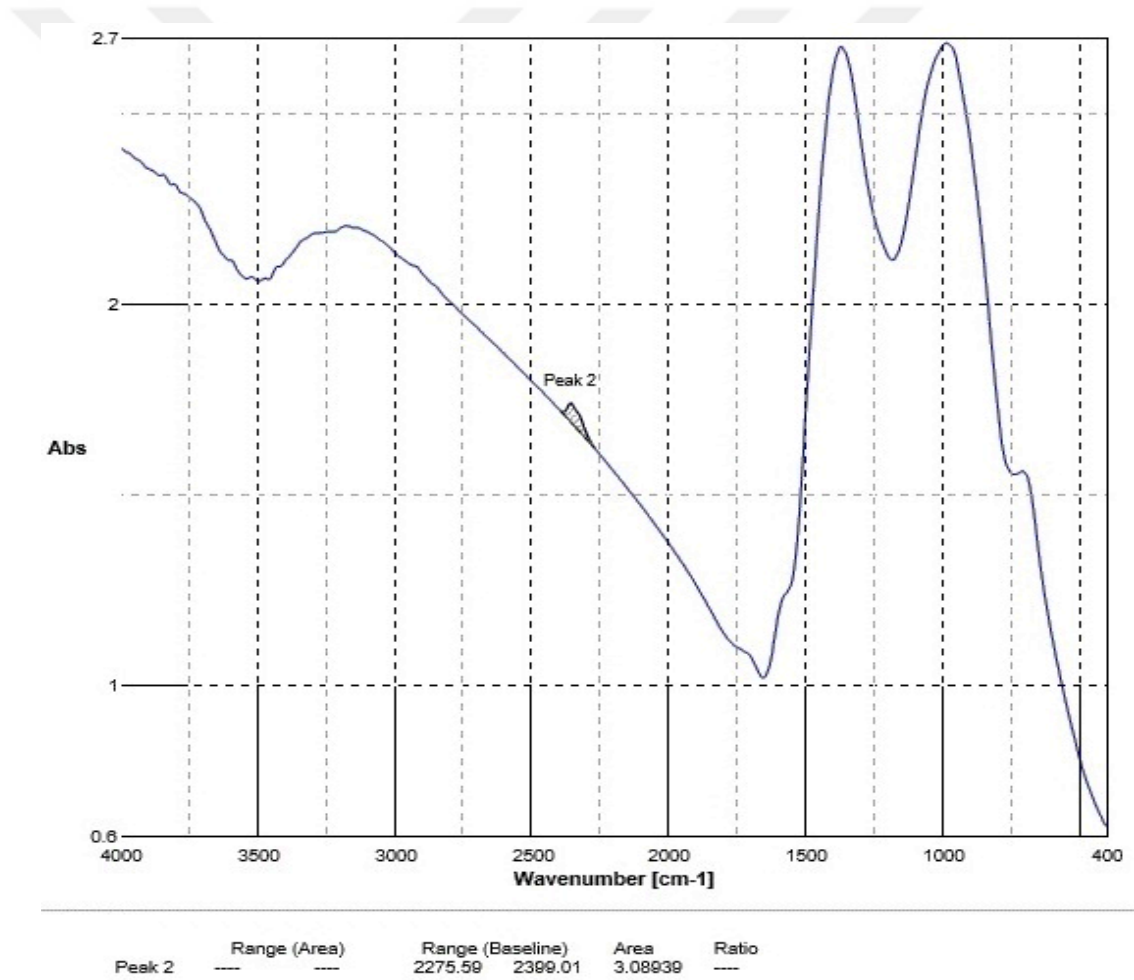


Şekil 4.2. Sentezlenen ürünün XRD analizi

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi yapılan XRD analizi sonucunda CaB_6 , CaO ve B_2O_3 piklerinin varlığı reaksiyonun gerçekleştirilebildiğini göstermiştir. Grafikte bulunan

değerler literatürde bulunan farklı çalışmalardan okumalar yapılarak oluşturulmuştur [74,91-93]. Reaksiyon denkleminde verildiği gibi sentetik kolemanitte var olan oksijen karbon ve kalsiyum ile reaksiyona girerek CO ve CaO'e dönüşmüş ve CaB₆ elde edilebilmiştir.

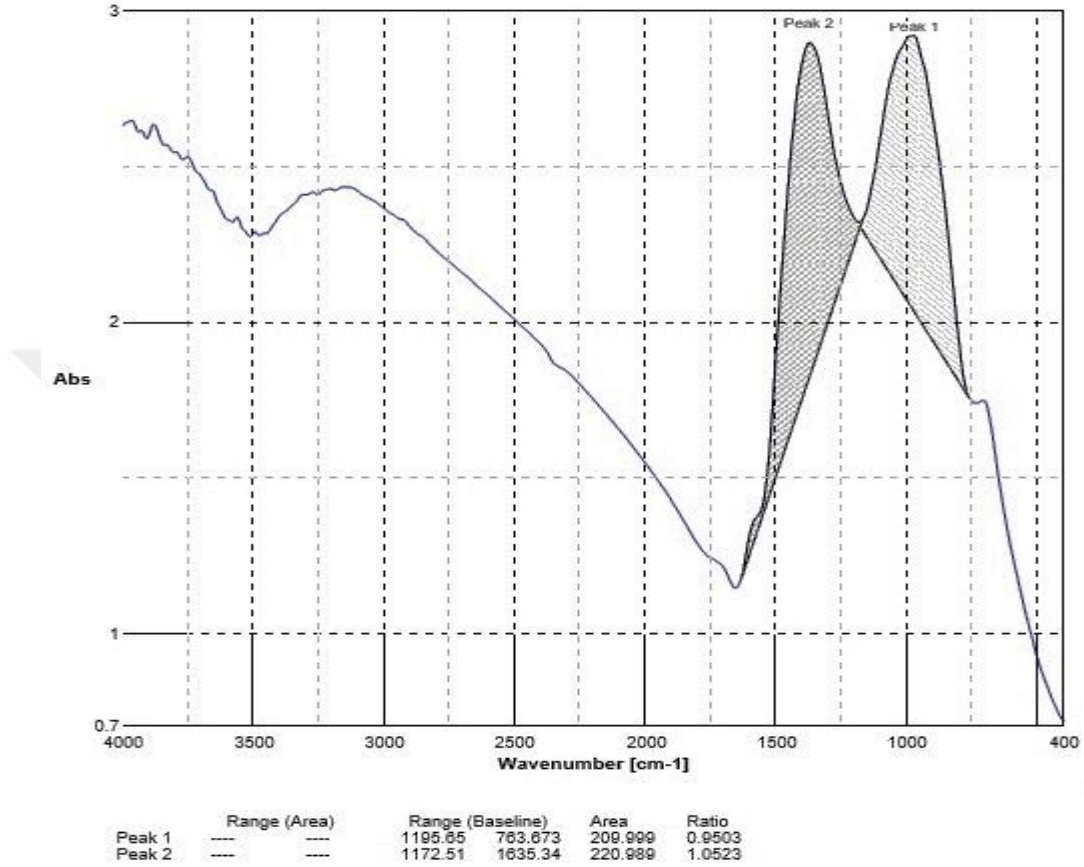
Reaksiyon içeriğinin belirlenmesi için kullanılan bir diğer analizde FT-IR analizidir. Sentezlenen ürünün FT-IR titreşim bandı, yapılan diğer çalışmalarla kıyaslanmış ve pik şiddetine bağlı olarak pik alanının konsantrasyon ile bağlantısı bulunmuş ve en yüksek pik alan değeri bulunarak optimum reaksiyon şartlarını sağlayan numune belirlenmiştir. En yüksek pik alanına sahip olan 10 aşırılık oranındaki numunenin FT-IR analizi Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Sentezlenen numunenin FT-IR analizi

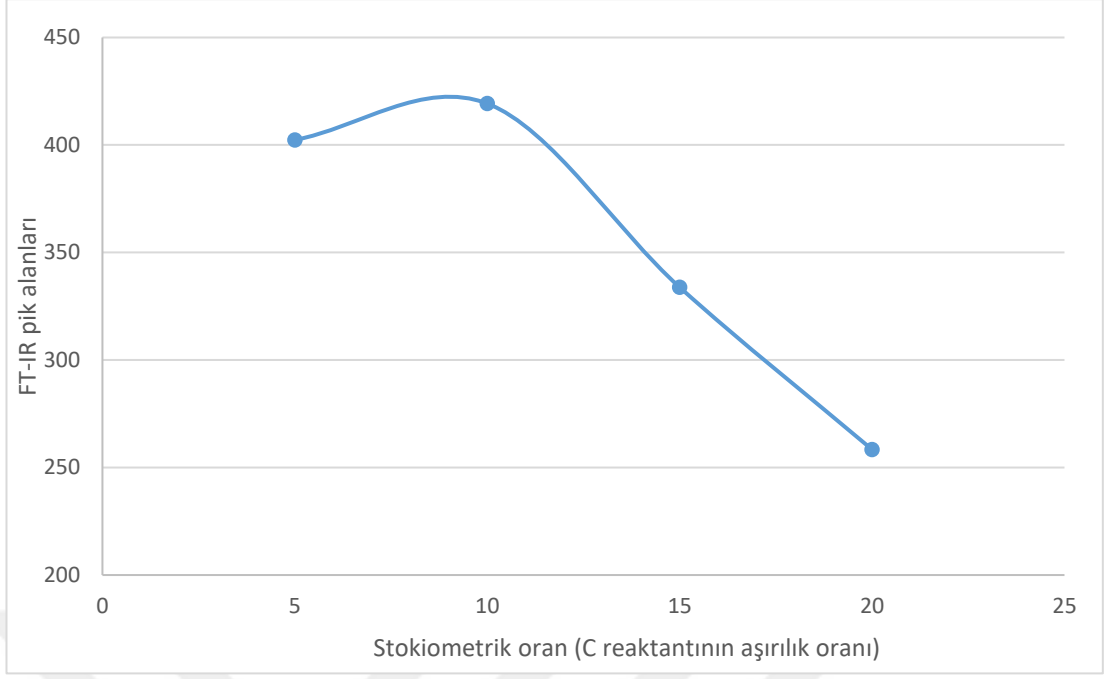
Şekil 4.3'te en yüksek pik şiddetine sahip olan Ca-B titreşim bandı pikleri verilmiştir. 500-1500 cm⁻¹ bant aralığındaki piklerden bazılarının Ca-B titreşimlerine ait olduğu

gözenmiştir [94]. Optimum şartları sağlayan numune belirlendikten sonra reaksiyon süresinin reaksiyon verimine etkisi araştırılmış ve kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. En yüksek pik alanına sahip olan numune 1020 min olarak belirlenmiştir. Şekil 4.4'te bu numunenin FT-IR analizi verilmiştir.



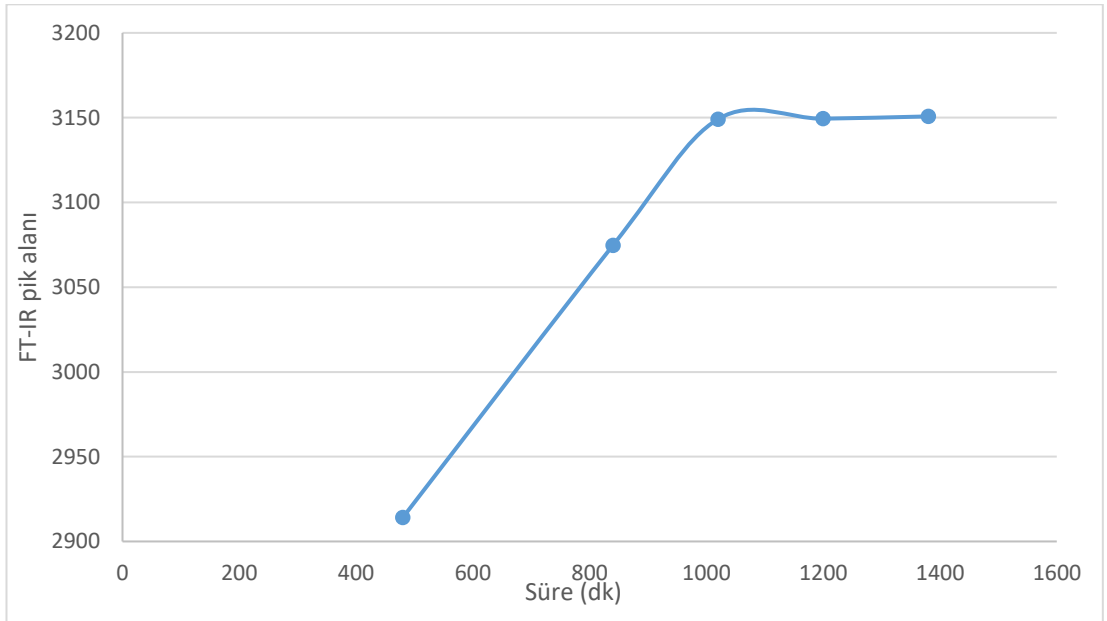
Şekil 4.4. Sentezlenen numunenin FT-IR analizi

Şekil 4.3'te verilen pik şiddetlerine göre pik alanları belirlenmiş ve pik alanı en büyük olan numune optimum şartları sağlayan numune olarak seçilmiştir. Seçilen numunede konsantrasyon sabit tutulmuş ve sürenin reaksiyon verimine etkisi çalışılmıştır. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi sabit reaksiyon süresinde aşırı reaktif kullanımının reaksiyon verimini arttırdığı belirlenmiş ve en iyi sonucun karbonun stokiyometrik oranının 10 katının kullanılmasıyla elde edildiği ortaya çıkmıştır. Sentetik kolemanitin tamamen reaksiyona girmesi için moleküllerin çarpışma ve reaksiyon yüzdesini arttırdığı için diğer reaktifin fazla olması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



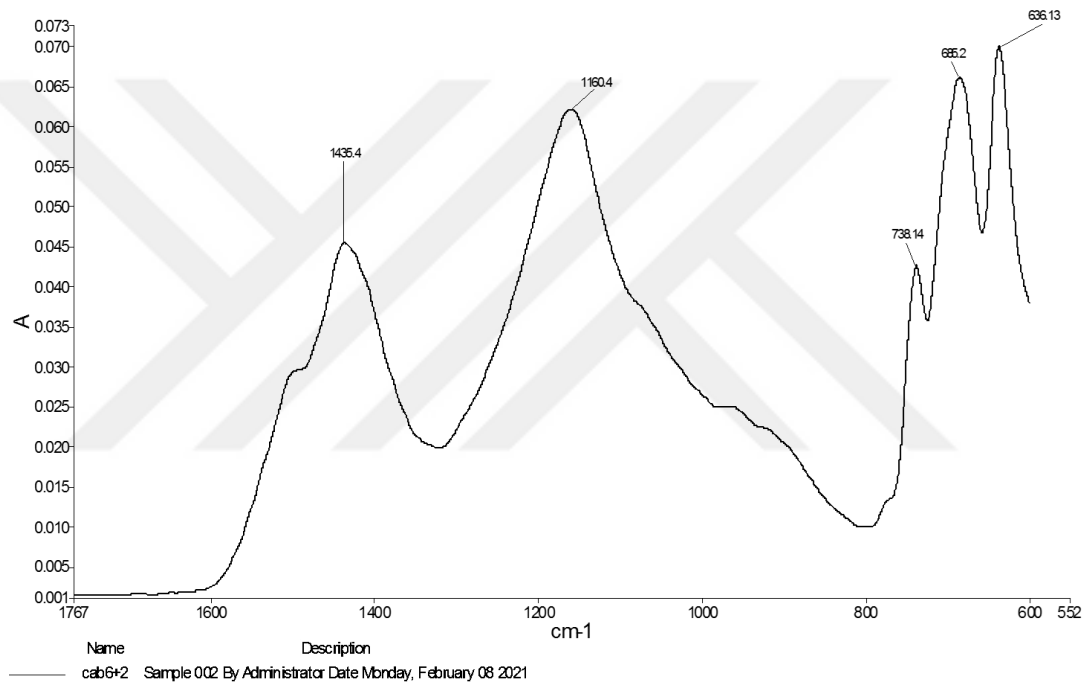
Şekil 4.5. 840 dakika sabit reaksiyon süresinde karbonun aşırılık oranının FT-IR pik alanı üzerine etkisi

Reaksiyon stokiyostrisine göre aşırı reaktif kullanımının etkisi incelenmiş olup en iyi aşırılık oranı olan karbonun 10 katı kullanımında olduğu görülmüş ve reaksiyon süresinin reaksiyon verimi üzerine etkisi Şekil 4.6'da görüldüğü gibi optimum reaksiyon süresi 1020 dakika olarak bulunmuştur.



Şekil 4.6. 10 sabit aşırılık oranında reaksiyon süresinin FT-IR pik alanı üzerine etkisi

Bu noktadan sonra reaksiyon süresinin uzatılmasının verim üzerinde ciddi bir etkisi olmaması sebebiyle bu reaksiyon için en uygun reaksiyon süresi 1020 dakika olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak en iyi şartlar 10 kat karbon varlığında ve 1020 dakika reaksiyon süresinde maksimum FT-IR pik alanı elde edilmiş ve bu alan değeri 3149 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Şekil 4.4'te verilen FT-IR pik değerleri verilen numune metal oksit giderimi için 0,5 M HCl çözeltisi ile yıkanıp saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karbon kaynaklı safsızlıklardan dolayı geçirgenliğin çok az olması sebebiyle, 900°C 'de kül fırınında karbon yakılarak uzaklaştırılmıştır. Safsızlıkları giderilmiş olan ürünün de FT-IR spektrumu Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Safsızlıkları giderilmiş olan ürünün FT-IR analizi

FT-IR analizi sonucunda elde edilen değerler literatürde bulunan CaB_6 pikleriyle karşılaştırılmıştır. Yapılan literatür araştırmasında CaB_6 'e ait piklerin 1430 ve 1125 cm^{-1} değerinde olduğu ifade edilmiştir [94]. Dolayısıyla Şekil 4.7'de verilen FT-IR spektrumundaki 1435 ve 1160 cm^{-1} değerine sahip olan piklerin CaB_6 'e ait olduğu söylenilebilir. Literatürdeki bir çalışmada $500\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında B_2O_3 'e ait piklerin olduğu görülmüştür [95]. Başka bir çalışmada B_2O_3 'e ait olan piklerin 685 ve 738 cm^{-1} de olduğu bildirilmiştir [96,97].

Ancak reaksiyon parametrelerinden biri olan reaksiyon süresi arttırıldığında, 636 ve 685 cm^{-1} değerlerine sahip olan piklerin, pik yüksekliklerinin ve pik alanlarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu piklerin B_2O_3 'e ait olması durumunda, pik değerlerinin artması beklenemez. Çünkü reaksiyonda, kolemanitin yapısında var olan B_2O_3 'ün miktarının artması söz konusu değildir. Reaksiyonda B_2O_3 'ün konsantrasyonunun artması ancak reaksiyonda B_2O_3 üretilmesiyle mümkündür. Kütle korunumu kanununa göre ise reaktifler arasında kolemanitten başka bor bileşiği bulunmadığından dolayı bunun gerçekleşmesi mümkün değildir. Buradan yola çıkarak bahsi geçen pik değerlerinin CaB_6 'ya ait olması haricinde bir seçenek söz konusu değildir. Ek olarak seyreltik asidik ortamda yapılan yıkama işleminde B_2O_3 var olsa bile borik aside dönüşüp katı ortamdaki sulu ortama geçecek ve süzme işlemi esnasında ortamdaki uzaklaşacaktır.

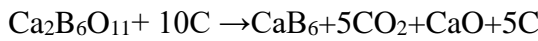
Dolayısıyla, CaB_6 'nın titreşim frekanslarının bahsi geçen değerlere çok yakın olması olasılığı oldukça yüksektir. CaB_6 , 6 adet bağ içermekte olup, literatürden ancak ikisinin titreşim frekansları bulunabilmiştir. Dünya genelinde yaşanan Covid-19 pandemi süreci sebebiyle, karakterize etmek için sipariş edilen ticari CaB_6 ürünü temin edilememiş, bileşiğe ait tüm pikler belirlenip, sentezlenen ürünün pikleriyle mukayese edilememiştir. Ancak yukarıda da anlatıldığı gibi temel kimya yasalarına göre, özellikle bahsi geçen 636 ve 685 cm^{-1} piklerinin CaB_6 'ya ait olduğu rahatlıkla söylenilebilir.

Maksimum pik alanının elde edildiği reaksiyon şartları optimum reaksiyon şartları olarak belirlenmiştir. Buna göre, “Denklemler 4.1’de” önerilen reaksiyonda en yüksek reaksiyon verimi birim mol kolemanit başına 10 mol karbon ve 1020 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Önerilen denkleme göre stokiyometrik olarak gerekli olan karbonun iki katı alınarak reaksiyon verimi maksimuma ulaştırılmıştır. Karbonun yanması reaksiyonuna baktığımızda tam yanma reaksiyonunun Gibbs serbest enerjisinin, eksik yanmaya göre yaklaşık 3 kat daha negatif olduğu görülmektedir [98].

Dolayısıyla, reaksiyon sonucunda eksik yanma ürünü karbonmonoksitin oluşması beklenemez. Şekil 4.4’de de görülebileceği gibi tam yanma ürünü olan karbondioksit ürününün piki mevcuttur. FT-IR pik alan değerlerinin konsantrasyon karşılıkları belirlenerek, reaksiyon verimi bulunmak istenilmiş, ancak yukarıda da bahsedildiği gibi, ticari CaB_6 temin edilememiştir. Bu sebeple, reaksiyon verimi gravimetrik analiz

ile belirlenmiştir. Reaksiyon ürünlerinin saflaştırılması işlemi safsızlıklar seyreltik asidik çözelti ile yıkama (CaO giderimi) ve kül fırınında yakma (karbon giderimi) ile iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma işlemlerinden sonra sabit tartıma getirilen numune sayesinde reaksiyon verimi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir:

Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerden 8 g alınarak saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu tartım, kalsiyum hekzaborür, kalsiyum oksit ve karbonun aşırısını içermektedir. Verim hesabı için reaksiyon denklemini aşağıdaki gibi yazarsak;



Tartılan kısımda 1 mol kalsiyum hekzaborür, 1 mol kalsiyum oksit ve 5 mol karbon yer almaktadır.

Molekül ağırlıkları sırasıyla; 104,94, 56,078 ve 12,01'dir. Katlı oranlar yasasına göre, $104,94 + 56,078 + 5 \times 12,01 = 221,068$ gram tartımı yapılacak numune elde edilecektir. Buradan mol sayılarını hesaplayacak olursak;

$$8/221,068 = 0,0362$$

Kalsiyum hekzaborürün ve kalsiyum oksitin mol sayılarıdır, karbonun mol sayısı ise 0,181 olacaktır.

Seyreltik asidik çözeltide yıkama ile uzaklaştırılan CaO g: $0,0362 \times 56,078 = 2,030$ g
Yakma işlemi sonucunda uzaklaştırılan karbon kütlesi: $0,181 \times 12,01 = 2,173$ gramdır.

Dolayısıyla, 8 gram tartımın,

$8 - 2,173 - 2,030 = 3,797$ gramının da kalsiyum hekzaborür olması gerekmektedir. Elde edilen miktar 1,5 gram olup, gravimetrik analize göre verim $1,5/3,797 = 0,396$ 'dır.

Teorik verime, %39,6 deneysel verimle ulaşıldı. Verim hesabından da anlaşılacağı gibi kalsiyum hekzaborürün seyreltik asidik çözeltideki çözünürlüğü olmasından dolayı bir miktar çözülmüş ve yıkama, yakma işlemlerinde olası kütle kayıplarından kaynaklı kütle kayıpları olmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada mekanokimyasal yöntem ile sentetik kolemanitten ve karbondan kalsiyum hekzaborür sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ürünün karakterizasyonu XRD ve FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Bağımsız değişkenler olan reaksiyon süresi ve stokiometrik oran parametrelerinin optimizasyonu 1:4 reaktif / bilya ağırlık oranında gerçekleştirilmiştir [90]. FT-IR analiz sonuçlarında en yüksek pik alanı 1020 dakika reaksiyon süresi ve “Denklem 4.1” uyarınca kolemanit/karbon oranının 1/10 olarak alındığı numunede elde edilmiştir.

Saflaştırma işlemlerinden kaynaklanan kütle kaybı ürün eldesindeki verimi düşürmüştür. Uygun saflaştırma yöntemlerinin araştırılması ve özellikle kalsiyum oksitle yüksek verimde ayrılabilmesi, kalsiyum hekzaborürün eldesindeki verimi arttıracaktır. Bunun için uygun kompleksleştiricilerle faz farkı oluşturularak bu iki bileşenin ekonomik ve etkin bir yola ayrılabilmesi, üretim maliyetini ziyadesiyle düşürecek, verimi yükseltecektir.

Önerilen reaksiyon mekanokimyasal yöntemle ekonomik bir şekilde sentezlenmiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan öğütme işleminde herhangi bir basınca ve ısı işleme gerek duyulmamıştır. Reaksiyon oda şartlarında tek basamakta gerçekleşmiş olup, yüksek sıcaklık ve basınç gibi yüksek proses gereksinimleri söz konusu değildir. Bu ise sentez maliyetini ciddi anlamda etkileyen ve ekonomik yolla üretilmesini sağlayan önemli bir avantajdır.

Literatürdeki çalışmalarda FT-IR analizlerinde belirtilen pik değerleri ile bu çalışmada bulunan CaB_6 pik değerleri birbiriyle uyumludur. Bu ise önerilen denklem ile mekanokimyasal yöntem ile CaB_6 'ün üretilbileceğini göstermektedir.

Tüm dünyayı etkisi altına alan Covid -19 salgını sebebiyle üretimi durdurulan CaB_6 tedarik edilememiş ve sentezlenen ürünle kıyaslaması yapılamamıştır. Bunun yerine literatürde var olan karakterizasyon çalışmaları sonucunda rapor edilen değerler kullanılmıştır. Sonraki çalışmalarda, tedarik problemlerinin giderilmesiyle ticari CaB_6 'nın FT-IR analizi yapılacak ve pik değerleri elde edilmiş olacaktır.

Bu çalışma ile mekanokimyasal yöntemle metal borürlerin sentezinin gerçekleştirileceği anlaşılmaktadır. Metal borürler, bor nitrür ve bor hidrürler gibi yüksek katma değerli bor uç ürünlerinin sentezinde kullanılabilen, yapısında oksijen bulundurmaması sebebiyle bu reaksiyonlarda saflaştırma ihtiyacını ortadan kaldırabilme avantajı sunan bileşiklerdir. Bu yönüyle reaktif olarak kullanılabilen metal borürler, yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları sayesinde aynı zamanda önemli refrakter malzemelerdir.

Dünya bor piyasasında söz sahibi olan Türkiye'nin sahip olduğu bor cevherini konsantre ürünler olarak satmak yerine, katma değeri yüksek, rekabetçiliği düşük bor uç ürünlerinin üretimini gerçekleştirerek pazarda yer alması milli bir menfaattir.



KAYNAKLAR

- [1] Akgül, Ö., Farklı bor minerallerinden çinko borat üretimi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 140, 2010.
- [2] Koyuncu, U., Bazı metal borürlerin sentezi, Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Yozgat, 75, 2009.
- [3] Karaağaç, A., Endüstriyel bor atıklarından borun geri kazanımı ve nanoboroksit eldesi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 64, 2015.
- [4] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/tarihce/21>
Erişim Tarihi: 10.11.2020
- [5] Kıpçak, S. A., Çeşitli magnezyum ve bor kaynaklarından farklı yöntemler ile yapay magnezyum borat üretimi ve üretim parametrelerinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 181, 2013.
- [6] Güney, B., Bor oksitten elementel bor tozu üretim parametrelerinin araştırılması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 99, 2007.
- [7] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/bor-elementi/23>
Erişim Tarihi:10.11.2020
- [8] Tanrıverdi, A. B., Saflaştırılmış boraks dekahidrat kristallerinin mikrodalga ısıtma ile kurutularak boraks pentahidrat kristallerinin üretilmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 109, 2019.
- [9] Sertkaya, G., Kolemanit atıklarından biyoliç yöntemi ile borik asit eldesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 77, 2007.
- [10] Demir, C., Bor minerallerinin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 54, 2006.
- [11] Arslan, K., Düşük sıcaklıklarda bor nitrür nanotüp sentezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 159, 2015.

- [12] Gökdaı, D., Bor oksitten mekanokimyasal sentez yöntemi ile indirgenmiş bor ürünlerinin üretimi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 96, 2014.
- [13] Handırı, İ., Kolemanitten amonyum tuzları, inorganik ve organik asitler kullanılarak borik asit üretimi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 262, 2010.
- [14] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/boron-atom> Erişim tarihi: 10.11.2020
- [15] http://w3.balikesir.edu.tr/~hguler/bor_kimyasi.htm Erişim tarihi: 10.11.2020
- [16] Helvacı, C., Bor yataklarının mineral ve kimyası yönünden genel değerlendirilmesi ve gelecek öngörüsü, Madencilik ve Yer bilimleri Dergisi, 6(47), 66-78, 2015
- [17] Mengi, E. T., Bor madeni ve Türkiye açısından önemi, Atılım Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 86, 2005.
- [18] <https://www.maden.itu.edu.tr/muze/Borlar1.htm> Erişim tarihi: 10.11.2020
- [19] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, 2019 yılı Faaliyet Raporu
- [20] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü <https://www.boren.gov.tr/Sayfa/rezervler/26> Erişim Tarihi: 10.11.2020
- [21] Helvacı, C., Bor yataklarını içeren neojen havzalarının jeolojik özellikleri: yatakların genel değerlendirilmesi ve gelecek öngörüsü, Türkiye, Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 151, 173-219, 2015
- [22] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor sektör raporu, Mayıs 2020.
- [23] Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Bor Raporu, Eflal Matbaacılık, Ankara, Mayıs 2016.

[24] Bulut, G., Göktepe, F., Madencilik ve cevher hazırlama işlemlerinde kullanılan kimyasallar, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 25(1), 8-54, 2012.

[25] Özkan, Ş.G., Çebi, H., Delice, S., Doğan, M., Bor mineralleri özellikleri ve madenciligi, Endüstriyel Hammadeler Sempozyumu, 224-228, Etibank Bor Araştırma Merkezi, İzmir-Türkiye, 16-17 Ekim 1997.

[26] Yılmaz, O., Balıkesir-Bigadiç bor atıklarının flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi çalışmaları, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 88, 2006.

[27] Gülgönül, İ., Bor minerallerinin flotasyonunda şlamın etki mekanizması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 106, 1995.

[28] Şahinkaya, Uçbeyiay, H., Kolemanit içeren ince boyutlu bor cevheri ve artığının zenginleştirilmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 171, 2010.

[29] Doğan, M., Kaytaç, Y., Önal, G., Perek, K.T., Bigadiç ve Kestelek bor atıklarının ısıtma işlemi, elektrostatik ayırma ve flotasyon ile zenginleştirme olanaklarının araştırılması, Endüstriyel Hammadeler Sempozyumu, 76-85, İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi, İstanbul-Türkiye, 16-17 Ekim 1997.

[30] Acarkan, N., Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, 80626, Maslak İstanbul.

[31] Ediz, N., Özdağ, H., Bor mineralleri ve ekonomisi,

[32] Eren, E., Borik asitten bor oksit üretiminin kinetik incelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 83, 2005.

[33] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammadeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt II, Ankara, 2001.

- [34] Demirel, S. H., Sulu organik faz kullanımı ile kolemanitten borik asit üretimi veriminin iyileştirilmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 106, 2016.
- [35] Beşiktaş, R., Borik asit üretiminde sülfat miktarının azaltılması, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 5, 2006.
- [36] Pekdemir, D. A., Borik asit ve poliollerden düşük sıcaklıkta bor karbür tozlarının hazırlanması ve karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 162, 2018.
- [37] Arslan E., Borik asit üretim prosesinin ekserji analizi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 74,2014.
- [38] Demiray, E., Düşük sıcaklıklarda bor nitrür eldesi ve karakterizasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 38, 2016.
- [39] Töre, İ., Hegzagonal bor nitrür toz sentezi ve sinterleme davranışları, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 109, 2006.
- [40] Ödemiş, Ö., Sodyum bor hidrürden hidrojen üretimi için yeni yöntemlerle uygun katalizörlerin üretimi ve geliştirilmesi, Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86, 2016.
- [41] Köklü, Ö.M., Bor içerikli nanomalzeme üretim olanaklarının araştırılması, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 194, 2012.
- [42] Güzel, G., Lityum ve borca zengin kimyasal bileşiklerin sentezi ve yapısal özelliklerinin XRD ile incelenmesi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89, 2006.
- [43] Sarı, M., Kernit mineralinden sodyum borhidrür (NaBH_4) üretimi ve üretim mekanizmasının incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 95, 2008.

- [44] Aydın, E., Magnezyotermik indirgeme ile EuB_6 sentezi, Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 71, 2011.
- [45] Gouget, G., Beaunier, P., Portehault, D., Sanchez, C., New route toward nanosized crystalline metal borides with tuneable stoichiometry and variable morphologies, Royal Society of Chemistry, 191, 511-525, 2016.
- [46] Iyer, K. A., Zhang, y., Scheifers, P.J., Fokwa P.T.B, Structural variations, relationships and properties of M_2B metal borides, Journal of Solid State Chemistry, 270 (2019), 618-635, 2018.
- [47] Shveikin,G.P., Ivanovskii,L.A., The chemical bonding and electronic properties of metal borides , Russian Chemical Reviews 63 (9), 711-734,1994.
- [48] Cahill, J.T., Graeve, O.A., Hexaborides: a review of structure, synthesis and processing, Journal of Materials Research and Technology, 8 (6), 6321-6335, 2019.
- [49] Sikarwar, M., Kumari, M., Verma, P.U., Elastic properties of Transition metal borides, International Journal of All Research Education and Scientific Methods, 4(8), 109-114, 2016.
- [50] Aynibal, F., IVB grubu metal borürlerin ve lantan hekzaborürün mekanokimyasal reaksiyon ortamında sentezlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 123, 2009.
- [51] Szczesniak,B., Borysiuk, S., Choma, J., Jaroniec,M.,Mechanochemical synthesis of highly porous materials, Royal Society Of Chemistry/ Materials Horizons, 1-19,2020.
- [52] Balcı, Ö., Duman, İ., Elementer bor üretim proseslerine genel bakış, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası, Teknik Yazı, 11-17, 2010.
- [53] Howard, L.J., Cao, Q., Browne, L.D., Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer?, Royal Society Of Chemistry /Chemical Science, 9, 3080-3094, 2018.

- [54] Rightmire, R.N., Hanusa, P.T., Advances in organometallic synthesis with mechanochemical methods, Royal Society Of Chemistry/ Dalton Transactions, 2016.
- [55] Harold, M., Baier, R.W. and Sawyer, D.L., Process for Producing Amorphous Boron of High Purity, Patent No: 529, 862, 1958.
- [56] Boily, S., Alamdari, H.D. and Dubuc, R., Gaudet J., Process for the production of elemental boron by solid state reaction, WO 03/051773,2003.
- [57] Çakanyıldırım, Ç. and Gürü, M., Processing of LiBH_4 from its elements by ball milling method, Renewable Energy, (33), 2388-2392, 2008.
- [58] Tang, Y., Kong, X. and Zang, J., The superconducting properties of Cu-doped MgB_2 bulks prepared by a high-energy milling method, Physica C, (469),1902-1905,2009.
- [59] Pistidda, C., Garroni, S., Dolci, F., Bardaji, E.G., Khandelwal, A., Nolis, P., Dornheim, M., Goslawit, R., Jensen, T., Cerenius, Y., Surinach, S., Baro, M.D., Lohstroh, W. and Fichtner, M., Synthesis of amorphous $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ from MgB_2 and H_2 at room temperature, Journal of Alloys and Compounds, (508), 212-215,2010.
- [60] Ağaoğulları, D., Balcı, Ö. and Duman, İ., Mechanisms and Effects of Various Reducing Agents on the Fabrication of Elemental Boron, Roznov pod Radhostem, Czech Republic, 2010.
- [61] Çakanyıldırım, Ç. and Gürü, M., Processing of NaBH_4 from NaBO_2 with MgH_2 by ball milling and usage as hydrogen carrier, Renewable Energy, (35), 1895-1899,2010.
- [62] Bilen, M., Gürü, M. and Çakanyıldırım, Ç., Role of NaCl in NaBH_4 production and its hydrolysis, Energy Conversion and Management, (72), 134-140,2013.
- [63] Li, Y., Wang, Y., Lv, Q., Qin, Z. and Liu, X., Synthesis of uniform plate-like boron nitride nanoparticles from boron oxide by ball milling and annealing process, Materials Letters, (108), 96-102, 2013.

[64] Gökdağ, D., Gürü, M., Toğrul, T., Mekanokimyasal yöntemle bor oksitten elementel bor sentezlenmesi ve karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 31(2), 425-433, 2016.

[65] <https://silo.tips/download/11-refrakter-malzemeler> Erişim tarihi: 15.05.2021

[66] https://abs.firat.edu.tr/upload/user_1538/4f7538dbc8abf39de29a724980fdf2fc33008073_dosya_1538.pdf Erişim Tarihi: 15.05.2021

[67] Altuncu, E., Türkan, S., Saka, E., Atasoy, A., MAX Fazı Alaşımaları ve Termofiziksel Özellikleri, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 8, 75-86, 2015.

[68] Erdoğan, A., Zeytin, S., Yüksek Entropili Alaşımalar: Prensipler ve Alaşım Tasarımları, Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 8(2), 1160-1178, 2019.

[69] <https://malzemebilimi.net/yukse-entropili-alasimlar.html> Erişim Tarihi: 15.05.2021

[70] Angappan, S., Helan, M., Visuvasam, A., Berchmans, J.L., Ananth, V., Electrolytic preparation of CaB₆ by molten salt technique, Ionics, 17, 527-533, 2011.

[71] Zheng, S., Min, G., Zou, Z., Yu, H., Han, J., Synthesis of calcium hexaboride powder via the reaction of calcium carbonate with boron carbide and carbon, Journal of the American Ceramic Society, 84(11), 2725-2727, 2001.

[72] Jash, P., Trenary, M., Synthesis of crystalline boron nanoribbons and calcium hexaboride nanowires by low pressure chemical vapor deposition, 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, Conference Series 176, 012011, 2009.

[73] Xu, T.T., Zheng, G.Z., Nicholls, W.A., Stankovich, S., Piner, D.R., Ruoff, S.R., Single-crystal calcium hexaboride nanowires: synthesis and characterization, Nano Letters, 4(10), 2051-2055, 2004.

[74] Balcı, Ö., Ağaoğulları, D., Duman, İ., Öveçoğlu, L.M., Synthesis of CaB₆ powders via mechanochemical reaction of Ca/B₂O₃ blends , Powder Technology, 225, 136-142, 2012.

[75] Yılmaz, D., Savacı, U., Koç, N., Turan, S., Boro/karbotermik ve karbotermik indirgeme yöntemiyle sentezlenen kalsiyum hekzaborürlerin incelenmesi, Journal of Boron, 3(2), 103-108, 2018.

[76] Altan, Ş., Yapı Malzeme Bilgisi, (2007), Yalçın, H., Malzeme Bilgisi (2002), 316.

[77]https://tr.wikipedia.org/wiki/Oktahedral_molek%C3%BCLer_geometri#:~:text=Kimyada%2C%20oktahedral%20molek%C3%BCLer%20geometri%2C%20bir,octa%20%C3%B6n%20ekini%20al%C4%B1r. Erişim Tarihi: 10.05.2021

[78] <https://alchetron.com/Calcium-hexaboride> Erişim Tarihi: 10.05.2021

[79] Orhan, O., Yerli Ham Bor Cevherinden Kalsiyum Hekzaborür Üretimi Ve Refrakterlerde Antioksidan Olarak Kullanılması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 81, 2006.

[80] https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_hexaboride Erişim tarihi: 21.01.2021

[81] Çakta, Y.D., Koç, N., Turan,S., Synthesis of Calcium Hexaboride Powder via Boro/Carbothermal Reduction with a Gel Precursor, Journal of Ceramic Science and Technology, 07(04), 349-356, 2016.

[82] Yıldız, Ö., Telle, R., Schmalzried,C., Kaiser, A., Phase transformation of transient B₄C to CaB₆ during production of CaB₆ from colemanite, Journal of the European Ceramic Society, 25, 3375-3381, 2005.

[83] Otani, S., Preparation of CaB₆ crystals by the floating zone method, Journal of Crystal Growth, 192, 346-349, 1998.

[84] Xu, J., Zhao, Y., Zou, C., Ding, Q., Self-catalyst growth of single-crystalline CaB₆ nanostructures, Journal of Solid State Chemistry, 180, 2577-2580, 2007.

- [85] Wang, X., Zhai, Y., An electrochemical method for the preparation of CaB₆ crystal powder, *Journal Applied Electrochemistry*, 39, 1797-1802, 2009.
- [86] Huang, X., Zhong, J., Dou, L., Wang, K., Combustion synthesis of CaB₆ powder from calcium hexaborate and Mg, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 28, 149-149, 2010.
- [87] Kakiage, M., Shiomi, S., Yanase, I., Kobayashi, H., Low-Temperature Synthesis of Calcium Hexaboride Powder via Transient Boron Carbide Formation, *Journal of the American Ceramic Society*, 98(9), 2724-2727, 2015.
- [88] Çakta, Y.D., Koç, N., Turan, S., Synthesis of calcium hexaboride powder via boron/carbothermal reduction with a gel precursor, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 07(04), 349-356, 2016.
- [89] Xu, H., Wang, X., Wang, Z., Ma, Y., Liu, H., Rapid preparation of CaB₆ powders via induction heating from low-cost colemanite and petroleum coke, *Ceramics International*, 44, 14070-14075, 2018.
- [90] Karabulut, A.F., Susuz bor oksit ve susuz kolemanitten kalsiyum bor hidrür sentezi ve bor hidrürlerin katalitik dehidrojenasyonu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 116, 2015.
- [91] Tran, H.B., Tieu, K., Wan, S., Zhu, H., Cui, S., Wang, L., Understanding the tribological impacts of alkali element on lubrication of binary borate melt, *Royal Society of Chemistry*, 8, 28847-28860, 2018.
- [92] Xiaoli, C., Yuying, W., Xiangzhen, Z., Xiangfa, L., *In-situ* formation of Al-CaB₆ composites with low resistivity, *Rare Metals*, 31(6), 578-581, 2012.
- [93] Asri, N.P., Podjojonol, B., Fujian, R., Nurainil, Utilization of eggshell waste as low-cost solid base catalyst for biodiesel production from used cooking oil, 7th International Conference on Environment and Industrial Innovation, 67, 012021, 2017.
- [94] Yahia, Z., Turrell, S., Mercurio, P. J., Turrell, G., Spectroscopic Investigation of Lattice Vacancies in Hexaborides, *Journal of Raman Spectroscopy*, 24, 207-212, 1993.

[95] Köysüren, Ö., Effect of Fe doping on photocatalytic activity of B₂O₃ processed using polyvinyl borate precursor, Journall of Boron, 4(4), 187-195, 2019.

[96] Shrikant, A., Nayak, K., Pandel, U., Duchaniya, R.K., Vibrational, Structural and Thermal studies of Debris of 30% CaO- 70%B₂O₃ , Journal of Materials Science & Surface Engineering, 4(6), 444-447, 2016.

[97] Kool, A., Thakur, P., Bagchi, B., Hoque, N. A., SomtirthaBanerjee, S., Das, S., Salt-melt synthesis of B₂O₃, P₂O₅ and V₂O₅ modified high-alumina mullite nanocomposites with promising photoluminescence properties, Materials Research Express, 2-27, 2017.

[98] <https://link.springer.com/content/pdf/bbm%3A978-3-319-41616-8%2F1.pdf>

Erişim Tarihi: 02.05.2021

ÖZGEÇMİŞ

1.Adı Soyadı: AYLİN YASEMİN

2.Doğum Tarihi:

3.Ünvanı: KİMYA MÜHENDİSİ

4.Öğrenim Durumu: LİSANS

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	KİMYA MÜHENDİSLİĞİ		2017
Yüksek Lisans	KİMYA MÜHENDİSLİĞİ		2021

EKLER

EK-1 Özel Üretim Yüksek Enerji Çarpımlı Speks Tipi Değirmen



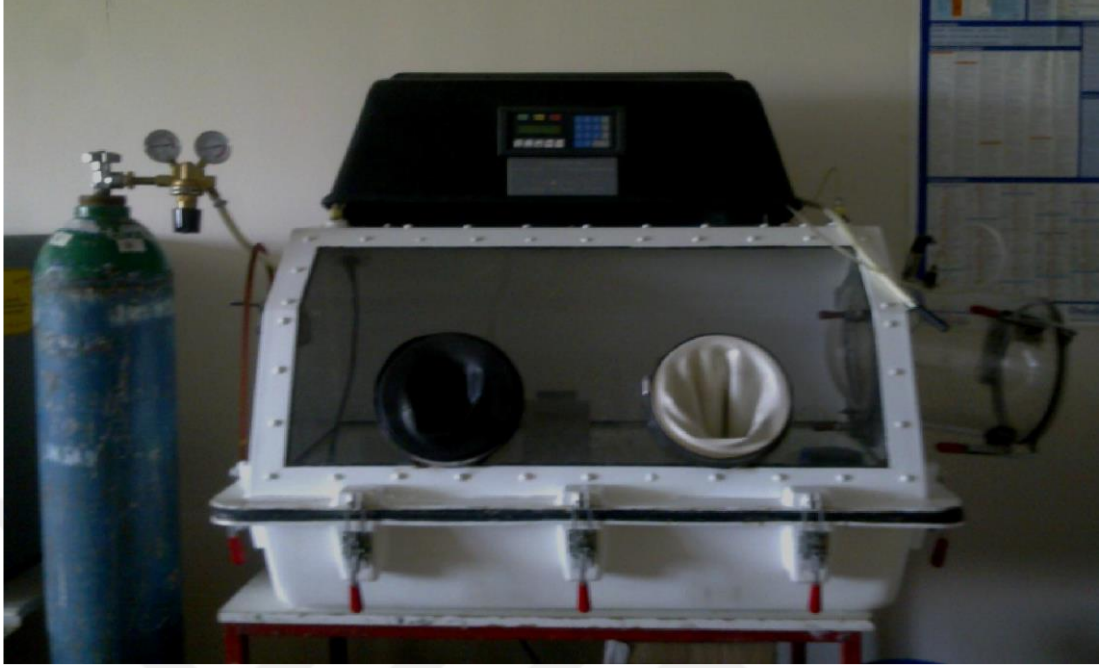
EK-2 Jasco 480 Plus Marka FT-IR Cihazı



EK-3 Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR



EK-4 Plas-Labs Simplicity 888 Marka Kontrollü Atmosfer Cihazı



EK-5 Graseby Specac Marka Pres Cihazı



EK-6 Protherm Marka Kül Fırını



EK-7 Sentezlenen Ürünün Çökelek Hali

