

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BOR OKSİTTEN MEKANOKİMYASAL SENTEZ YÖNTEMİ İLE
İNDİRGENMİŞ BOR ÜRÜNLERİNİN ÜRETİMİ**

Duygu GÖKDAI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2014**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Duygu GÖKDAI tarafından hazırlanan “**Bor Oksitten Mekanokimyasal Sentez Yöntemi ile İndirgenmiş Bor Ürünlerinin Üretimi**” adlı tez çalışması 26/08/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Taner TOĞRUL
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eş Danışman : Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Taner TOĞRUL
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Bülent BOSTAN
Gazi Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Emine YAĞMUR
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Ahmet GÜRAL
Gazi Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

26.08.2014

Duygu GÖKDAİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BOR OKSİTTEN MEKANOKİMYASAL SENTEZ YÖNTEMİ İLE İNDİRGENMİŞ BOR ÜRÜNLERİNİN ÜRETİMİ

Duygu GÖKDAI

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Taner TOĞRUL

Eş Danışman: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Bu çalışmada bor oksitten yola çıkarak katma değeri yüksek olan bor uç ürünlerinden elementel borun mekanokimyasal ve gaz ile indirgeme metotları çerçevesinde sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Mekanokimyasal sentez ile indirgeme metodunda yüksek enerjili bilyalı değirmen kullanılmıştır. Farklı öğütme sürelerinde ve farklı tepkime oranlarında bor oksit ve magnezyum inert atmosferde öğütülmüştür. 1:3,3 toz bilya ağırlık oranında ve 600 dakika boyunca öğütülmüş olan toza yapılan saflaştırma işlemlerinden sonra, XRD ve EDS sonuçlarına göre elementel borun oluştuğu gözlenmiştir.

Karbon monoksit ile indirgeme metodu kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun uygun koşullarını belirlemek için farklı sıcaklık ve CO/B₂O₃ mol oranlarında çalışılmıştır. Kesikli sistem için yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda deney parametreleri olarak reaksiyon sıcaklığı 140-210°C arasında ve katı gaz mol oranları (CO/B₂O₃) 3/1 ve 2/1 olarak seçilirken reaksiyon süresi 3 saat olarak belirlenmiştir. Bor oksit indirgemesi 10 bar basınçta karbon monoksit gazı ile yapılmıştır. Reaksiyon için en uygun sıcaklık ve CO/B₂O₃ mol oranları şartları belirlendikten sonra karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sistemde elde edilen tozdaki bor tayini XRD ve FT-IR ile belirlenmiştir. Morfolojik yapıyı gözlemek için SEM analizi yapılmıştır.

Ağustos 2014, 96 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bor, elementel bor, bor oksit, magnezyum diborür, yüksek enerjili bilyalı değirmen, metallere ve gazlarla indirgeme

ABSTRACT

Master Thesis

PRODUCTION OF REDUCED BORON PRODUCTS FROM BORON OXIDE BY USING MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS METHOD

Duygu GÖKDAI

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Taner TOĞRUL

Co-Supervisor: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

In this study starting from boron oxide the synthesis and characterization of high valuable boron-end products such as elemental boron were carried out by using mechanochemical and reduction with gases methods. High-energy ball mill is used for the synthesis of elemental boron by mechanochemical synthesis method. At different grinding times and different rates of reaction of boron oxide and magnesium was ground at inert atmosphere. After purification of the powder which is milled with 1:3,3 powder to ball weight ratio and during 600 minutes, elemental boron was formed according to the results of XRD and EDS analysis.

Reduction with carbon monoxide method was performed in batch system. To determine the most suitable conditions of the reaction different temperatures and different CO/B₂O₃ mol ratio parameters has been studied. As a result of thermodynamic calculations for experimental parameters reaction temperature is selected as 140-210°C. CO/B₂O₃ mol ratio has been studied as 3/1 and 2/1 for a batch system. Boron oxide reduction was performed by carbon monoxide gas at a pressure of 10 bar. After the most suitable temperature and mol ratio conditions for batch system was identified characterization of the product has been carried out. Boron powder obtained batch system was determined by XRD and FT-IR analysis. SEM analysis was performed to observe morphological structure.

August 2014, 96 pages

Key Words: Boron, elemental boron, boron oxide, magnesium diboride, high energy ball milling, reduction with metals and gases

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Taner TOĞRUL'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği ABD), tezin oluşturulmasında ve çalışmalarım sırasında bilimsel katkıları ve değerli yorumlarıyla bana yol gösteren eş danışmanım Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye (Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği ABD) teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ali Yavuz BİLGESU'ya, Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a, Ankara Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ali GENCER'e, Arş. Gör. Ahmet Fırat KARABULUT'a (Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği ABD), Dr. Özlem ÇİÇEK'e, tüm Süperiletken Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi ve Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği ile Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm PAVEZYUM Kimya Sanayi çalışanlarına ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne bor analizlerinde vermiş oldukları danışmanlıktan dolayı teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışmada bana destek olan sevgili arkadaşlarım Hande MUŞTU, Arş. Gör. R. Zerrin YARBAY ŞAHİN (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği ABD) ve Arş. Gör. Ecem Müge ANDOĞLU'ya (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği ABD) çok teşekkür ederim. Ayrıca canımdan kıymetlim, her zaman yanımda olan biricik ikiz kardeşim Arzu GÖKDAI'ye ve tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca, ilgi ve sevgilerini esirgemeyen her zaman yanımda olup bana destek olan aileme teşekkür ederim.

Duygu GÖKDAI

Ankara, Ağustos 2014

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Borun Temel Özellikleri	3
2.2 Bor Bileşiklerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.3 Bor Mineralleri ve Ürünleri	5
2.4 Borun Kullanım Alanları	6
2.4.1 Cam endüstrisi.....	8
2.4.2 Deterjan endüstrisi.....	8
2.4.3 Alev geciktiriciler	9
2.4.4 Tarım.....	10
2.4.5 Metalurji	10
2.4.6 Araçlarda yakıt	11
2.4.7 Sağlıkta kullanım	12
2.4.7.1 Bor nötron yakalama terapisi	12
2.5 Bor Uç Ürünleri Teknolojisi.....	12
2.5.1 Yükseltgenmiş bor uç ürünleri	13
2.5.1.1 Susuz borik asit(Bor oksit)	13
2.5.1.2 Çinko borat.....	13
2.5.2 İndirgenmiş bor uç ürünleri.....	14
2.5.2.1 Bor triklorür	14
2.5.2.2 Metal bor hidrürler	15
2.5.2.3 Metalik (elementel) bor.....	17

2.5.2.4 Bor nitrür	18
2.5.2.5 Bor karbür	19
2.6 İndirgenmiş Bor Uç Ürünleri Üretim Yöntemleri	19
2.6.1 Elementel bor üretim yöntemleri.....	19
2.6.1.1 Metallerle termal indirgeme yöntemi.....	20
2.6.1.2 Erimiş tuz elektrolizi yöntemi	28
2.6.1.3 Mekanokimyasal sentez yöntemi	32
2.6.1.4 Gaz fazdan indirgeme ile üretim	37
2.7 Hidrometalurji.....	40
2.7.1 Liç	41
2.7.2 Safsızlaştırma	41
2.7.3 Metal Kazanımı	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
3.1 Kimyasal Maddeler	43
3.2 Üretim.....	43
3.2.1 Mekanokimyasal sentez yöntemi	43
3.2.2 Gaz ile indirgeme yöntemi.....	47
3.3 Karakterizasyon	50
3.3.1 Bor ürünlerinin X ışınları difraktometresi ile karakterizasyonu	50
3.3.2 Bor ürünlerinin FT-IR spektroskopisi ile karakterizasyonu	51
3.3.3 Bor ürünlerinin SEM ile karakterizasyonu	51
3.3.4 Bor ürünlerinin EDS ile karakterizasyonu.....	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
4.1 Mekanokimyasal Sentez Yöntemi ile İndirgeme	53
4.1.1 Reaksiyon süresinin elementel bor oluşumuna etkisi	54
4.1.2 Stokiyometrik katsayıların elementel bor oluşumuna etkisi.....	55
4.2 Gaz ile İndirgeme Yöntemi	56
4.2.1 Sıcaklığın elementel bor oluşumuna etkisi.....	58
4.2.2 Mol oranlarının elementel bor oluşumuna etkisi	59
4.3 Karakterizasyon Çalışmaları	60
4.3.1 Bor ürünlerinin X ışınları difraktometresi ile karakterizasyonu	60
4.3.2 Bor ürünlerinin FT-IR spektroskopisi ile karakterizasyonu	70

4.3.3 Bor ürünlerinin SEM ile karakterizasyonu	72
4.3.4 Bor ürünlerinin EDS ile karakterizasyonu.....	74
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER.....	76
KAYNAKLAR	79
EKLER.....	84
EK 1 Magnezyuma (hekzagonal) ait XRD kart örneği	85
EK 2 Bor oksite (ortorombik) ait XRD kart örneği.....	86
EK 3 Magnezyum oksite (kübik) ait XRD kart örneği.....	87
EK 4 Elementel bora (trigonal) ait XRD kart örneği	88
EK 5 Magnezyum oksite (kübik) ait XRD kart örneği.....	89
EK 6 Elementel bora (ortorombik) ait XRD kart örneği	90
EK 7 Elementel bora (tetragonal) ait XRD kart örneği	91
EK 8 Bor oksite (hekzagonal) ait XRD kart örneği	92
EK 9 Elementel bora (tetragonal) ait XRD kart örneği	93
EK 10 Bor oksite (kübik) ait XRD kart örneği	94
EK 11 Karbona (hekzagonal) ait XRD kart örneği	95
ÖZGEÇMİŞ.....	96

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angström, uzunluk birimi
cm ⁻¹	Dalga boyu
Cp	Isı kapasitesi
eV	Elektron volt
Ω	Elektriksel direnç
Rm	Malzemenin kopma mukavemet değeri
rpm	Dakikadaki dönüş sayısı
S	Entropi
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
ΔHm	Dönüşüm entalpisi
ΔHs	Süblimleşme entalpisi
U/U _{min}	Akış hızı oranı

Kısaltmalar

EDS	Enerji dağılım spektrofotometresi
FTIR	Fourier transform infrared spektrofotometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışınları difraktometresi
ICP-MS	İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Elementel borun görünümü.....	3
Şekil 2.2 Bor bileşiklerinin kullanım alanları	7
Şekil 2.3 Elementel bor üretim şeması.....	22
Şekil 2.4 Elektroliz yöntemiyle elementel bor eldesi.....	29
Şekil 2.5 Değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimi	34
Şekil 2.6 Elementel bor üretimi akım şeması.....	38
Şekil 3.1 Spex tipi bilyalı değirmen.....	44
Şekil 3.2 Kül fırını	45
Şekil 3.3 Süzme ve yıkama işlemleri	46
Şekil 3.4 Gaz ile indirgeme metoduna ait kesikli sistem	48
Şekil 3.5 Kesikli sistem deney düzeneği.....	50
Şekil 3.6 X ışınları Difraktometresi	51
Şekil 3.7 FT-IR Spektrofotometresi.....	51
Şekil 3.8 SEM-EDS cihazına ait görüntü.....	50
Şekil 4.1 Mekanokimyasal sentez yönteminde sıcaklığın Gibbs serbest enerjisine göre değişimi.....	51
Şekil 4.2 Stokiyometrik oranda 400, 600 ve 1000 dakikada gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun XRD grafiği.....	54
Şekil 4.3 (a)stokiyometrik oranda gerçekleştirilen (b)Mg'un %1 fazlası ile gerçekleştirilen (c) Mg'un %3 fazlası ile gerçekleştirilen (d) Mg'un %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun XRD grafiği.....	55
Şekil 4.4 Gaz ile indirgeme yönteminde sıcaklığın Gibbs serbest enerjisine göre değişimi.....	57
Şekil 4.5 140, 150, 170, 190 ve 210°C'de CO/B ₂ O ₃ =3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği.....	58
Şekil 4.6 140°C'de CO/B ₂ O ₃ =2/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği.....	59
Şekil 4.7 Stokiyometrik oranda gerçekleştirilen reaksiyona ait XRD grafiği.....	60
Şekil 4.8 Mg tozunun %1 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyona ait XRD grafiği	61
Şekil 4.9 Mg tozunun %3 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyona ait XRD grafiği	60
Şekil 4.10 Mg tozunun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyona ait XRD grafiği	61
Şekil 4.11 Stokiyometrik oranda gerçekleştirilen reaksiyonun liç işleminden sonraki XRD grafiği	64
Şekil 4.12 Stokiyometrik oranda gerçekleştirilen reaksiyonun liç işleminden sonraki XRD grafiğinin bor fazları ile eşleştirilmiş görüntüsü	64
Şekil 4.13 Magnezyumun %3 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyonun liç işleminden sonraki XRD grafiği	65
Şekil 4.14 Magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyonun liç işleminden sonraki XRD grafiği	65
Şekil 4.15 140°C'de CO/B ₂ O ₃ =3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği	66
Şekil 4.16 150°C'de CO/B ₂ O ₃ =3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği	67
Şekil 4.17 170°C'de CO/B ₂ O ₃ =3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği	68

Şekil 4.18 190°C’de CO/B ₂ O ₃ =3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği	69
Şekil 4.19 210°C’de CO/B ₂ O ₃ =3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği	70
Şekil 4.20 140°C ve 190°C’de CO/B ₂ O ₃ =3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun FT-IR grafiği.....	71
Şekil 4.21 Ticari bor örneğinin FT-IR grafiği.....	71
Şekil 4.22 Mekanokimyasal sentez yöntemi ile magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun SEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.23 Mekanokimyasal sentez yöntemi ile magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun SEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.24 140°C’de CO/B ₂ O ₃ =3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.25 Mekanokimyasal sentez yöntemi ile liç işleminden önce magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun EDS görüntüsü	74
Şekil 4.26 Mekanokimyasal sentez yöntemi ile liç işleminden sonra magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun EDS. görüntüsü	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Borun fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2 Borun kimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 2.3 Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler	5
Çizelge 2.4 Ülkemizde işletilen bor mineralleri	6
Çizelge 2.5 Dünya bor tüketiminin sektörel dağılımı	11
Çizelge 2.6 Bazı özel bor kimyasalları için kullanım alanları	11
Çizelge 2.7 Elektroliz sistemindeki kimyasal analiz.....	31
Çizelge 2.8 Gaz fazdan redüksiyon ile üretim proses koşulları	39
Çizelge 3.1 Mekanokimyasal sentez yöntemi için deney seti ölçüm tablosu	45
Çizelge 3.2 Karbon monoksitin fiziksel özellikleri.....	47
Çizelge 3.3 Gaz ile indirgeme metodu için deney seti ölçüm tablosu	49
Çizelge 4.1 Mekanokimyasal sentez yönteminde liç işleminden önce elde edilen EDS sonuçları.....	74
Çizelge 4.2 Mekanokimyasal sentez yönteminde liç işleminden sonra elde edilen EDS sonuçları.....	75

1. GİRİŞ

Türkiye sahip olduğu bor rezervi ile dünyada sayılı ülkelerden biri olmakla birlikte, sahip olduğu ham boru işleyecek teknoloji ve tesis bakımından yetersiz kalmaktadır. Ülkemizin ihtiyacı olan yüksek teknoloji ürünlerinin üretiminin sağlanması ve bor uç ürünlerinin bu üretime katılması uzun süredir ihtiyaç dahilindedir. Bunların içinde elementel bor da önem arz etmektedir.

Bor, element olarak doğada B_{10} ve B_{11} olarak adlandırılan iki ayrı kararlı izotoptan oluşmaktadır. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla % 19,1-20,3 ve %79,7-80,9'dir. B_{10} izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Böylelikle nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir (Anonim 2013). Elementel bor, sahip olduğu yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemet, yüksek kimyasal direnç, yarı iletken özellik ve mükemmel nükleer özellikleri sayesinde birçok yerde kullanılmaktadır. Amorf haldeki elementel bor; fişek ve roket yakıtı, hava yastığı ateşleyicisi, zımpara ve aşındırıcılar, hava ve uzay araçları için yapı malzemesi, yarı iletkenler, çelik sertleştirme, güneş pillerinde koruyucu malzeme ve süperiletkenler gibi bir çok yerde tek başına veya bileşik halinde kullanım alanı bulmaktadır (Balcı ve Duman 2010).

Kimyasal olarak yarı metal bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte olup sadece yüksek derişimli nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek B_2O_3 (bor oksit) aynı koşullarda azot ile BN (bor nitrür) ayrıca bazı metaller ile Mg_3B_2 (magnezyum borür) ve TiB_2 (titanium diborür) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir (Anonim 2013).

Ağırlıklı olarak metalimsi davranış gösteren Bor, ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından bor oksitin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir (Anonim 2013). Elementel bor üretim yöntemlerini kullanılan ekipman ve proses farklılığı açısından dört başlık altında incelemek mümkündür: Metalotermik

redüksiyon, mekanokimyasal sentezleme, ergimiş tuz elektrolizi ve gaz fazdan redüksiyon ile üretim. Üretimde kullanılan farklı yöntemler, farklı saflıkta ve farklı yapılarda elementel bor oluşmasına neden olmaktadır (Balcı ve Duman 2010).

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D’de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika’da yer alan “And Kemerı”, Türkiye’nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı” ve Doğu Rusya’dır. Türkiye dünya bor rezervlerinin % 73,5’ine sahiptir. Türkiye’nin bor madenlerinin rezerv ömrü 412 yıl iken, dünyanın ikinci büyük rezerv ülkesi ABD’nin bor rezervleri 76 yıllık ömre sahiptir. Dünya rezervleri ve bu rezervlerin tüketim artış hızları göz önünde bulundurulduğunda 50-80 yıl sonra ülkemiz bor yataklarının dünyadaki tek bor kaynağı olma ihtimali yüksektir (Anonim 2013).

Günümüzde ise sahip olduğumuz yüksek bor rezervi ihracat odaklı değerlendirilirken, indirgenmiş bor ürünlerinin üstün özelliklerinin endüstriyel boyuta taşınması için yapılan çalışmalar da oldukça kısıtlı sayıdadır ve elementel bor gibi bazı bor ileri teknoloji ürünlerini üretecek veya ham boru işleyecek tesis yeterli miktarda bulunmamaktadır. Bu çalışmada kesikli gaz akışında karbon monoksit yardımıyla bor oksitten elementel bor eldesi ve mekanokimyasal yöntemle magnezyum metali yardımıyla elementel bor sentezlenmesi amaçlanmıştır. Daha sonraki çalışmalarda demir çelik fabrikalarında elde edilen ve CO içeren yüksek fırın gazı kullanılarak ekonomik yöntemlerle pahalı bor uç ürünlerinin elde edilmesine ışık tutacağı düşünülmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Borun Temel Özellikleri

Bor, kelime kökeni olarak Arapça buraq/baurach ve Farsça'da burah kelimelerinden gelen bir elementtir. Periyodik sistemde üçüncü grubun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Kimyasal sembolü (B) olup, periyodik cetvelin III A grubunun metal olmayan tek elementidir (Ediz ve Özday 2001).

Borun erime noktasının yüksek olması ve az uçucu olması (~2150°C'de yaklaşık 10-2 atm'lik buhar basıncı), bor fiberlerinin polimerik bileşimlerde (terkiplerde) kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Borun donuk bir metalik parlaklığı vardır ve elektriği iyi iletmez. Sıcaklık yükseldiğinde iletkenlik artar. Bor ve buna benzer davranış özelliği gösteren (silisyum, germanyum) maddelere yarı iletken adı verilmektedir. Yarı iletkenliği şu şekilde açıklamak mümkündür. Oda sıcaklığında elektronlar merkezi atoma çok sıkı bağlanmışlardır. Sıcaklık yükseldikçe bu elektronlar serbest hale geçerler ve kristal içinde hareket edebilirler. Sıcaklık yükseldikçe serbest hale geçen elektronların sayısı da gittikçe artar, bu nedenle, sıcaklık yükseldikçe kristal örgünün titreşimleri daha büyük bir direnç gösterir ve iletkenlik artar (Wiley 1978). Şekil 2.1'de elementel bora ait bir resim görülmektedir.



Şekil 2.1 Elementel borun görünümü (<http://aisscience7elements.pbworks.com>)

2.2 Bor Bileşiklerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Periyodik sistemin IIIA grubunda bulunan borun atom numarası 5, atom ağırlığı 10,82, atom çapı 1,78 Å ve erime noktası 2000-2300°C arasında değişmektedir. Bor $2,33 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ yoğunluklu kristal ve $2,3 \text{ g/cm}^3$ yoğunluklu amorf olmak üzere iki şekilde bulunur. Çizelge 2.1’de borun bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 Borun fiziksel özellikleri

Yoğunluk (20°C)(g/cm³)	2,3 amorf
	2,35 β-rombohedral
	2,46 α-rombohedral
	2,99 sıvı fazda
	2,3 katı fazda
Kristal Yapısı	Amorf, β-rombohedral, α-rombohedral, tetragonal, hegzagonal
Elektriksel Direnç (27°C)(cm)(Ωcm)	$7,5 \cdot 10^2$ amorf
	$7,10^5$ β-rombohedral, tek kristal
	10^6 - 10^7 α-rombohedral, çok kristal
Isı Kapasitesi, C_p(JK⁻¹mol⁻¹)	12,054 amorf yapıda ve 27°C sıcaklıkta
	11,166 β-rombohedral, 27°C sıcaklıkta
	33,955 katı fazda
	39,063 sıvı fazda
Entropi, S(298)(JK⁻¹mol⁻¹)	6,548 amorf yapıda
	5,875 β-rombohedral yapıda
Dönüşüm Entalpisi, ΔH_m(kJ/mol)	50,2
Süblimleşme Entalpisi, ΔH_s(kJ/mol)	572,7

Bor elementinin kimyasal özellikleri kristal yapısına ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla ve bazı durumlarda da şiddetli olarak tepkimelere girerken kristal bor kolay tepkimeye girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile tepkimeye girerek borik asit ve diğer yan ürünleri oluşturur. Bor mineralinin asitlerle reaksiyonu, derişime ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak da borik asit oluşur (Cantaş 2007).

Çizelge 2.2 Borun kimyasal özellikleri

İyonlaşma enerjisi (kJ/mol)	$B \longrightarrow B^+$	798(8,27 eV)
	$B^+ \longrightarrow B^{+2}$	2426(25,15 eV)
	$B^{+2} \longrightarrow B^{+3}$	3658(37,92 eV)
Standart elektrot potansiyeli	-0,73 V	
	32(0,332 eV)	
Elektronegatiflik	2,04 (Pauling)	
	2,01 (Mulliken)	
İyon çapı(nm)	0,25	
Atom çapı	0,80-0,95	
Oluşum entalpisi(kJ/mol)	BF ₃	-1136
	BCl ₃	-402
	BBr ₃	-239
	B ₂ O ₃	-1269
	BN	-256

2.3 Bor Mineralleri ve Ürünleri

Bor elementi, doğada değişik oranlarda B₂O₃ ile 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunurlar ve bu elementlere göre sınıflandırılırlar. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları: Tinkal, Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Pandemit, Szaybelit, Hidroborasit ve Kernit'tir. Bor madenleri topraktan çıkarıldıktan sonra, yıkanıp ve kırılıp kullanıma hazır duruma getirilmektedir (Anonim 2013).

Çizelge 2.3 Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler

MİNERAL	FORMÜLÜ	%B ₂ O ₃	BULUNDUĞU ÜLKELER
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	36, 5	Türkiye(Kırka,Emet,Bigadiç)-ABD-Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	51, 0	Türkiye(Kırka)-ABD-Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 5H ₂ O	50, 8	Türkiye(Emet,Bigadiç, Küçükler)-ABD-Meksika
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8H ₂ O	43, 0	Türkiye(Bigadiç, Kırka, Emet)-Arjantin
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5H ₂ O	49, 6	Türkiye(Kestelek,Emet)-ABD
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41, 4	Kazakistan-Çin
Pandemit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ . 7H ₂ O	49, 8	Türkiye(Sultançayır, Bigadiç)

Çizelge 2.3 Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler(devam)

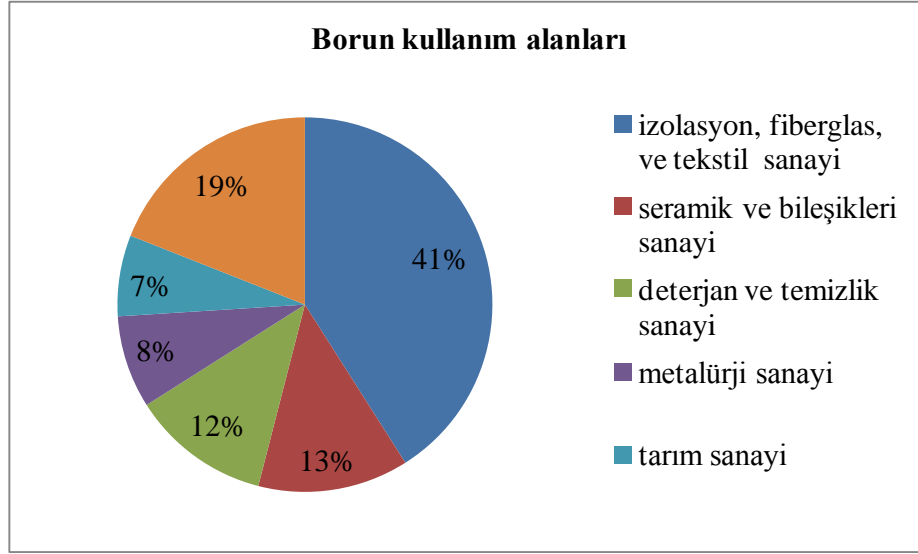
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62.2	Almanya
Hid. Borasit	$CaMgBO_{11}.6H_2O$	50.5	Türkiye(Emet)
Datolit	$Ca_2B_4Si_2O_{12}. 2H_2O$	26, 7	Kazakistan-Rusya
Sasolit	H_3BO_3	56, 3	İtalya
Göl Suları	Erimiş Tuzlar		ABD-Şili-Bolivya

Çizelge 2.4 Ülkemizde işletilen bor mineralleri

MİNERAL	BULUNDUĞU YER
Tinkal	Kırka /Eskişehir
Kolemanit	Emet/Kütahya, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa
Üleksit	Bigadiç/Balıkesir

2.4 Borun Kullanım Alanları

Günümüzde bor bileşikleri, günlük yaşantının ve sanayinin çeşitli sahalarına girmiş olup, tüketim alanları ve kapasitesi gün geçtikçe artmaktadır. Bor cevherlerinin ve bor türlerinin günümüzde yaygın bir kullanımı vardır. Kimya sektöründe en çok kullanılan ara kimyasal maddelerden sayılmaktadır. Günümüzde 400'den fazla üründe vazgeçilmez bir element olarak kullanılmaktadır ve günlük hayatımızın hemen her yerinde borun kullanıldığını görmek mümkündür. Dünyada yıllık bor tüketiminin kullanıldığı alanlar yüzde olarak şöyledir. %41 izolasyon, fiberglas, ve tekstil sanayinde, %13 seramik ve bileşikleri sanayinde, %12 deterjan ve temizlik sanayinde, %8 metalürji sanayinde, %7 tarım sanayinde ve %19'da diğer sahalarda kullanılmaktadır (Anonymous 2000).



Şekil 2.2 Bor bileşiklerinin kullanım alanları (<http://www.etimaden.gov.tr>)

Borun endüstriyel uygulama ve kullanım alanlarını aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz.

- ✓ Cam Sanayi; özel cam ürünlerinde, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır.
- ✓ Seramik Sanayi; borik asit seramik sanayinde, seramiği çizilmeye karşı korumaktadır.
- ✓ Temizlik ve Beyazlatma Sanayi; mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle kullanılmaktadır.
- ✓ Tarım Sanayinde; bor minerali birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bitkilerdeki bor eksikliğini gidermek için susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır.
- ✓ Metalürji Sanayi; cüruf yapıcı ve metallerde alaşım elmanı olarak kullanılmaktadır.
- ✓ Nükleer Sanayi; atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörlerin alarm ile kapatılmasında bor (B_{10}) kullanılmaktadır.
- ✓ Yanmayı Geciktirici Maddeler Sanayi; borik asit ve boradar selülozik maddelere ve ateşe karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranda kullanılmaktadır.

- ✓ Diğer Kullanım Sanayi; ahşap, malzeme korunumu için sodyum oktoborat kullanılmaktadır. Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifiriz karışımına katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır (Topal 2001).

2.4.1 Cam endüstrisi

Bütün dünyada bor kullanımının %42'si cam endüstrisindedir. Bor oksit; borosilikat camlar, tekstil cam elyafı ve yalıtım cam elyafının önemli bir bileşimidir. Bu üç ürün cam endüstrisinde bor bileşiklerinin ana tüketim yeridir. Düz cam ve konteynir cam gibi birçok üründe az miktarda bor bileşikleri bulunabilir. Bor oksit, susuz boraks, borik asit gibi bor bileşikleri halinde veya boraks ya da kolemanit gibi mineraller şeklinde cama katılır.

Bor oksit, çok kuvvetli bir fluktur, cam yapıcıdır. Diğer bir ifade ile devitrifikasyonu önler. Genleşmeyi düşürdüğünden ısıl şoklara dayanımı artırır (Smith ve McBroom 1992, Roskill 1999).

2.4.2 Deterjan endüstrisi

Ağartıcı özelliği olan sodyum perborat; boraks ve hidrojen peroksidin birlikte reaksiyonu sonucu elde edilen beyaz, katı, kararlı bir bor bileşimidir. Sodyum perborat tetrahidrat % 10,5 aktif oksijen içerir. Tetrahidratın dehidrasyonu ile üretilen sodyum perborat monohidrat %15,5 aktif oksijen içerir. Klasik toz deterjanlarda %10-25 sodyum perborat tetrahidrat bulunur. Sodyum perborat monohidrat şeklinde % 10-20 kompakt formülasyonunda yer alır (Roskill 1999).

2.4.3 Alev geciktiriciler

Polietilenik polimerler, ev eşyaları, taşıma, elektrik mühendisliği gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu polimerler kimyasal bileşimi nedeniyle kolayca alevlenebilmektedir. Bu yüzden alev geciktiriciler söz konusu polimerler için önemli bir gereklilik haline gelmiştir. Bir çok alev geciktirici madde vardır. Günümüzde bu amaçla halojen bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır; ancak korozif olması, yanma ürünlerinin ve dumanının zehirli olması dikkatleri bu alana çekmiştir. Bu endüstrideki sektörler, halojen içermeyen çinko borat, alüminyum hidroksit veya magnezyum hidroksit gibi alev geciktiriciler ile ilgilenmektedirler. Çinko boratlar, alüminyum hidroksit ve magnezyum hidroksit dolgulu PVA ile birlikte çalışan alev geciktiricilerdir (Bourbigot vd. 1999).

Boratlar, yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı, cam elyafı halinde tekstil üretiminde kullanılır. Alev geciktiriciler, malzemelerin alev alabilme seviyesini azaltmak için kullanılmaktadır. Alev geciktiriciler, tutuşmayı ve alevin yayılmasını önlerler. Çinko borat, borik asit ile çinko oksidin reaksiyonu sonucu üretilen bir bor bileşiğidir. Çinko boratın, alümina hidratlar ile birlikte alev geciktirici olarak kullanımı artmaktadır. Çünkü bu iki malzeme üretim sırasında yanarak kömür halinde halojen vermez ve yanma durumunda az bir duman ve toksik içerir. Boratlar, değişik malzemelerde alev geciktirici olarak kullanılır. Boratlar eriyerek malzemenin üzerini kaplar ve oksijenle alevin temasını keserek alev almayı önler (Gürü vd. 2008).

Çinko boratlar, plastiklerde kullanılır. Çinko boratlar, borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat gibi çözünen boratlar selülozik malzemelerde işlenerek kullanılır. Çinko boratın en yaygını $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ 'dur (Gürü vd. 2006).

Son elli yılda kaplamalar ve polimerlerde alev geciktirici olarak kullanılan hidrat boratlar geliştirilmiştir. Çinko boratların, dünyada yılda birkaç bin ton civarında yaygın bir tüketimi vardır. Çinko boratların en yaygın kullanım yeri vinil plastiklerdir. Vinil plastiklerde çinko boratlar tek başlarına kullanılmakta veya plastiğe antimon oksit gibi

diğer alev geciktiricilerle birlikte eklenmektedir (Smith ve McBroom 1992, Acarkan 2002).

2.4.4 Tarım

Bor oksit düşük konsantrasyonlarda gübrelere mikro besin olarak ve yüksek konsantrasyonlarda bitki öldürücü olarak iki zıt yerde kullanılmaktadır. Dökme gübrelere bor, bakır, demir, mangan, molibden ve çinko bazen kobalt elementleri mikro besin olarak eklenir. Bor, granüller halinde dökme gübrenin harman bileşimine ve püskürtme işleminden önce sıvı gübreye eklenir.

Boraks, testere ile kesilmiş keresteyi böceklerin saldırmasından korumak için kullanılır. Bor bileşikleri özellikle kınkanatlı böcekler için zehirlidir. Bu böcekler keresteyi bozarlar. Borik asit ve boraks pentahidrat veya benzer formülasyon, bor içeren bileşimlerdir (Smith ve McBroom 1992, Roskill 1999).

2.4.5 Metalurji

Bor normalde ferrobör yapısında çeliklere uygulanmaktadır. Karbotermik yöntemi ile ferrobör üretimi, bor oksitin yüksek sıcaklıkta karbon ile redüksiyonu sağlanarak yapılır. Alüminotermik yöntemi ile ferrobör üretiminde, borat konsantresi, alümina ve hematit fırında eritilir ve ferrobör alaşımı elde edilir. Alümina ile indirgenmiş bor, demir ile reaksiyona girer ve % 0,25 -24 B, yaklaşık % 0,5 Al ve % 2,5 Si içeren bir alaşım oluşur (Rhodes 1958, Acarkan 2002).

Bor karbür aşındırıcı zımpara taneleri veya tozu olarak kullanılır. Ticari zımpara taneleri 1 – 1000 R_m boyutlarındadır. Bor karbür tozları çelik ve diğer demir malzemelerin yüzeyini sertleştirmek için kullanılır. Bu işlem borun metal yüzeyine difüzyonu ile olmaktadır. Böylece ferrobör tabaka kalınlığı oluşur. Bu tabaka sert olması dolayısı ile aşınmaya dayanıklı bir Fe₂B tabakasıdır. Ticari EKabor tozu bu amaçla kullanılmaktadır. EKabor %90 SiC, %5 B₄C ve %5NaBF₄ içermektedir (Ulrich 1985).

2.4.6 Araçlarda yakıt

Gelecekte bor bileşiklerinin araçlarda yakıt olarak kullanımı söz konusu olabilir. Bor bileşiklerinin yakıt olarak kullanımında ekonomik ve teknik problemleri çözmeye yönelik araştırmalar devam etmektedir. Bor bileşiklerinin araçlarda yakıt yerine kullanımı yöntemlerinden ikisi şunlardır:

- bor çözeltilisinden üretilen hidrojen gazının motorda yakılması, veya yakıt hücresi ile elektrığe çevrilerek elektrik motorlarının çalıştırılması
- bor bobini ve oksijen karışımının motorda yakılması.

Çizelge 2.5 Dünya bor tüketiminin sektörel dağılımı

Kullanım Alanı	Dağılım	
	Miktar(Bin ton B ₂ O ₃)	%Pay
Yalıtım Tipi Cam Elyafı	440	24,4
Tekstil Tipi Cam Elyafı	370	20,6
Borosilikat Camlar	165	9,2
Emaye-Sır	350	19,4
Tarım	120	6,7
Deterjan	95	5,3
Diğer Alanlar	260	14,4
Toplam	1800	100

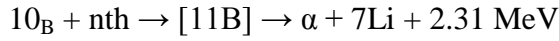
Çizelge 2.6 Bazı özel bor kimyasalları için kullanım alanları

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf Bor	Askeri Piroteknik
Kristalin Bor	Nükleer Silahlar ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza
Bor Flamentleri	Havacılık için Kompozitler, Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halidleri(tuzları)	İlaç Sanayii, Katalistler, Elektronik Parçalar, Bor Flamentleri ve Fiber Optikler
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil "Finishing" Bileşikleri, Deterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübreler

2.4.7 Sağlıkta kullanım

2.4.7.1 Bor nötron yakalama terapisi

Bor nötron yakalama terapisi (BNCT), yıllardır bir çok kanser türü için ideal bir tedavi olma potansiyeline sahip, radyoterapinin yenilikçi bir biçimi olarak savunulmaktadır. Bununla birlikte bu terapi yolunun tıbbi topluluklar tarafından kabul edilmesi zaman almıştır. Hala tıbbi araştırmalarda çok az etkisi olan, bu nedenle teknik çözümler ve yenilikçi ilaçlara bağlı olarak sadece küçük bir gruba hitap eden bir deneysel tedavi olarak görülmektedir (Moss 2014). Bor nötron terapisi radyoaktif olmayan yaklaşık %20'si elementel bor olan B₁₀ izotopunun yüksek enerjili lityum ve alfa vermek üzere nükleer yakalama ve fizyon reaksiyonlarına dayanmaktadır. Reaksiyon aşağıdaki gibi yürümektedir (Barth vd. 2005):



2.5 Bor Uç Ürünleri Teknolojisi

Ham ve rafine ürünler dışında genellikle yüksek teknoloji gerektiren metotlar ile rafine bor ürünleri kullanılarak dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan 175 civarında bor sektöründe nihai ürün olarak da sınıflandırılan “Özel Bor Bileşikleri” mevcuttur. Bu özel bor bileşiklerin her biri farklı sektörlerde belirli amaçlar için kullanılmaktadır. Bor, bor alaşımları, bor tuzları ve organometalik bor kompleksleri ya kendi başlarına ileri teknoloji malzemesidirler ya da başka maddelere katılarak onlara ileri teknoloji malzemesi özelliği kazandırır. Bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanlarını; Susuz Borik Asit (Bor Oksit), Sodyum Bor Hidrür, Potasyum Bor Hidrür, Boranlar, Metal Borürler, Disodyum Oktaborat Tetrahidrat, Bor Triklorür, Çinko Borat, Metalik (Elementel) Bor, Ferrobor, Bor Karbür, Bor Nitrür ve Bor Fiberleri olarak sıralayabiliriz (Cantaş 2007).

2.5.1 Yükseltgenmiş bor uç ürünleri

2.5.1.1 Susuz borik asit (Bor oksit)

Bor bileşikleri içinde bor yüzdesi en fazla olan bileşik bor oksit'tir. Borik asitin iki aşamada dehidrasyonu yöntemiyle, önce borik asit suyunu kaybederek metaborik asit'e dönüşmesi, daha sonra metaborik asitin dehidratasyona uğrayarak bor oksidi oluşturmasıyla üretilmektedir. Susuz borik asit olarak da bilinen bor oksit, en derişik bor kaynağı olarak, bir çok özel bor kimyasallarının üretiminde ağırlık olarak % 56,28 B₂O₃ içeren H₃BO₃ (borik asit) yerine proses sırasında ürünün kalitesini etkileyen su buharı çıkmaması nedeniyle kullanılmaktadır (Karaçay 2008). Bor oksit özellikle seramik ve cam endüstrisi için oldukça önemli bir bileşendir. Bor oksit düşük ısıl genişleme ve yüksek kırılma indeksi avantajına sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı da cam ve seramik bileşiminde yaygın bir şekilde kullanıma sahiptirler. Örneğin seramik sistemine katkı yapılmış olan bor oksit seramiğin iletkenliğini ve yapısal kararlılığını artırıcı rol oynamaktadır (Moon vd. 2004).

2.5.1.2 Çinko borat

En yaygın olarak kullanılan çinko borat bileşiğinin ticari adı Firebrake ZB olup 2ZnO.3B₂O₃.3,5H₂O şeklinde formülize edilmektedir. Ana üretici US Borax'tır. Bununla birlikte birçok farklı kimyasal formüle sahip farklı ticari isimlerle bilinen 4ZnO.B₂O₃.H₂O, 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O, ZnO.B₂O₃.2H₂O(ZB112), ZnO.3B₂O₃.7H₂O, Zn(B₂O₃(OH)₅).H₂O(ZB 237), 2ZnO.3B₂O₃.9H₂O),. Zn(BO₂)₂(ZB 325) vb. çinko boratlar mevcuttur (Anonim 2013). Bunlardan sadece 4ZnO.B₂O₃.H₂O ve 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O yüksek dehidratasyon sıcaklıklarından dolayı, yüksek sıcaklık gereken polimer proseslerinde kullanılmaktadır. ZnO.3B₂O₃.7H₂O ise suyunu 200°C'de kaybetmektedir ve düşük sıcaklık gereken proseslerde yağlama katkısı veya alev geciktirici olarak kullanılır (Gönen vd. 2009). Alev geciktirici olarak pazarının Avrupa'da %2/yıl, Kuzey Amerika'da ise %4/yıl büyüyeceği tahmin edilmektedir. En büyük üreticilerden birisi olan US Borax bu alanda %15/yıl'lık bir büyüme hedeflemiştir. Çinko boratın alev geciktirici malzeme olarak en fazla kullanılan alüminyum trihidrat ile birlikte

kullanımının yaygınlaşarak artması, alümina trihidrat, magnezyum hidroksit, kalay oksit ve melaminlerde performans geliştirici olarak kullanılması çinko boratın gelecek yıllarda tüketiminin artmasını teşvik eden faktörlerdendir (Anonim 2013). Çinko borat alev geciktirici özelliğinin yanı sıra duman engelleyici olarak da kullanılmakta ve halojen içeren veya içermeyen polimerler için karşıt bir ajan konumunda bulunmaktadır. Çinko boratlar aynı zamanda polivinil klorür (PVC) için ısı stabilizatörü olarak kullanılmaktadır. Çinko borat ve çinko fosfatın karışım ürünü PVC'nin dehidroklorinasyonunun geciktirilmesi için sinerjistik bir etkiye sahiptir. Çinko borat üretimi için yapılmış birçok çalışma mevcuttur. Bunlardan biri çinko oksit ve borik asitin reolojik faz reaksiyonudur. Bu teknikte çok az miktarda su reaksiyonda kullanılır ve sistemde tekrar işlenilecek su üretimi meydana gelmez. Bir diğer yöntem ise boraks dekahidrat ve çinko sülfat hekzahidratın hidrotermal reaksiyonu ile üretimdir (Gönen vd. 2009).

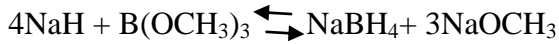
2.5.2 İndirgenmiş bor uç ürünleri

2.5.2.1 Bor triklorür

Bor triklorür bor hidrürlerin sentezinde, bor nitrür ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde, ekstra-saf elementel borun üretiminde, bor fiberlerinin üretiminde, katyon polimerizasyonunda katalizör olarak, alüminyum, magnezyum, çinko ve bakır ergitilmesi esnasında istenmeyen nitrür, karbür ve oksitlerin uzaklaştırılmasında, daha düşük bor içeriğine sahip bor klorürlerin üretilmesinde, elektronik ve mikroelektronik endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır (Karaçay 2008). Bor triklorür element halindeki bor üretimi için bir başlangıç malzemesidir. Alüminyum, demir, çinko, tungsten ve alaşımlar için lehim olarak kullanılmıştır. Alüminyum döküm bor triklorür buharları ile eriyik halde muamele edilmesiyle geliştirilebilir. Elektrik rezistansları imalatında, bir üniforma ve kalıcı yapışkan karbon film BCl_3 kullanarak bir seramik taban üzerine konabilir. BTU değerini yükseltmek için bir bor kaynağı olarak, yüksek enerjili yakıt ve roket iticiler alanında kullanılmaktadır. BCl_3 aynı zamanda yarı iletken üretiminde plazma aşındırıcı olarak kullanılır. BCl_3 ayrıca organik bileşiklerin sentezinde kullanılan önemli bir reaktiftir (Martin 1944).

2.5.2.2 Metal bor hidrürler

Lityum bor hidrür (LiBH₄), sodyum bor hidrür (NaBH₄) ve amonyak boran (NH₃BH₃) gibi bor bazlı bileşikler hidrojen depolama malzemeleri için yüksek hidrojen kapasiteleri ile oldukça önem taşıyan bileşiklerdir (Umegaki vd. 2009). Sodyum bor hidrürün hidrojen depolamada kullanımı son derece etkilidir. NaBH₄ kimyasal reaksiyonlarda kullanılan indirgeyici bir madde olmakla birlikte, aynı zamanda yakıt hücre teknolojilerinde kullanılacak en iyi adaydır ve taşıma araçları için hidrojen depolamanın en güvenli şeklidir. Bununla birlikte tükenmekte olan enerji kaynakları önümüzdeki yıllarda yeni ve ucuz enerji kaynaklarının ihtiyacını doğuracaktır (Çakanyıldırım ve Gürü 2010). Daha fazla hidrojen üretim oranları gereken durumlarda, metal bor hidrürler uzun bir süre hidrojen tutmak için çok etkili ve güvenli depolama ortamlarıdır. Fakat çevresel geri dönüşüm, prosesin üretim maliyetini azaltmak ve yeni yaklaşımlar için beklemek gibi bazı teknik problemler sodyum bor hidrürün pazarlanmasında ve uygulanmasında limitleyici rol almaktadır. Sodyum bor hidrür sentezi için birçok yöntem vardır ve her geçen gün yenileri keşfedilmektedir. Son 60 yıl içinde yaklaşık 1000 metot sodyum bor hidrür sentezi için önerilmiştir. Ancak ilk olarak Schlesinger ve arkadaşları tarafından aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenmiştir:



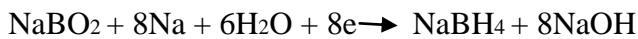
Schlesinger işleminden farklı olarak, mekanokimyasal reaksiyonlar, yüksek hızlarda diğer bir deyişle, yüksek kinetik enerjide parçacıkların çarpışmalarına neden olur. Bu durum da nano ölçekli malzeme çalışmak için son derece yararlıdır fakat iyi bir verim elde etmek için bazı kimyasal değişikliklerin yapılması gereklidir (Bilen vd. 2013). Üretim maliyetini düşürebilmek amacıyla Bayer AG firması tarafından alternatif bir sodyum bor hidrür üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, susuz boraks (Na₂B₄O₇), kuvars (SiO₂) ve metalik sodyum (Na) hidrojen atmosferinde reaksiyona sokulmaktadır.



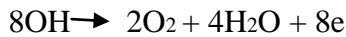
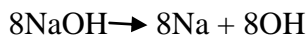
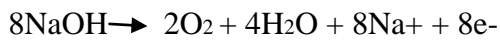
Susuz boraks ve silis döner bir ergitme fırınına beslenerek sodyum borosilikat camı elde edilmektedir. Soğutulan borosilikat camı merdaneli değirmende çok ince öğütülmekte ve yaklaşık 3 atm hidrojen basıncına sahip bir kapta 450-500°C arasındaki sıcaklıkta sodyum ile reaksiyona sokulmaktadır. Elde edilen ürün karıştırmalı bir kapta sulu amonyak çözeltisi ile reaksiyona girerek sodyum bor hidrür çözeltiye alınmaktadır. Çözelti bir kutucuya beslenerek amonyak buharlaştırılmakta, geriye kalan sodyum bor hidrür ise katı ürün olarak elde edilmektedir.

Sodyum bor hidrür üretim maliyeti içinde en büyük paya sahip metallik sodyum kullanımından kaçınma düşüncesi, sodyum bor hidrür'ün elektroliz yöntemi ile üretimini gündeme getirmiştir. Bu yöntemde, alkali bor hidrür içeren bir çözeltinin üretimi amaçlanmakta ve bu amaçla katot ve anot bölümlerinin katyon seçimli membran ile ayrıldığı bir elektroliz hücresinden faydalanılmaktadır. Borat iyonları içeren çözelti katot bölümünde, alkali metal katyonlarını içeren çözelti ise anot kısmında yer almaktadır. Katyonlar, membrandan geçerek borat anyonlarının bor hidrür iyonlarına indirgendiği katot bölümüne doğru ilerlemektedirler. Prosesin ana hedefi, katot bölümünde alkali koşulları sürekliliğini sağlayarak, alkali metal bor hidrür ürününü stabilize etmek ve alkali metal bor hidrürün hidrolize uğrayarak alkali metal borat ve hidrojen formuna dönüşmesini minimuma indirmektir (Telli 2008).

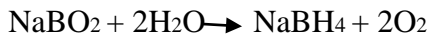
Katot reaksiyonu :



Anot reaksiyonu



Toplam reaksiyon :



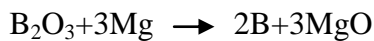
Bor hidrürler arasında lityum bor hidrürün hidrojen içeriği ağırlıkça %18'e ulaşmıştır. Lityum bor hidrür etil lityumun diboran ile reaksiyonundan veya lityum ve bor elementlerinin 823-973 K, 3-15 MPa hidrojen atmosferinde direk reaksiyonundan

sentezlenebilmektedir. Lityum bor hidrür oda sıcaklığında hidroskobik kristal bir malzeme olup, $0,66 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahiptir. Kovalent metal hidroborat içindeki hidroborat grubundaki hidrojen atomları diborandaki bağlanmaya benzer olarak köprü ile metal atomuna bağlanır. Bu bağlanma özelliğinden dolayı kimyasal hidrürler saf lityum bor hidrürün dehidrejenasyonu için gerekli bir sıcaklık olan 673 K 'de kararlı yapıdadırlar. Bor hidrürlerden hidrojen elde etmenin bir yolu su ile reaksiyon yani hidroliz olayıdır. LiBH_4 ile NaBH_4 karşılaştırıldığında sodyum bor hidrür hidrojen üretmek için daha güvenli ve düşük maliyetli pratik bir yol sağlar, çünkü sodyum bor hidrür lityum bor hidrüre göre daha yaygın olarak incelenmiştir (Umegaki vd. 2009).

2.5.2.3 Metalik (elementel) bor

Elementel bor ile ilgili bilimsel çalışmalar 200 yıl gibi uzun bir zamandan beri yapılmaktadır. Bu zamana kadar elementel bor ve bor bileşiklerinin birçok ilginç özellikleri araştırılmış olsa da bor periyodik tabloda tartışılabilir bir element olarak kendini göstermektedir. Borun sertlik, süperiletkenlik, nötron tutma ve termoelektrik gibi bazı fiziksel özellikleri malzeme alanı ve uygulamaları için kullanılmasında etkin olmuştur. Bor 4 orbitalinde 3 valans elektrona sahiptir ve çoğu bileşiği iyonik veya metalik bağlara göre daha karmaşık ve çok merkezli bağlara sahiptir. Elementel borun farklı kristalleşme formları ikosahedral veya diğer birimlerin farklı bağlanmalarından kaynaklanmaktadır. Elementel borun en basit katı fazı rombohedral yapıdaki B_{12} fazıdır ve bu fazı ile ilgili yapısal, mekanik ve diğer özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak çalışılmaktadır. Fakat ortorombik (B_{28}), tetragonal (B_{48}), (B_{50}) gibi fazları henüz tam olarak anlayamamıştır (Aydın ve Şimşek 2011).

Metalik bor üretimi, klasik olarak Bor Oksitini Magnezyum ile: Magnezotermik redüksiyonu yöntemiyle elde edilmektedir.



Elde edilen bor amorf yapıda % 85-95'lik ara ürün olup, öğütme ve HCl , HF ile yıkama

kademelerinden geçirilerek saflaştırılmaktadır. Metalik bor üretimi için kullanılan diğer bir yöntemde, bor halojenürleri ve boranlar ($B_2H_6..B_{10}H_{14}$) kızgın volfram ipliği üzerinde termal parçalanarak; $T < 800^\circ C$ 'de saf amorf bor, $T = 800-1500^\circ C$ 'de saf kristal bor elde edilmektedir. Ürün, H_2 atmosferinde $1800-2200^\circ C$ 'ye ısıtılarak sinterleme yoluyla çok saf kristal bor haline getirilebilmektedir (Anonim 2013).

2.5.2.4 Bor nitrür

Yoğunluğu $2,27 \text{ g/cm}^3$, ergime sıcaklığı $3000^\circ C$, beyaz renkte bir bileşik olan Bor Nitrür'ün kullanım alanı; yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme, iyi termal şok direnci, yüksek elektrik direnci, mikrodalga geçirgenliği, talaşlı imalata uygun, büyük ölçüde kimyasal olarak inert, yüksek yüzey gerilimi gibi bazı özellikleri nedeniyle oldukça geniştir (Anonim 2013). Kübik bor nitrür (CBN), bazı uygulamalar için benzer veya daha üstün özelliklere sahip olup yapısal olarak elmasa benzemektedir. CBN filmlerin düşük basınçlı sentezi ile ilgili çalışmalar yaklaşık olarak 1980'li yıllarda başlamıştır. Şimdiye kadar çeşitli alt-tabakalar üzerinde film CBN oluşturmak için iyon-fiziksel buhar çöktürme ve kimyasal buhar çöktürme gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Zhang vd. 2014). Hekzagonal BN yaygın olarak kullanılan bir polimorfudur. Yüksek ve düşük sıcaklıklarda iyi bir yağlama maddesidir. Grafitin elektrik iletkenliği veya kimyasal reaktivitesinin (alternatif yağ) problem teşkil edebileceği durumlarda h-BN' nin yağlayıcı özelliği oldukça yararlıdır. h-BN' nin grafitte göre avantajı yağlama tabakaları arasında su veya gaz moleküllerine ihtiyaç olmamasıdır. Bu nedenle, h-BN yağlama maddeleri uzay uygulamalarında yani daha vakumlu ortamda kullanılabilir. h-BN yağlama özellikleri kozmetik, boya, diş, çimento gibi alanlarda kullanılır. Kübik yapıdaki bor nitrür ise aşındırıcı olarak kullanılır. Elmas aşındırıcıları alüminyum alaşımları, seramik ve taş için tercih edilirken polikristal kübik bor nitrürler çeliğin işlenmesinde kullanılırlar. Yüksek sıcaklıklarda oksijen ile temas ederek bor oksit için pasifleştirme tabakası halini alır (Greim ve Schwetz 2005). Amorf bor nitrür tabakaları ise yarı iletken cihazlarda kullanılır. Bu tabakalar trikloroborazinin sezyum ile kimyasal bozunması ile oluşturulabilir (Schmolla 1985).

2.5.2.5 Bor karbür

Bor karbür, SiC, Si₃N₄, elmas, alümina gibi önemli sert ametal grubunda özel bir yere sahip, oksit olmayan bir seramik malzemedir. Kimyasallara karşı yüksek kararlılığı, iyi mukavemet özellikleri, nötron emme kabiliyeti, düşük yoğunluğu gibi birçok üstün özelliğiyle zırh uygulamaları, nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu, kesici ve delici uçlar, aşındırıcılar gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrür (cBN)'den sonra en sert üçüncü malzemedir (Alp vd. 2013). Ayrıca, mükemmel aşınma ve kimyasal direnç, yüksek bir erime noktasına (2350°C) sahip olması, düşük yoğunluklu (2,52 g/cm³) olması gibi özellikleri hem oda sıcaklığı hem de yüksek ısı gerektiren uygulamalar için son derece uygun olmasına neden olmaktadır. Bu alanlardan bazıları ise hafif seramik zırh, taşlama taşları ve kontrol çubukları gibi aşınmaya dayanıklı parçalar ve nükleer reaktörlerdir (Kılıçarslan vd. 2014). Nano boyuta indirgenmiş malzemeler mikro boyuttaki malzemelere göre üstün özelliklere sahiptir, bu malzemelere bor karbür de dahildir. Nano boyuttaki bor karbür aşınmaya dayanıklı parça yapımında önemli bir potansiyele sahiptir. Nano boyuttaki bor karbürler aynı zamanda bor nötron yakalama terapisi için T hücre yapımında kullanılmaktadır. Bu terapide yüksek enerjili nötronlar nükleer reaktör üzerinden düşmektedir. Bor atomları düşen nötronları absorbe ederek onları kanser hücrelerini yok eden alfa parçacıklarına dönüştürmektedir. Bor karbür nano parçacıkları aynı zamanda biyo sensörlerde de kullanılmaktadır. Nano yapıdaki bor karbürler geleneksel bor karbür ile karşılaştırıldığında daha üstün özellikleri ve daha homojen mikro yapıya sahip oldukları gözükmektedir. Bor karbür bilyalı değirmen, termal plazma ve kimyasal prosesler gibi yöntemlerle üretilmektedir. Yüksek saflıkta bor karbür üretiminde sıcaklık ve basınç önemli rol oynayan parametrelerdir (Singh vd. 2014).

2.6 İndirgenmiş Bor Uç Ürünleri Üretim Yöntemleri

2.6.1 Elementel bor üretim yöntemleri

Elementel bor, sahip olduğu yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemet, yüksek kimyasal direnç, yarı iletken özellik ve mükemmel nükleer özellikleri sayesinde birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır.

Metalürji sektöründen elektronik yapı elemanlarına, nükleer uygulamalardan tarım sektörüne kadar geniş bir yelpazede kullanılan elementel borun, bu alanlarda kullanılabilmesinde safiyeti büyük önem arz etmektedir. Üretimde kullanılan farklı yöntemler, farklı saflıkta ve farklı yapılarda elementel bor oluşmasına neden olmaktadır (Balcı 2010).

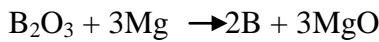
Elementel bor üretim yöntemlerini kullanılan ekipman ve proses farklılığı açısından dört başlık altında incelemek mümkündür:

- Metallerle termal indirgeme
- Erimiş tuz elektrolizi
- Mekanokimyasal sentez
- Gaz fazdan indirgeme ile üretim

2.6.1.1 Metallerle termal indirgeme yöntemi

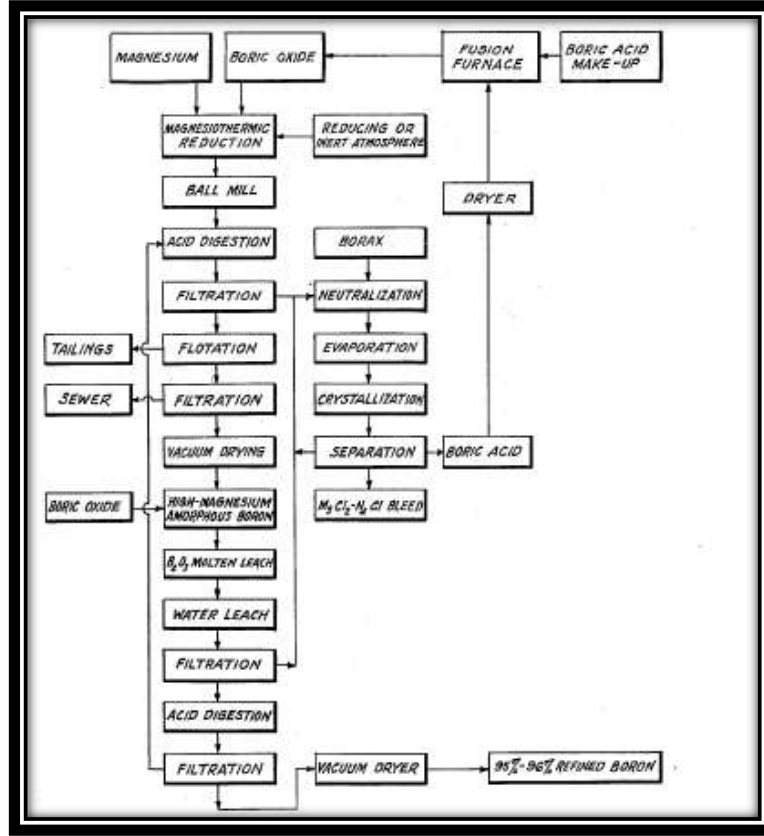
Elementel bor üretiminde kullanılan geleneksel yöntem, metallerle termal indirgeme ile üretim yöntemidir. Bu yöntemin ilk aşamasında, bor içeren bileşikler (B_2O_3 , H_3BO_3 , HBO_2 , $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7$ vb.) indirgeyici bir madde ile yüksek sıcaklık ortamında indirgenerek, yüksek safsızlık içeren elementel bor oluşturulur. Kullanılan reaksiyon sıcaklığı $300-1200^\circ C$ arasındadır. Bu adımdan sonra sıcak asit liçi uygulanarak ürün safsızlıklarından arındırılır. Metallerle termal indirgeme yönteminden elde edilen ürün %85-95 bor içerir ve amorf yapıdadır.

Metallerle termal indirgeme yönteminde en fazla tercih edilen indirgeyici ajan magnezyum olmuş ve bu yöntem “magnezyotermik redüksiyon” olarak anılmıştır. Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı durumda redüksiyon aşağıda görüldüğü gibi yürümektedir. Bu yöntem Moissan prosesi olarak bilinmektedir.



Harold ve arkadaşlarının (1958) yaptığı bir çalışma yüksek saflıkta amorf elementel bor üretimi için magnezotermik prosesin geliştirilmesini içermektedir. Proseste en kritik nokta olarak magnezyum ile borik asitin katılma oranları belirlenmiştir. 3:1 oranında

$B_2O_3:Mg$ kullanılırsa elde edilen bor içeriği %90 olarak bulunurken, bu oran 1,5:1 e düşürüldüğünde ise bor içeriği %87 civarındadır. %90 lık oran bor oksitleri de beraberinde getirirken bu oran oksit içermemektedir. Bu çalışmada daha yüksek saflığa ulaşmak için erimiş bor oksitinin üretilen bor ürünüyle liç edilmesi ile safsızlıkların uzaklaştırılabileceği gözlenmiştir. Elde edilen bor ürünü ise %95 saflıklara kadar çıkmıştır. Magnezyum safsızlıkları iyileştirme ile kolayca giderilebilirken, bor oksitleri erimiş bor oksit içerisinde çözünmemektedir. 3:1 oranında reaktif kullanıldığında elde edilen bor %90'ı geçmeyecektir. Bulunan ürün çeşitli iyileştirme yöntemleriyle maksimum %92 saflığa çıkarılabilmektedir. Fakat 1,5:1 oranı kullanıldığında elde edilen %87 saflıktaki bor ürünü erimiş bor oksit ile ekstrakte edildiğinde ulaşılan saflık %95 veya üstünü bulmaktadır. Oranın düşürülmesiyle beraber elde edilen sonuç kötülediği için optimum oran 1,5:1 şeklinde alınarak üretim gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen ham ürün, içerisinde bulunan magnezyumu gidermek amacıyla hidroklorik asit çözeltisi ile yıkanmıştır, böylelikle magnezyum, magnezyum klorür oluşturarak asit ile beraber yok edilmiştir. Burada harcanan asitin borik asit üretmek için alkali bir boratla nötrale edilmesiyle kurutma ve bozunma işlemlerinden sonra bor oksit oluşabilir, oluşan bor oksit tekrar kullanılarak prosesin verimi ekonomik yönden arttırılabilir.



Şekil 2.3 Elementel bor üretim şeması (Harold vd. 1958)

Şekil 2.3 de proses diyagramı görülmektedir. Diyagrama göre belirli miktarlarda magnezyum ve bor oksit hazırlanarak bir kap içerisine konmuştur. Magnezotermik reaksiyon; argon, helyum, neon, metan, propan ile hazırlanmış inert bir atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon yüksek oranda ekzotermik olup, oluşan kütle hızlıca soğumaya bırakılmıştır. İnert ortam reaksiyon başlangıcından elde edilen kütlenin soğutulmasına kadar sağlanmalıdır. Elde edilen katı toz, öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütmeden elde edilen toz ilk özümseme olarak hidroklorik asit ile ekstrakte edilmiştir. Oluşan ham bor, bor oksit ile karıştırılmıştır ve karışım liçlemeye uygun olacak şekilde yüksek sıcaklığa ısıtılmıştır. Katı süzme yoluyla ayrılarak ikinci asit özümsemesiyle hidroklorik asitle ekstrakte edilmiş ve son olarak bor eldesi için vakumlu ortamda kurumaya bırakılmıştır. Kullanılan orana bağlı olarak elde edilen ürünün içinde %90-%95 oranında elementel bor bulunmaktadır. Aşağıda elde edilen ürünün kimyasal analizi verilmektedir.

İlk aşama;

Bor	%86,75
Suda çözünebilen bor	%0,07
Magnezyum	%11,15
Azot	%0,53
Diğer safsızlıklar	%1,5

2. aşama

Bor	%95,10
Suda çözünebilen bor	%0,03
Magnezyum	%2,24
Azot	%0,50
Diğer safsızlıklar	%2,13

Kroll ve arkadaşları (1959) da yine bu yöntemi kullanarak yaptıkları çalışmada %89,1 oranında elementel bor, % 7,8 oranında magnezyum ve %3,1 oranında belirlenemeyen safsızlık içeren toz üretmişlerdir. Çalışmada kullanılan reaktifler florür, alkali metallerin florürleri veya periyodik cetvelin 3. grubundan bor gibi bileşiklerin hidrürünü içerebilir. Özellikle en etkili sonuçlar flor içeren bor bileşikleri, hidrojen potasyum veya bu bileşiklerin kombine olmasıyla meydana gelmiştir. Tipik reaktif maddeler KF, HF, BF₃, KHF₂ veya KBF₄'tur. Bu bileşiklerin birbirleriyle kombine hali yalnız başına eşit miktarda kullanılmasından daha iyi sonuçlar vermektedir. Tercih edilen reaktif maddeler ise KBF₄ ve KHF₂ dir. BF₃ ve HF bu iki bileşiğin termal bozunmasıyla meydana gelmiştir. Tanımlanan proses için gerekli sıcaklık çok yüksek değildir, 500°C veya daha az olabilir. Ancak prosesin verimi 300°C den 1000°C'ye kadar arttırıldığında artan bir seyir göstermektedir. Reaksiyon sıcaklığında reaktif bileşen katı, sıvı veya gaz fazında olabilir, hatta birden çok fazda da bulunabilir, bu tamamen sıcaklığa ve parçacık

içeriklerine bağlıdır. Tavlama işlemi, elementel bor ile reaksiyona girebilecek oksijen veya diğer gazları elimine edecek bir kapta gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon vakum ortamında gerçekleştirilerek kap gaz fazındaki reaktif bileşenin asiti ile ve genellikle de elementel bor ile reaksiyon vermeyecek bir bileşikle doldurulur. İnert ortam argon gazı ile sağlanabilir.

Çalışmada bulunan sonuç, kullanılan reaktiflerin elde edilen elementel borun saflığını arttırma eğiliminde olduğudur. Bununla beraber kullanılan indirgeyicilerin yaklaşık olarak %5'i safsızlık yaratmaktadır. Tavlama işleminden sonra bahsedilen ajanların bor ile meydana getirdiği yan ürünler uygun bir şekilde giderilmiştir. Örneğin 3 saat boyunca %20'lik hidroklorik asit çözeltisi ile liçleme, yıkama ve kurutma işlemleri uygulanmıştır.

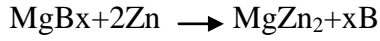
Magnezyum bu proste en belirgin safsızlık olarak kendini göstermektedir ve Moissan prosesine göre maksimum saflığı elde etmek için kullanılması gereken bor oksit ve magnezyum ağırlık oranı 3 e eşittir. Ancak magnezyum dışında bulunan safsızlıklar 3'ten daha az bir ağırlık oranı kullanılarak giderilebilir. Klasik çözündürme işleminden sonra elde edilen elementel bor Moissan prosesine göre elde edilenden daha fazla safsızlık içerebilir.

Tilekar ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, borun oksidatif tavlama ve borun çinko ile tavlama gibi iki yöntemle yüksek saflıkta elementel bor tozu elde etmişlerdir. Deneysel çalışmalar çinko ile uygulanan yöntem sonucunda % 93'e varan saflıkta bor üretilirken, diğer yöntemde %92 ye çıkılabildiğini göstermektedir.

Tozlar hazırlanırken iki farklı bor tozu(Gr I, GrII) grubundan yola çıkılmıştır. Saflığı geliştirmek için şu yollara başvurulmuştur:

- İnert ortamda borun çinko ile tavlama
- Borun oksidatif tavlama
- Borun alkali metal floroboratlarla iyileştirilmesi
- Borun erimiş bor oksit ile ekstraksiyonu

İlk yolda meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir:

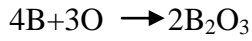


$$x = 2, 4, 6, 12$$

Bu reaksiyon yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir ve tavlama süresince magnezyum poliborürlerden meydana gelen magnezyumun oksitlenmesi bor oksitin oksitlenmesinden daha hızlıdır. Olası reaksiyon;



$$X = 6, 12$$



Bu çalışmanın başlıca amacı her iki yöntemde tavlama süresi, tavlama sıcaklığı gibi proses parametrelerini optimize etmek olmuştur. Çinko ile tavlama metodunda amorf bor tozu ve çinko tozunun homojen karışımı sağlanarak (her birinden 10 g), tablaya yayılmıştır. Tavlama işleminin gerçekleşmesi için örnek inert argon ortamında kül fırınına verilmiştir. Tavlanmış bor daha sonra hidroklorik asit ile yıkanarak safsızlıklarından arındırılmıştır. Daha sonra etanol-metanol karışımı ile yıkanarak, süzme ve kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur. En iyi verim ve saflık için tavlama süresi ve sıcaklık parametrelerinin proses üzerine etkisi incelenmiştir. Oksidatif tavlama ise amorf bor tozu Gr II ve Gr I homojen olarak (10 g) tablaya yayılmıştır ve diğer işlemler çinko ile olana benzer şekilde yapılmıştır.

Amorf bor tozu Gr I in saflığı, yukarıda belirtilen iki yöntemle sağlanabilmektedir. Her iki yöntemde de tavlama süresi ve sıcaklığı bor tozunun saflığında önemli bir rol oynamaktadır. 30 dakika dan daha fazla süre tavlama saflık ve verim üzerinde herhangi bir değişiklik yaratmamıştır. Dolayısıyla optimum süre 30 dakika olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla saflıkta düşüş meydana geldiği görülmüştür. Bunun sebebi olarak da 600°C'de geri reaksiyon meydana gelmesi görülmüştür. Bu sonuçlardan söyleyebiliriz ki yüksek saflıktaki ve verimdeki bor tozu için ideal koşullar 30 dakika ve 600°C'dir. Oksidatif tavlama yöntemi için de bu aynı şekilde belirlenmiştir. Ayrıca tabaka kalınlığının da ürünün saflığını etkileyen bir parametre olduğu kaydedilmiştir. Deneysel çalışmalar ışığında çinko ile tavlama yönteminde

malzemenin yüzey kalınlığı 1,3 mm ile 1,6 mm arasında korunmaktadır. Oksidatif tavlama yönteminde ise 3,8 mm üzerindeki kalınlıklar yüksek saflık derecesini vermektedir.

Çalışma sonucunda çinko ile yapılan tavlama işleminin daha yüksek saflık ve verim derecesine ulaştığı gözlenmiştir. Aynı zamanda geniş ölçekli oksidatif tavlama metodunun daha ucuz ve kolay bir yöntem olduğu aşıkardır. Çinko ile tavlama metodunda çinko borürler toz içerisinde safsızlık oluşturarak bor ürününün saflığını ve verimini olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Bor birçok metalle reaksiyona girdiğinden kullanılacak reaktörün kaplandığı malzeme de büyük önem taşımaktadır. Bu iki metodu büyük ölçekli üretim için karşılaştırırsak oksidatif tavlama yöntemi çinko ile tavlama yöntemine göre daha elverişli konumdadır. Çinko ile tavlama yönteminde inert ortamın yaratılması için argon gazının kullanılması da bu prosesi pahalı hale getirmektedir.

Schumacher ve Baier'in (1961) yaptığı çalışmada, ham bor yüksek sıcaklıkta klorür, bromür gibi halojenlerle saflaştırılmıştır. Yüksek oranda magnezyum içeren bor ürünü, bor oksitin inert bir atmosfer ortamında indirgenmesiyle hazırlanmıştır. Daha sonra elde edilen kütleye mineral bir asitle asit liç işlemi uygulanmıştır. Elde edilen katı süzülüp inert bir ortamda (argon veya helyum gazı ile sağlanan) kurutulmuştur. Kurutma işlemi katıdaki olası hava veya nem oranını azaltmak için belli bir süre daha devam ettirilmiştir. Bütün bu son koşullar altında bor, bir halojen varlığında 700°C'ye ısıtılmıştır ve bu sıcaklıkta 10 dakika kadar tutulmuştur. Çalışmada inert ortam argon gazı ile sağlanabilirken, asitle liçleme adımında hidroklorik asit genellikle tercih edilen mineral asitidir. Eklenen hidroklorik asit yapıda bulunan Mg'nin %30-50 sini magnezyum klorüre çevirerek yapıdaki safsızlığı giderici rol oynar. Liçleme işlemi yaklaşık 100°C'de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Süzme, liçleme ve kurutma işlemlerinden sonra geriye kalan tozun kimyasal analizi aşağıdaki şekildedir:

Net bor %86,7

Suda çözünebilen bor 0

Magnezyum	%12,1
Diğer safsızlıklar	%1,2

Vignolo ve arkadaşları (2012) yapmış oldukları çalışmada, süperiletkenlikte kullanılan magnezyum diborürü sentezlemek amacıyla elementel bor eldesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Yapılan diğer çalışmalardan farklı olarak hammadde olan bor oksiti nano boyutlu hale getirmişlerdir ve bunun sonucunda amorf nano boyutlu elementel bor elde etmişlerdir. Yapılan deneysel yöntemi şu şekilde özetlemişlerdir: Çözme, kriyojenik dondurma ve dondurarak kurutma. Bu aşama, kullanılan bor kaynağının boyutunu nanometrik ölçeğe indirmek için yenilikçi bir adımı temsil etmektedir. Bu işlemde sonra magnezyum ile indirgeme gerçekleşmiş ve daha sonrasında elde edilen ürüne asit liçi uygulamışlardır. Asit liçinden sonra son bir ısıtma işlemi ile bor tozunu elde etmişlerdir. Bu çalışmada geleneksel Moissan prosesine ek olarak üretimde hammaddeyi iyileştirmeyi tercih etmişlerdir. İşlemin ilk adımı, bor oksiti deiyonize su içinde çözündürmek, saflaştırmak ve yüksek saflıkta bir dereceye getirmektir. Bu çözünme suyun kaynama noktasına çok yakın bir sıcaklıkta gerçekleşir, borik asit üretir ve moleküllerin homojen bir dağılımına yol açar. Ön çözme işlemi tamamlandıktan sonra çözelti homojenliğini katı kafes yapısına transfer etmek amacıyla çözelti kriyojenik dondurma işlemine tabii tutulur. Kaynayan çözeltiyi beherden sıvı azot kabına transfer etmek için çözelti hızlı bir şekilde püskürtme tabancası ile kriyojenik sıvının içerisine püskürtülür. Püskürtülen çözelti ve kriyojenik sıvı arasındaki doğrudan temas sıvı solüsyonun ilk homojen bileşimini yansıtan çok ince parçacıkların donmasına neden olur ve katı fazda tane büyümesine veya ayrışmasına izin vermez. Dondurarak kurutma işlemi donma esnasında hapsolmuş suyun ayrılması için uygulanır; bu olay partikül yüzey alanını artırır ve çözücü süblimleşmesini kolaylaştırır. Yapılan çalışmada bor oksite yapılan iyileştirme işleminin yararlı olup olmadığını gözlemlemek amacıyla ön işlem yapılmış bor oksit ile ön işlem yapılmamış bor oksitin SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır ve dondurma-kurutma işlemine tabii tutulan bor oksitin daha amorf ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. İndirgeme işleminde Moissan prosesinden farklı olarak dondurma ve kurutma prosesi ile elde edilen bor oksitin karakteristik yapısını korumak amacı ile yavaş ısıtma hızı yerine hızlı ısıtma hızı denenmiştir. Yapıyı oluşturan magnezyum oksit safsızlıklarından arındırma işlemi

hidroklorik asit çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen borun saflığını arttırmak amacı ile H₂ ortamında 12 saat süre ile akış sağlanarak 700 ve 900°C’de ısıl iyileştirme yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları incelendiğinde çok iyi özellikte amorf nano boyutta bor üretildiği gözlenmiştir.

Bor içeren bileşiğin indirgeyici bir ajan yardımıyla 300-1200°C sıcaklıkları arasında indirgenmesi prensibine dayanan metallere termal indirgeme yönteminde ulaşılan safiyet sınırı en fazla %98’i bulmaktadır. Bu da, bu yöntem ile yüksek safiyette kristal yapıda bor tozlarının üretilmediği anlamına gelmektedir. Dolayısıyla bu proses ile üretilen bor tozlarının yüksek safiyet gerektiren alanlarda (elektronik yapı elemanları, atom reaktörlerindeki kontrol sistemleri vb. uygulamalarında) kullanımı mümkün olamamaktadır. Ancak %95-97 safiyetindeki amorf bor, çeşitli bor ürünlerinin (metal borür, bor nitür, bor karbür vb.) eldesinde başlangıç hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Balcı ve Duman 2010).

2.6.1.2 Erimiş tuz elektrolizi yöntemi

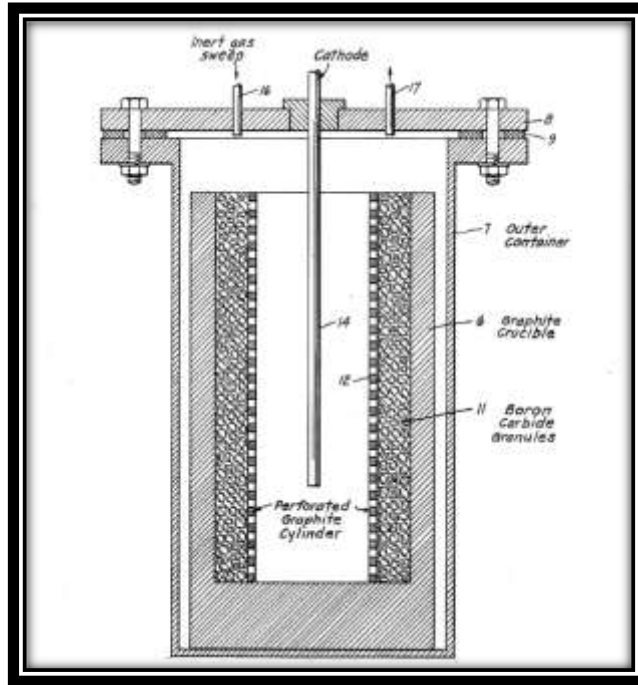
Elektroliz ile indirgeme yöntemi, alkali metal bileşiklerinin çeşitli kombinasyonları (KCl, NaCl) veya alkali metal bor florları (KBF₄, NaBF₄, LiBF₄) ve diğer bor bileşiklerinin (B₂O₃, Na₂B₄O₇ vb.) erimiş tuz banyosunda katot yüzeyinde elektroliz ile bozunmasıyla elementel bor üretimine dayanmaktadır. Bu banyoya uygulanan elektroliz işlemi sonunda, kullanılan metal ya da karbon katot malzemesi üstünde elementel bor toplanır.

Bor içeren bileşiğin alkali metal klorür/florür varlığında 400-1000°C sıcaklıkları arasında erimiş tuz elektrolizi yöntemi ile üretimi prensibine dayanan bu proseste üretilen bor tozlarının safiyeti %99’u bulmaktadır. Ancak bu safiyet sınırına ulaşmak için elektroliz sonrasında uygulanan ayrı bir proses ile (HCl liçi vb.) katot-toz ayırımının gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu yöntemle üretilen bor tozları genel olarak amorf yapıda elde edilmektedir. Elektrolitik proses ince tel prosesinden, özellikle büyük

miktarlarda bor elde etmek söz konusu olduğunda, hissedilir derecede daha ucuz bir prosestir (Balcı ve Duman 2010).

Stern ve McKenna (1959) yaptığı bir çalışmada, erimiş tuz elektrolizi sisteminde bor karbürden elementel bor üretilmiştir. Bor karbür anotta üretilip, alkali klor veya alkali klorürlerin potasyum floroborata karışımından oluşan erimiş tuz banyosu içerisine batırılırsa, bor karbür içerisindeki bor karbondan ayrılarak çözeltilmeye geçmektedir. Proses, potasyum floroborata elektrolitik olarak indirgemek ve klor gazını anoda boşaltmak için 3 volttan daha az bir gerilime ihtiyaç duymaktadır. Proses için düşük sıcaklıklar mümkün olduğundan yüksek akı değerleri prosesin verimini arttırmaktadır. Proses sıcaklığı 375-1000°C arasında olabilmektedir. BF_4 iyonları bor karbürle yükseltgenme-indirgenme reaksiyonuna girerek katotta elementel bor üretimine neden olmaktadır. BF_4 iyonu yeniden oksijenleme ile tekrardan üretilerek bor karbürle etkileşimi sağlanır.

Bu çalışmada şekil 2.4’de gösterildiği üzere elektrolit bir hücre kullanılmıştır.



Şekil 2.4 Elektroliz yöntemiyle elementel bor eldesi (Stern ve McKenna 1959)

Bu hücre grafitten veya karbondan meydana gelen ısıya dayanıklı metal bulunduran pota içermektedir. Grafit pota doğru akım kaynağının pozitif ucuna bağlanarak metal bir kabukla kaplanır ve anodik olması sağlanır. Delikli karbon silindiri bor karbür granüllerine mekanik destek sağlamaktadır. Katot, demir veya hafif tel çubuktan meydana gelebilir. Elektroliz süresince akı ve gerilim sabit kalırken katotta biriken bor miktarı artmaktadır. Elektroliz sonunda akı kaynağı kesilip, katot banyonun dışına alınmış ve argon atmosferinde soğumaya bırakılmıştır. Soğumadan sonra katottan alınan bor erimiş tuz ile kaplanmıştır, bu ürün su ile yıkanarak hidroklorik asit ile konsantre edilmiştir. Daha sonra su ile durularak aseton ile yıkanmış ve vakumlu fırında 35-45°C’de kurumaya bırakılmıştır. Ürün kristalin formdadır ve kimyasal analizi aşağıda görüldüğü gibidir.

Bor	96,3
HNO ₃	0,1
Sodyum	0,62
Demir	0,06
Diğer Safsızlıklar	2,9

Bu proses herhangi bir öğütme işlemi yapılmaksızın mikron mertebesinde tanecik üretimi gerçekleştirmektedir. Elektroliz işleminde, bor karbür içerisindeki bor oranı %20 ye indirildiğinde kalan bor karbür atılarak hücrenin içerisine yenisi konabilmektedir. Fakat büyük ölçekli elektroliz prosesinde kalan madde atılmadan sisteme geri dönüşümü sağlanmalıdır.

Elektroliz sistemindeki kimyasal analiz ve madde denkliği ise aşağıdaki çizelgede görüldüğü gibidir.

Çizelge 2.7 Elektroliz sistemindeki kimyasal analiz

KBF ₄ olarak üretilen toplam bor	10,3 g
Geri kazanılan ve toplam üretilen bor	15,1 g
Elektrolitik tortudaki toplam bor yüzdesi	0,87
Elektrolitik tortudaki bor	6,9 g
Katottan sürüklenen bor miktarı	2,1 g
BF ₃ olarak uçan bor miktarı	1,3 g

Jeffers ve Brown'un (1963) yaptığı çalışma da bor bileşiklerinin elektrolitik üretimine dayanmaktadır. Pentaborat bileşiğini vermek üzere amonyum boratla yer değiştiren veya değiştirmeyen alkali metaldeki bor oksit miktarını arttırmaya yöneliktir. Borat karışımının bor oksite oranı ($X_2O:B_2O_3$) 1:5 şeklindedir. Çalışma prosesi, alkali metal veya yer değiştiren ya da değiştirmeyen amonyum borat gibi başlangıç malzemelerinin sulu çözeltilerinin elektrolizinden meydana gelmektedir. Katyonik membranlarla oluşturulmuş elektroliz hücresi sayesinde alkali metal veya amonyum iyonları çözeltilerden uzaklaştırılır ve $X_2O:B_2O_3$ oranı 1:5 aşılmadan elektroliz durdurulur. Durdurulan anda çözeltinin pH'ı ölçülmelidir, çünkü B_2O_3 varlığı arttıkça çözeltinin pH derecesi artmaktadır. Dolayısıyla çözeltinin pH'ı elektroliz süresince düzenli aralıklarla ölçülmelidir ve istenilen pH değerine ulaşıldığında elektroliz işlemi otomatik olarak durdurulabilir. Örneğin boraks çözeltisinin %10-20'lik kısmı 30-35°C'de sodyum pentaborata dönüştürüldüğünde pH ilk olarak 9,4 tür ve elektroliz durduğunda 6,9 a ulaşmış olur. Proses katyonik iki bölmeli hücrede gerçekleştirilir. Anot bölgesi başlangıç malzemesi olarak boratın sulu çözeltisini içerirken katot bölgesi farklı bir elektrolitin sulu çözeltisini içermektedir. Katotta tercih edilen elektrolit, anottaki borat başlangıç malzemesine bağlı olarak meydana gelen hidroksittir. Ancak karbonat veya bikarbonat gibi elektrolitler de kullanılabilir. Bu proses sodyum diborata kolaylıkla uygulanabilmektedir ve $Na_2O:B_2O_3$ oranı 1:2 şeklinde alınmaktadır. Proses genellikle oda sıcaklığında gerçekleştirilir veya elektrik akımından kaynaklı yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Fakat genel olarak dışarıdan bir ısı kaynağına ihtiyaç duyulmamaktadır. Elektrotlar platin, demir veya karbondan meydana gelebilir. Proses aparatı iki bölmeli hücreden oluşmaktadır ve elektrot malzemesi olarak platin gazlı bezi

seçilmiştir. Boraks çözeltisi (20 g), hücrenin anot bölmesine, %4'lük sulu sodyum hidroksit çözeltisi de katot bölmesine konulmuştur. 1 saat 50 dakika periyotlarla 5 voltluk gerilim uygulanmıştır. Elektrolizin başında uygulanan akım 1,3 amper iken elektroliz sonunda 0,65 amperdir. Her iki bölmedeki çözeltiler sodyum pentaborat dekahidrat (10,8g) ve sodyum hidroksit oluşması amacıyla buharlaştırılmıştır. Bu çalışma elektroliz prosesiyle borat taneciklerini oluştururken kullanılması gereken başlangıç malzemelerinin oranı, uygulanan akım ve gerilim, olması gereken pH değeri gibi parametrelerle elektroliz prosesini iyileştirmeye yönelik yapılmıştır.

Jain ve arkadaşlarının (2008) yapmış olduğu çalışmada elementel bor elektro kazanım yoluyla potasyum floroboratin erimiş potasyum florür ve potasyum klorür içinde çözündürülmesi ile elde edilmiştir. Grafit potaya 1,5-4,5 volt arasında bir gerilim uygulanarak katot yüzeyinde elementel bor elde edilirken anot olarak görev yapan grafit potada klor meydana gelmiştir. Yapıda meydana gelen Cl⁻, F⁻, Fe ve Ni gibi safsızlıkları yok etmek için proses geliştirilmiştir. Elde edilen elementel borun mikrokimyasal bileşimini ve morfolojisini tanımlamak için XPS ve SEM analizlerinden yararlanılmıştır. Bor tozuna yapışan halojenür gruplarını yok etmek amacıyla bir saat kaynar su ile yıkama yapılmıştır. Yıkanan ürün daha sonra 11,3 N HCl çözeltisi ile 300 K'de muamele edilmiştir. Yapıdaki safsızlıkların miktarı için ICP-MS'den ve yüzey alanının tayini içinse BET metodundan faydalanılmıştır. Elementel bor kristal yapısının belirlenmesi için XRD analizi yapılmıştır. %B tayini için titrimetrik analize başvurulmuştur. Yapılan analizler sonucunda %98 saflıkta elementel bor elde edilmiştir.

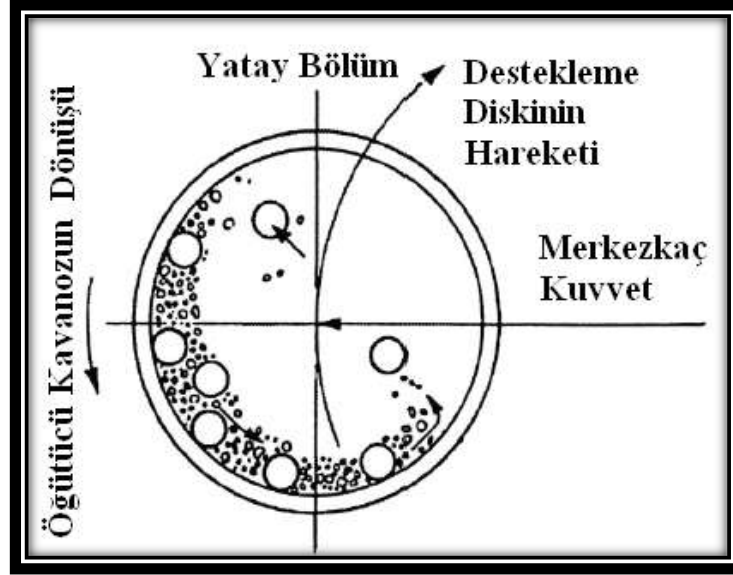
2.6.1.3 Mekanokimyasal sentez yöntemi

Mekanokimyasal sentez yönteminde mekanik enerji sayesinde kimyasal reaksiyonların ve faz değişimlerinin gerçekleşmesi sonucu metal tozu üretilebilmektedir. Diğer bir deyişle kimyasal reaksiyonlar, mekanik enerjinin değişime uğraması ile gerçekleşmektedir. Hammadde, bir değirmen ya da öğütücü yardımıyla, bilya varlığında mekanik bir etki sonucunda istenilen içerik, mikro yapı ve tane boyutuna getirilir. Öğütme sırasında kimyasal ya da indirgeme reaksiyonları ile istenen ürün elde edilir. Sonra, elde edilen ürün kimyasal çözümlendirme işlemleri ile saflaştırılır. Bu süreçte,

mekanik işlem sonucu oluşan istenmeyen yan ürünlerin asit liçi ile uzaklaştırılması sağlanır (Balcı ve Duman 2010). Öğütülecek tozlar için en önemli parametre öğütme süresidir. Süreyi etkileyen faktörler öğütücü tipi, öğütücü takımları, karışım oranı ve öğütme ortam sıcaklığıdır. Öğütme süresi ancak yukarıdaki parametrelerin tamamı dikkate alınarak belirlenmek zorundadır. Öğütme süresi gereğinden fazla uzatılmamalıdır. Aksi takdirde istenmeyen ürünlerin oluşumu engellenemez. Genel bir kural olarak, yüksek enerjili öğütücülerde öğütme süresi kısa iken düşük enerjili öğütücülerde yüksektir. Bir diğer deyişle öğütme süresinin kısa olduğu durumlarda karışım oranı yüksek, öğütme süresinin uzun olduğunda ise karışım oranı düşüktür. Öğütme sırasındaki ortam sıcaklığı doğrudan tepkimeyi etkilemektedir. Öğütme sıcaklığının artırılması ile hem reaksiyon kinetiği yükselmekte hem de reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan süre kısalmaktadır. Mekanik-kimyasal sentez ile yapılan çalışmalarda önemli parametrelerden biri olan karışım oranı (toz/bilya) araştırıldığında, bu oranın yükseldikçe tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşerek yüksek oranlarda ürün elde edilebilmektedir. Kullanılan tozların bilya ağırlığına göre az olması, bu tozların bilya hareketlerinden kaynaklanan çarpışma enerjisinden daha rahat yararlanmasını sağlamaktadır. Böylece daha iyi bir öğütme ile küçük taneli toz elde edilebilmektedir. Karışım oranı genellikle spekte çalışılırken 1/4 ile 1/30 arasında alınmaktadır. İndirgeme reaksiyonlarında kullanılan öğütücü genellikle spex tipi bilyalı değirmenlerdir.

Speks laboratuvar araştırmalarında, mekanik öğütme ve mekanik alaşımlama çalışmalarında sıkça kullanılmaktadır. Speks hem karıştırma hem de öğütme özelliği olan yüksek enerjili öğütücü olarak bilinen bir cihazdır. Öğütme veya karıştırma işlemi reaktör adı verilen bir kap içinde yapılmaktadır. Reaktör ile öğütücü eleman (bilya) genellikle aynı malzemedendir yapılmaktadır. Malzeme olarak genellikle paslanmaz çelik, alüminyum, tungsten karbür, silikon nitrür, zirkonya ve plastik kullanılır. Reaktör dönme ve titreşim hareketi yaparak öğütücü elemanları hareketlendirir. Bu hareket 8 rakamına benzemektedir. Öğütücü kabı hareketlendiren mengenenin hızı yaklaşık 1200 dev/dk'dır (Güney 2007).

Bilyalı değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimi şekil 2.5’de verilmiştir. Bu tip değirmenlerde, kavanozlar hem kendi eksenlerinde hem de alttaki büyük disk yardımıyla daha büyük çapta bir dönme işlemi yaparlar. Bu sayede toz, yüksek basınçla, bilyalar ile öğütülmüş olur.



Şekil 2.5 Değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimi (Balcı ve Duman 2010)

Öğütülen tozları saflaştırmak ve yan ürünleri çözeltiye alabilmek için, liç işlemi uygulanır. Liç işlemini etkileyen faktörler ise şunlardır: Asit çeşidi, liç süresi, liç sıcaklığı, liç derişimi ve katı-sıvı oranı. Bu yöntem, istenilen mikro yapı ve tane boyutunda toz elde edilebilmesi için nispeten daha avantajlıdır.

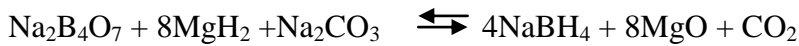
Genel olarak bu yöntemde bor bileşigi olarak susuz B_2O_3 ya da H_3BO_3 kullanılırken, indirgeyici ajan olarak Mg kullanılır. B_2O_3 ve Mg tozlarının bilyalı öğütücüde karıştırılması ile indirgeme gerçekleştirilir (Balcı ve Duman 2010).

Bilyalı öğütme reaktörleri indirgeme reaksiyonlarını gerçekleştirmek amacı ile genellikle inert atmosfer ortamında kullanılır. Mekanokimyasal reaktörler nano ölçekli parçacıkların birbirlerini ezmesi ile proses sürecini hızlandırır. Bunun nedeni reaktiflerin üzerine uygulanan mekanik kuvvetlerin, başarılı bir sentez ile aşırı basınç ve

sıcaklık altında çalışma yapılmadan, bu cihazlarda gerçekleştirilebiliyor olmasıdır (Çakanyıldırım ve Gürü 2010).

Ağaoğulları ve arkadaşlarının (2010) yaptığı bir çalışma mekanokimyasal sentez yöntemi ile elementel bor eldesine dayanmaktadır. Bu çalışmada bor oksit spex tipi bilyalı değirmende oda sıcaklığında 3 çeşit metal (Mg, Ca ve Al) ile indirgenmiştir. Reaksiyon süresi olarak 3, 6 ve 10 saat denenmiştir. Yüksek enerjili bilyalı değirmen ile yapılan indirgeme sonrasında HCl asit ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en iyi verim Mg indirgemesi ile 6 saat öğütme süresinde elde edilmiştir. Mekanokimyasal sentez yöntemi elementel bor sentezinin yanı sıra metal bor hidrür sentezinde de yaygın bir şekilde kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir.

Çakanyıldırım ve Gürü'nün (2010) yaptığı çalışmada yüksek basınç ve sıcaklık kullanılmadan mekanokimyasal sentez yöntemi ile sodyum bor hidrür üretilmiştir. Susuz boraks ve magnezyum hidrürden yola çıkarak sodyum bor hidrürün eldesi gerçekleştirilmiştir. Boraks molekülü her bir sodyum atomu için iki bor atomuna sahiptir. Bu sebeple bilyalı öğütme çalışmalarında sodyumun yetersizliğini gidermek amacı ile sodyum kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Sodyum eksikliğini gidermek için sodyum karbonat en etkili kimyasal olarak değerlendirilmiştir. Aşağıda verilen reaksiyondan yola çıkarak sodyum bor hidrür yüksek sıcaklık ve basınca ihtiyaç duyulmadan inert atmosfer ortamında bilyalı değirmen ile elde edilmiştir.

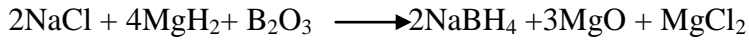


Sodyum bor hidrür eldesi için bilyalı değirmende farklı öğütme sürelerinde ve farklı magnezyum hidrür aşırı miktarlarında denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlere FT-IR ve XRD analizleri uygulanarak sodyum bor hidrür fazlarının tespiti sağlanmıştır. En iyi sonuçlar magnezyum hidrürün %30 fazlası ile 11 saat süresince gerçekleşen reaksiyonda elde edilmiştir.

Çakanyıldırım ve Gürü'nün (2008) yaptığı bir diğer çalışma ise mekanokimyasal sentez yöntemi ile lityum bor hidrür sentezidir. Bu çalışmada lityum bor hidrür sentezi için

elementlerinden yola çıkılmıştır. Farklı miktarlarda bor ve lityum bilyalı değirmende argon atmosferinde öğütülmüştür. XRD analizlerine göre 200 dakika sonunda LiB fazının oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan bu faz lityum bor hidrür sentezi için başlangıç aşamasını temsil etmektedir. Katalitik hidrojen desorpsiyon deneyleri ile hidrojenleme gerçekleştirilerek lityum bor hidrür elde edilmiştir.

Bilen ve arkadaşlarının (2013) yaptığı çalışma da mekanokimyasal sentez yöntemi ile sodyum bor hidrür eldesine dayanmaktadır. Çalışmada kullanılan hammaddeler yüksek saflıkta sodyum klorür, magnezyum hidrür ve susuz bor oksittir. Aşağıda verilen indirgeme reaksiyonuna göre tepkime bilyalı değirmende inert atmosferde gerçekleşmiştir.



Çalışmada 300, 600, 800 ve 1000 dakika olmak üzere farklı çalışma süreleri denenmiştir. Elde edilen XRD analizlerine bağlı olarak magnezyum klorür, magnezyum oksit ve reaksiyona girmemiş olan magnezyum hidrüre ait fazlar görülmüştür. Bu sonuç da bilyalı değirmende gerçekleştirilen indirgeme işleminden sonra reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Hidrojenasyon işleminden sonra yapılan XRD analizlerinde ise sodyum bor hidrür fazları görülerek bilyalı değirmen ile metal bor hidrürlerin kolay ve verimli bir şekilde elde edilebildiği sonucuna varılmıştır.

Pistidda ve arkadaşlarının (2010) yaptığı çalışma mekanokimyasal sentez yöntemi ile magnezyum diborür ve hidrojenen oda sıcaklığında hidrojen depolayıcı olarak kullanılan amorf magnezyum tetrahidroborat bileşiğinin sentezini içermektedir. %96 dan daha büyük saflıkta magnezyum diborür 30:1 bilya toz ağırlığında inert atmosferde reaktöre konduktan sonra 100 bar'da hidrojen beslemesi yapılmıştır. Toz ve gaz karışımı gezegensel tipte bilyalı değirmende 100 saat süresince öğütülmüştür. Öğütme sonrasında elde edilen yapının XRD analiz sonucuna bakıldığında magnezyum, magnezyum diborür ve magnezyum hidrür fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Yapılan NMR analizleri ve TPD-MS analizleri incelendiğinde katı-gaz reaksiyonu bilyalı değirmende gerçekleştirilerek magnezyum tetrahidroboratın sentezi %50 verim ile

gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem diğer katı hal sentezlerinden farklı olarak bilyalı değirmeni katı-gaz reaksiyonu için kullanmıştır.

Mekanokimyasal sentez yöntemi bor hidrürlerin yanı sıra uygulama alanı oldukça fazla olan bir çok malzemenin sentezinde kullanılmaktadır. Bunlardan biri de indirgenmiş bor uç ürünü olan bor nitrürlerdir. Li ve arkadaşları (2013) yapmış oldukları çalışmada mekanokimyasal yöntemi kullanarak bor nitrür nano parçacıklarını elde etmişlerdir. %99 saflıktaki susuz bor oksit yüksek saflıktaki azot gazı ile 450 rpm dönme hızında 60 saat süresince öğütülmüştür. Bilya ve toz ağırlık oranı 20:1 olarak seçilmiştir. Öğütülmüş ürün daha sonrasında 1200°C'de 6 saat süresince amonyak akışında tüp fırında tavlama işlemine tabii tutulmuştur. Elde edilen ürüne yapılan XRD analiz sonucuna göre hegzagonal bor nitrür fazlarının oluştuğu gözlenmiştir.

Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen ve süperiletkenlikte yaygın bir kullanım alanı bulmuş diğer bir bileşik ise magnezyum diborürdür. Tang ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada yüksek enerjili bilyalı değirmen kullanarak bakır katkılı magnezyum diborür sentezlemişlerdir. %98 saflıkta bor, %99 saflıkta magnezyum ve %99 saflıkta bakır tozlarını 6 saat süresince yüksek saflıkta argon atmosferinde bilyalı değirmende öğütmüşlerdir. Öğütülmüş ürünler silindirik yapıda pellet haline getirilerek 850°C'de 1 saat boyunca ısıl işlem görmüştür. Elde edilen ürünlere yapılan analiz işlemlerinden sonra magnezyum diborür fazının oluştuğu gözlenmiştir.

Bu yöntem diğer proseslere göre nispeten yeni olup prosesin koşulları geliştirilmeyi beklemektedir.

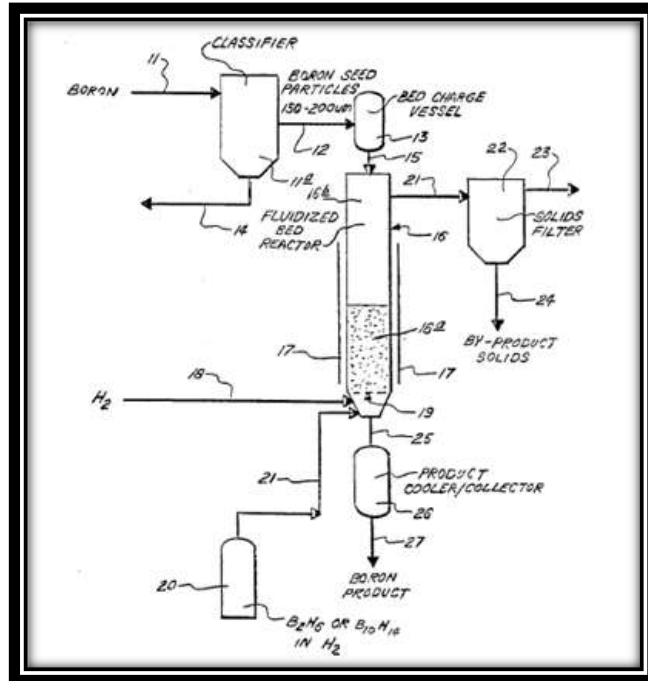
2.6.1.4 Gaz fazdan indirgeme ile üretim

Gaz fazdan redüksiyon ile üretimde, elektriksel olarak ısıtılmış altlık yüzeyine, bor içeren gaz bileşikleri, redükleyici bir gaz ile karıştırılarak gönderilir. Yöntemin prensibi, bor içerikli gazın redükleyici gaz yardımıyla kızgın yüzeyde termal olarak ayrıştırılmasına (termal dissosiasyon) dayanmaktadır. Bu gaz karışımlarının sıcak yüzeyde girdikleri reaksiyon sonucu, kızgın yüzey üstünde elementel bor tozu toplanır. Bu yöntemde bor içeren gazın altlık yüzeyinde termal parçalanması sonucu, reaksiyon

sıcaklığına bağlı olarak amorf ya da kristal yapıda saf elementel bor üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem, ileri teknoloji uygulaması olarak kabul edilmekte olup, genel olarak bor fiberleri üretiminde kullanılmaktadır. Genel olarak volfram tel üzerine BCl_3 gazının gönderilmesi ile altlık üzerine bor tozları toplanmakta olup, bu yöntem kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition, CVD) olarak adlandırılmaktadır (Balcı ve Duman 2010).

Allen ve Ibrahim'in (1991) yaptığı bir çalışma tek kristalli, düşük özdeyince sahip, silikon külçe yapımında kullanılmak üzere yüksek saflıkta bor üretimine dayanmaktadır. Bu külçelerden bazıları yarı iletken cihazlar için başlangıç malzemesi konumundadır.

Bu çalışmada diboran veya dekaboran gibi yüksek saflıkta bor hidrürler besleme malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bozunma $500-600^\circ\text{C}$ 'de akışkan yataklı reaktörde meydana gelmektedir. Yataklı reaktör sayesinde bor istenilen ürün elde edilinceye kadar parçacıklar üzerinde bulundurulmaktadır. Dolayısıyla ezme veya benzeri bir tekniğe gerek kalmamaktadır. Proses sonucunda az veya korozif olmayan gaz üretilir. Eğer istenilirse reaktör çıkış gazları minimum saflaştırma ile sisteme geri gönderilebilir.



Şekil 2.6 Elementel bor üretimi akım şeması (Allen ve Ibrahim 1991)

Bu çalışmada bor üretmek için tercih edilen reaktör kesikli tipte akışkan reaktördür. İstenilen pelete ulaşıncaya kadar bor tanecikler üzerinde dar tanecik boyut dağılımı olacak şekilde biriktirilir. Akışkan yataktaki materyal ürün olarak alınır ve yukarıda bahsedilen kristal çeken proseste katkı olarak kullanılır. Bu proses, verimin yüksek olması, ürünün tek bir adımda üretilebiliyor olması ve elde edilen ürünün yarı-kesikli veya sürekli sistemler için uygun olması, prosesin ürün saflığını etkileyebilecek mekanik taşıma içermemesi ve üretilen gazların korozif olmaması gibi özellikleri ile birçok avantaj sağlamaktadır.

Proseste bor kaynakları bor partikülleri ile temas ederek, bor kimyasal buhar biriktirme ile partiküller üzerinde birikir. Reaktör sıcaklığı 500-600°C arasında olabilir. Reaktöre giren bor hidrür ve hidrojenin derişim oranları molce 5:15 şeklinde olmalıdır. Proseste kullanılan bazı bilgiler aşağıda çizelge halinde verilmiştir.

Çizelge 2.8 Gaz fazdan redüksiyon ile üretim proses koşulları

Reaktör Sıcaklığı	500-600°C
Besleme gazı sıcaklığı	325-375°C
U/Umin	1,05-3,5
Besleme akımındaki bor hidrür derişimi	molce %5-10

Üretilen ürünlerin boyut dağılımı 100-150 mikron arasında iken saflığı %99,9995'dir.

Bean ve Okla'nın (1962) aldığı patent çalışması ise tantalyum filamentleri üzerinde elementel bor tozunun biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Çalışmada yüksek saflıkta kristal bor elde etmeyi amaçlamışlardır. Metodun genel prensibi yüksek saflıktaki bor tribromürün 1125-1175°C arasında indirgeyici bir atmosfer ortamında termal bozunmasıdır. Tantalyum filamentleri içeren indirgeme reaktörüne hidrojen ve helyum gazları gönderilmiştir ve filament helyum atmosferinde 1200°C'ye ısıtılmıştır ve daha sonra reaktöre BBr₃ ve H₂ beslemesi yapılmıştır. Sıcaklık 30 dakika süresince 1100°C'de tutulmuştur ve sistemin kararlı hale gelmesi beklenmiştir. Sıcaklık sırasıyla 1150 ve 1175°C'lere arttırılarak bu sıcaklıklarda da 30 dakika boyunca mol oranı BBr₃/H₂=6/8 olacak şekilde indirgeme gerçekleşmiştir. İndirgeme sonunda elementel

bor tozu ile birlikte tantalyum diborür tabakasının da oluştuğu gözlenmiştir. Bu safsızlığı gidermek için sıcak hidroflorik asit çözeltisi ile yıkama işlemi yapılmıştır. Sonuç olarak yüksek saflıkta ve α -rombohedral yapıda kristal elementel bor tozu elde edilmiştir.

Kuehl (1970) almış olduğu patent çalışmasında bor triklorür ve hidrojen gazlarından yola çıkarak elementel bor elde etmeyi amaçlamıştır. Hidrojen gazı sıvı haldeki bor triklorür gazı ile beraber reaktör içerisinde geçirilerek elementel bor tozu elde edilmiştir. Reaksiyon 700 ile 1400°C arasında gerçekleşmiştir ve bileşenlerin mol oranı $H_2/BCl_3 = 1/6$ olacak şekilde sisteme beslenmiştir. İndirgeme sonucunda elementel bor tozunun oluştuğu belirtilmiştir.

Bor içeren gaz bileşiğinin redükleyici bir gaz yardımıyla kızgın yüzeyde termal ayrıştırılması prensibine dayanan gaz fazdan redüksiyon ile elementel bor üretiminde, diğer bütün yöntemlerden daha yüksek safiyette bor tozlarının üretimi mümkün olmaktadır. Bu yöntemle üretilen bor tozlarının safiyeti %99,995'i bulmaktadır. Bu yüzden bu yöntem ile üretilen bor tozları yüksek safiyet gerektiren alanlarda kolaylıkla kullanılabilir. Yüksek safiyette elementel bor, yarı iletkenlerde dopant malzemesi, yakıtlarda kompozit katkı malzemesi ve nükleer uygulamalarda nötron absorbanı olarak kullanılmaktadır (Balcı ve Duman 2010).

2.7 Hidrometalurji

Hidrometalurji temel olarak, sıvı kimyasalların kullanılmasıyla uygulanan ekstraktif metalurji yöntemlerinden biridir. Temel amaç, kıymetli metalleri cevherden ayırmak, zenginleştirmek veya geri dönüştürmektir.

Hidrometalurji üç başlık altında incelenebilir:

1. Liç
2. Safsızlaştırma
3. Metal Kazanımı

2.7.1 Liç

Liç işlemi, çözücü özellik gösteren sıvı kimyasalları kullanarak kıymetli metalleri kazanma işlemidir. Zenginleştirilmek istenilen metal, kimyasallarla (genelde asit veya baz) çözündürülerek çözeltiliye alınır. Seçilen kimyasalların türü ve konsantrisi, çözündürülmek istenilen metalin özelliklerine göre değişim gösterebilir. Liç verimi pH değişimi, sıcaklık, oksidasyon potansiyeli gibi değişkenlerden etkilenebilir.

2.7.2 Safsızlaştırma

Liç sonucunda metal ile birlikte, cevherde varolan diğer metaller de çözeltiliye alınmış olabilir. Bu aşamada, istenmeyen metallerin çözeltiden uzaklaştırılması amaçlanır. Safsızlaştırma için uygulanabilecek belli yöntemler vardır. Bunlardan bazıları:

- Solvent ekstraksiyon (SX)
- Sementasyon
- İyon değiştirme

Solvent ekstraksiyonda esas amaç, istenilen metali, farklı faza geçirerek ayırmaktır. Solvent ekstraksiyonda bu amaçla kullanılan karışıma genelde organik çözücü adı verilir. Organik çözücü, yüklü çözelti üzerinde kullanıldığında, kıymetli metaller organiğe geçerler. Sonuçta yüklenmiş organik ve yüksüz çözelti elde edilmiş olur. Bu şekilde elde edilen yüksüz çözelti, proseste tekrar kullanılabilir. Bu aşamada elde edilen yüklü organik ise elektro kazanım ile metalden ayrılabilir.

İyon değiştirmede doğal zeolit, reçine, aktif karbon gibi maddeler kullanılarak anyon-katyon değişimi sayesinde metaller kazanılabilir.

2.7.3 Metal Kazanımı

Hidrometalurjide son adım metal kazanımıdır. Sıvı faza geçirildikten sonra safsızlaştırılan metal, bu adımda tekrar katı faza geçirilerek kazanılır. Bu adım

sonrasında elde edilen metal, hammadde olarak kullanılabilceği gibi, daha ileri rafinasyon işlemlerinde de kullanılabilir (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrometalurji>).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kimyasal Maddeler

Mekanokimyasal sentez yöntemi ile yapılan çalışmalarda % 99,9 saflıkta Alfa-Easer Magnezyum tozu ile %99 saflıkta Eti Maden İşletmeleri'nden sağlanan susuz Bor Oksit kullanılmıştır. Saflaştırma işleminde ise J.T. Baker marka kütüce %36-38'lik hidroklorik asit kullanılmıştır. Gaz ile indirgeme yöntemi ile yapılan çalışmalarda kullanılan yüksek saflıktaki karbon monoksit gazı piyasadan, bor oksit tozları ise Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir.

3.2 Üretim

3.2.1 Mekanokimyasal sentez yöntemi

Mg ve B₂O₃ tozları karışımı 5 g olacak şekilde reaktöre konmuştur. Toz miktarları, stokiyometrik oranlarda ve Mg tozunun %5, %3 ve %1 fazlası ile gerçekleştirilerek aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Reaktanların molekül ağırlıkları:

$$\text{B}_2\text{O}_3: (2 \times 10,811 + 3 \times 15,99) = 69,59 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mg}: (3 \times 24,305) = 72,915 \text{ g/mol}$$

$$\text{Toplam ağırlık: } 69,59 + 72,91 = 142,5 \text{ g/mol}$$

Yüzdeleri:

$$\text{B}_2\text{O}_3: (69,59/142,5) \times 100 = \%48,83$$

$$\text{Mg}: (72,915/142,5) \times 100 = \%51,16$$

Kullanılan Mg ve B₂O₃ miktarları:

$$5 \text{ g} \times 0,4883 = \mathbf{2,4415 \text{ g B}_2\text{O}_3}$$

5g x0,5116= **2,558 g Mg**

Mg tozunun fazlası ile gerçekleştirilen tepkimelerde de benzer hesaplama yapılmıştır.

Deney koşulları:

Kullanılan bilya ağırlığı: 17,22 g

Toz:bilya ağırlık oranı : 1:3,3

Reaksiyon süresi: 1000 dakika, 600 dakika, 400 dakika

Bilya ve toz glove box da inert argon atmosferinde hazırlanıp karıştırılmıştır. Bu işlemde sonra Mg ve B₂O₃ tozu karışımı Spex tipi yüksek enerjili bilyalı değirmende stokiometrik oranda ve Mg'un %1, %3 ve %5 oranlarında fazlası ile öğütülmüştür. Reaksiyon süresi olarak 1000 dakika, 600 dakika ve 400 dakika seçilmiştir ve indirgeme gerçekleşmiştir. Bilya toz ağırlık oranı literatürde yapılan çalışmalara bağlı olarak 3,3:1 olarak belirlenmiştir (Boily vd. 2003). İndirgeme işlemi sonucu oluşan yapı amorfudur. XRD analizinde oluşan yapıyı analiz edebilmek için kristal yapıya ihtiyaç vardır. Dolayısıyla numune reaktörün izin verdiği maksimum sıcaklık olan 250°C'ye ısıtılmıştır ve kademeli olarak soğuması sağlanmıştır. Bu işlem için kül fırını kullanılmıştır. Bu işlem sinterleme olarak adlandırılmaktadır. Yavaş soğutmanın sebebi oluşacak kristal yapının tekrar amorf yapıya dönmesini engellemek içindir. Deneylede kullanılan Spex tipi bilyalı değirmen ve kül fırınına ait görseller şekil 3.1-3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Spex tipi bilyalı değirmen



Şekil 3.2 Kül fırını

Yapılan denemelere ait ölçüm seti tablosu çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Mekanokimyasal sentez yöntemi için deney seti ölçüm tablosu

Numune Adı	Toz Miktarı Mg:B ₂ O ₃ (g)	Bilya ağırlığı (g)	Rxn Süresi (dakika)	Sinterleme Sıcaklığı(°C)	Çözücü Tipi	Çözücü derişimi ve miktarı (M;ml)	Yapılan Analizler
1000-11	2,56:2,44	17,22	1000	250	-	-	XRD
400-11	2,56:2,44	17,22	400	250	-	-	XRD
600-11	2,56:2,44	17,22	600	250	HCl	2 ;60	XRD
600-111	2,61:2,39	17,22	600	250	HCl	2 ;60	XRD
600-13	2,66:2,34	17,22	600	250	HCl	2; 60	XRD
600-15	2,81:2,19	17,22	600	250	HCl	2 ;60	XRD, SEM, EDS

Tabloda numune adında verilen kodlamalarda baştaki sayılar reaksiyon süresini ifade ederken; 11, reaksiyonun stokiometrik olduğunu, 111, reaksiyonun %1 Mg fazlası ile gerçekleştiğini, 13, reaksiyonun %3 Mg fazlası ile gerçekleştiğini ve 15 ise reaksiyonun %5 Mg fazlası ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Sinterleme işleminden sonra elde edilen yapının XRD analizi yapılmıştır. Reaksiyon sonucunda oluşan tozdaki magnezyum oksiti ayırabilmek için seyreltik HCl asit ile yıkama işlemi yapılmıştır. Optimum g ürün/L asit oranını belirleyebilmek için MgO tozu ile deneme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Denemeler yapıldıktan sonra uygun parametreler çözücü derişimi 2 M, kullanılan katı miktarı 4 g ve çözücü miktarı 60 ml olarak belirlenmiştir. 4 g toz numune 2 M 60 mL HCl asit çözeltisi ile 3 saat (Kroll vd. 1959) süresince 100°C’de (Schumacher ve Baier 1961) muamele edilmiştir. Liç işleminden sonra çözeltiliye süzme işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.3 ’de yıkama ve süzme işlemlerine ait görüntüler yer almaktadır.



Şekil 3.3 Süzme ve yıkama işlemleri

Süzme işleminden sonra süzgeç kağıdında kalan madde sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulmaya bırakılmıştır.

Daha sonra etüvden alınan kurutulmuş malzemenin XRD, SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.

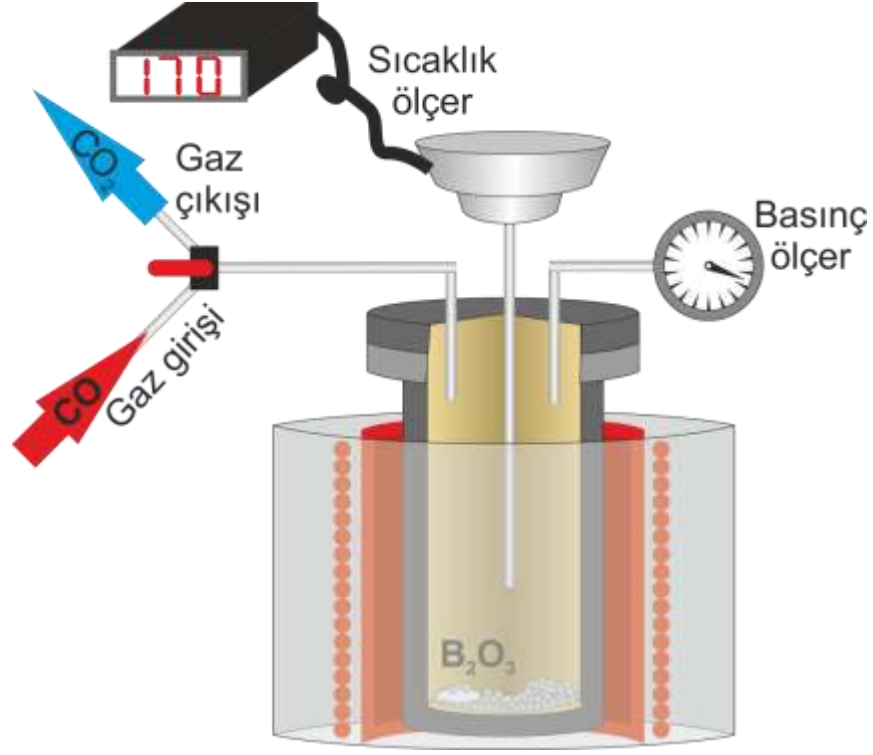
3.2.2 Gaz ile indirgeme yöntemi

Gaz ile indirgeme yönteminde indirgeyici reaktif olarak karbon monoksit kullanılmıştır. Karbon monoksit bir karbon ve bir oksijen atomlarının çoklu kovalent bağ yapması sonucu meydana gelir. Molekül formülü: CO'dur. Molekül Ağırlığı M: 28,01 g/mol'dür. Renksiz ve kokusuzdur, atmosferik basınçta katı hale dönüştürülebilir, basınç altında ise sıvı olarak bulunur. Kimyasal olarak asidiktir. Suda çözünebilir, yanmayı desteklemez. Çizelge 3.2'de karbon monoksitin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2 Karbon monoksitin fiziksel özellikleri

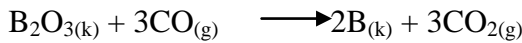
Moleküler ağırlık (g/mol)	28,01
Kaynama noktası(1,22 atm)	-191,5°C
Yoğunluk likit (kg/m ³)	793,2
Spesifik ısı(25°C, 1 atm. Cp)	0,2491cal/ g °C
Kritik sıcaklık(°C)	-140,29
Kritik basınç	34,99 atm

Gaz ile indirgeme yöntemi ile elementel bor üretiminde uygun koşulları belirleyebilmek amacıyla kullanılan kesikli sistem şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Gaz ile indirgeme metoduna ait kesikli sistem

Sistemde otoklav tipi yüksek basınca dayanıklı reaktör kullanılmıştır. İndirgeme işlemi 10 bar karbon monoksit ortamında gerçekleştirilmiştir. Kullanılabilecek en yüksek miktar karbon monoksit gazı 10 bar olduğundan buna karşılık gelen bor oksit (katı) miktarı reaksiyon stokiyometrisi düşünülerek 4 g olarak hesaplanmıştır. Aşağıda kesikli sistemde gerçekleşen tepkime görülmektedir.



Gerçekleşen tepkimede indirgenme ve yükseltgenme olayları bir arada olmaktadır. Bor oksit elementel bor tozuna indirgenirken, karbon monoksit karbon dioksit gazına yükseltgenmektedir.

Bor oksit tozu havaya ve neme çok duyarlı olduğundan toz hazırlama işlemleri glove box'da argon atmosferinde yapılmıştır. 4 g katı toz numune manyetik karıştırıcı ile birlikte reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktör kapatıldıktan sonra, oluşabilecek oksijen ortamını yok etmek amacıyla önce vakum sonrasında argon gazı verilerek reaksiyona

hazır hale getirilmiştir. Reaktör daha sonrasında çeker ocak içerisinde bulunan manyetik karıştırıcı ısıtıcı ceket içerisine yerleştirilerek etrafı ısı yalıtımını sağlamak amacı ile cam yünü ile sarılmıştır. Bu aşamadan sonra ceket sıcaklığı istenen değere ayarlanmış ve belli CO/B₂O₃ mol oranlarında tepkimelerin tamamlanması beklenmiştir. Yapılan çalışmalar farklı sıcaklık ve CO/B₂O₃ mol oranları için tekrarlanmıştır. Yapılan denemelere ait ölçüm seti tablosu çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Gaz ile indirgeme metodu için deney seti ölçüm tablosu

Numune Adı	CO/B ₂ O ₃ mol oranı	Reaksiyon Sıcaklığı(°C)	B ₂ O ₃ Miktarı(g)	Yapılan Analizler
140-12	3/1	140	4	XRD, FT-IR, SEM
150-12	3/1	150	4	XRD
170-12	3/1	170	4	XRD
190-12	3/1	190	4	XRD, FT-IR
210-12	3/1	210	4	XRD
140-9	2/1	140	4	XRD

Tabloda görülen numune adlarındaki kodlar sıcaklık ve kullanılan mol oranlarını nitelemektedir. Sıcaklığın yanında belirtilmiş olan 12 rakamı tepkimenin 3/1 mol oranında gerçekleştiğini gösterirken, 9 rakamı tepkimenin 2/1 mol oranında gerçekleştiğini göstermektedir.

Katı-gaz reaksiyonlarındaki en önemli parametre sıcaklık olduğu için ilk önce bu parametre incelenmiştir. İlk deneme olarak 3/1 CO/B₂O₃ mol oranı ve 100°C sıcaklık değerleri için deneme gerçekleştirilmiştir. XRD analizine göre yapılan değerlendirmede bu mol oranında ve sıcaklıkta reaksiyon gerçekleşmediği görülmüştür. Dolayısıyla 3/1 CO/B₂O₃ mol oranı sabit tutulup sıcaklık arttırılmıştır ve sırasıyla 140, 150, 170, 190 ve 210°C sıcaklık değerlerinde indirgeme işlemleri yapılmıştır. Uygun sıcaklık belirlendikten sonra bu sıcaklık sabit tutularak 3/1 CO/B₂O₃ mol oranına ilaveten 2/1 CO/B₂O₃ mol oranında da aynı indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Tepkime süresi 3 saat olarak belirlenmiştir. Karbon monoksit gazının aşırısı sisteme verilmeden

nce tepkime sonucu oluşan karbondioksit gazını uzaklaştırmak amacı ile sistem degaze edilmiştir. Şekil 3.5 'de kesikli sisteme ait deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.5 Kesikli sistem deney düzeneği

3.3 Karakterizasyon

3.3.1 Bor rnlerinin X ışınları difraktometresi ile karakterizasyonu

Elde edilen ürünlerin kristal yapısını belirlemek amacıyla her iki yöntemde de Ankara Üniversitesi Katı Hal Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku marka masaüstü X ışınları difraktometresi cihazı ($\text{Cu K}\alpha=1.54180 \text{ \AA}$) kullanılmış olup, Şekil 3.6'da cihazın görüntüsü verilmiştir. Böylece rnler ve reaksiyona girmemiş reaktifler bileşik halinde tespit edilebilmektedir.



Şekil 3.6 X ışınları difraktometresi

3.3.2 Bor ürünlerinin FT-IR spektroskopisi ile karakterizasyonu

Gaz ile indirgeme yöntemi ile elde edilen malzemedeki B-B bağlarını belirleyebilmek amacıyla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer marka FT-IR cihazı kullanılmıştır. Ölçüm $300-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında yapılmıştır. Cihazın görüntüsü şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 FT-IR Spektrofotometresi

3.3.3 Bor ürünlerinin SEM ile karakterizasyonu

Her iki yöntemde elde edilen ürünlerin morfolojik yapısını gözlemleyebilmek amacıyla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Bruker marka SEM analiz cihazı kullanılmış olup cihaza ait görüntü şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8 SEM-EDS cihazına ait görüntü

3.3.4 Bor ürünlerinin EDS ile karakterizasyonu

Mekanokimyasal sentez ile indirgeme yönteminde elde edilen ürünlerin elementel kompozisyonunu belirlemek amacıyla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Bruker marka EDS analiz cihazı kullanılmış olup, cihaza ait görüntü şekil 3.8'de verilmiştir.

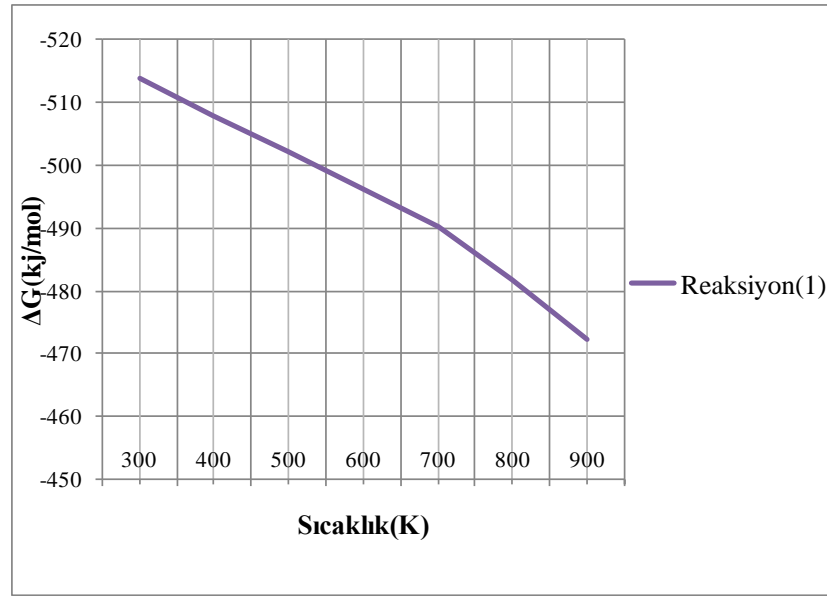
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Mekanokimyasal Sentez Yöntemi ile İndirgeme

Yapılan literatür araştırmalarında kullanılan hammaddelere bakıldığında genellikle hem ucuz olması hem de termodinamik özellikleri açısından bor oksit tercih edilmiştir.



Mekanokimyasal sentez yönteminde oda sıcaklığında çalışılmıştır. Oda sıcaklığında ve değişik sıcaklıklarda yapılan termodinamik hesaplamalar ile reaksiyona ait sıcaklığa bağlı gibbs serbest enerji değişim grafiği şekil 4.1’de verilmiştir.

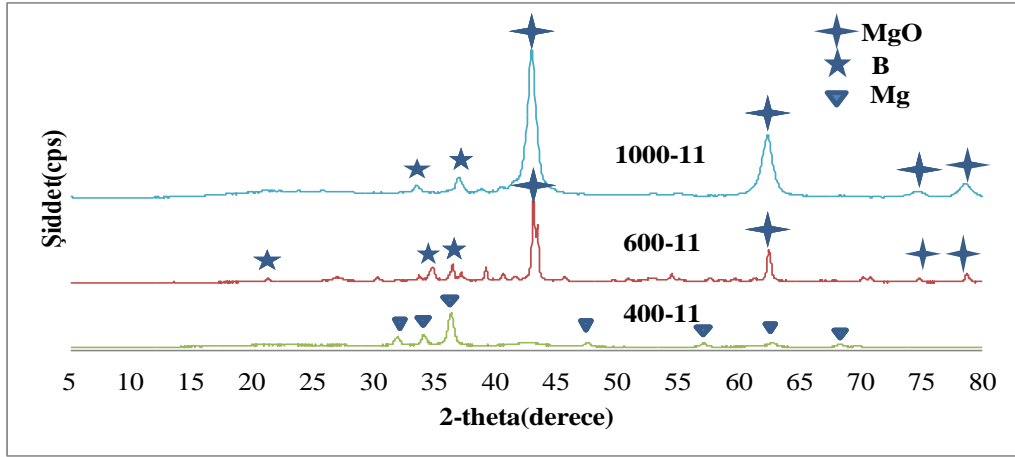


Şekil 4.1 Mekanokimyasal sentez yönteminde sıcaklığın Gibbs serbest enerjisine göre değişimi

Şekil 4.1 incelendiğinde belirlenen sıcaklık aralığında reaksiyon negatif gibbs serbest enerji değerlerine sahiptir ve bu da reaksiyonun kendiliğinden yürüyeceğini göstermektedir.

Mekanokimyasal sentez yöntemi ile indirgeme metodunda reaksiyon süresi ve stokiyometrik katsayı olmak üzere iki parametre çalışılmıştır.

4.1.1 Reaksiyon süresinin elementel bor oluşumuna etkisi

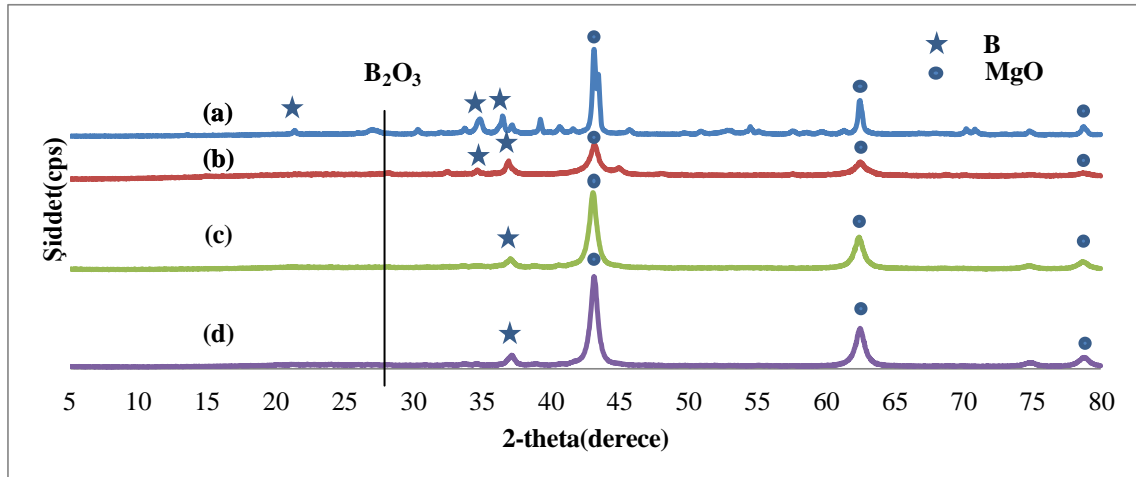


Şekil 4.2 Stokiyometrik oranda 400, 600 ve 1000 dakikada gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun XRD grafiği

Şekil 4.2, stokiyometrik oranda 400, 600 ve 1000 dakikada gerçekleştirilen reaksiyonda meydana gelen ürünlerin XRD grafiğini göstermektedir. 400 dakikada gerçekleştirilen reaksiyonun XRD paterni incelendiğinde XRD kartı EK-1'de verilen Magnezyum (ICDD Kart No:01-073-3812, kristal sistem hekzagonal, $a=b=3,2344 \text{ \AA}$, $c= 5,2527 \text{ \AA}$) fazı belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. Magnezyum fazının 100'lük şiddetteki ana piki 36,32 derecede oluşmaktadır ve bu da grafikte keskin bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Aynı kart numarasına ait fazda bulunan yardımcı pikler de 31,92, 34,11, 56,89, 63,8 ve 68,6 da kendini göstermektedir. Buna bağlı olarak 400 dakikada indirgeme reaksiyonunun henüz gerçekleşmediği görülmüştür. 1000 dakika ve 600 dakikada gerçekleştirilen reaksiyon sonucu indirgenmiş ürünlerin grafiği incelendiğinde her ikisinde de reaksiyon ürünü olan magnezyum oksit fazlarının belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmüştür. Buna bağlı olarak reaksiyonun gerçekleşmesi için en az 600 dakika gibi bir süreye gereksinim duyulduğu görülmektedir. Bu nedenle stokiyometrik katsayıların etkisini incelemek için indirgeme reaksiyonları 600 dakikada gerçekleştirilmiştir. Ağaoğulları ve arkadaşları bu yöntemle yaptıkları çalışmada

Magnezyum ile indirgeme sonucunda 400 dakika gibi bir sürede ve 10:1 bilya toz ağırlık oranında magnezyum oksit fazının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada ise 400 dakikada indirgeyici reaktif olan magnezyuma ait fazların ortaya çıktığı görülmüştür. Mekanokimyasal yöntem ile indirgeme reaksiyonlarında indirgemenin tam olarak gerçekleşebilmesi için kullanılan bilya toz ağırlık oranının da süreye etkisi bulunmaktadır. Artan bilya toz ağırlık oranının reaksiyon süresini kısalttığı literatürde verilmektedir. Kullanılan tozların bilya ağırlığına göre az olması, bu tozların bilya hareketlerinden kaynaklanan çarpışma enerjisinden daha rahat yararlanmasını sağlamaktadır. Böylece daha iyi bir öğütme ile küçük taneli toz elde edilebilmektedir (Güney 2007).

4.1.2 Stokiyometrik katsayıların elementel bor oluşumuna etkisi



Şekil 4.3 a.Stokiyometrik oranda gerçekleştirilen b. Mg'un %1 fazlası ile gerçekleştirilen c. Mg'un %3 fazlası ile gerçekleştirilen d. Mg'un %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun XRD grafiği

Şekil 4.3, mekanokimyasal sentez yönteminde stokiyometrik katsayıların elementel bor oluşumuna etkisini göstermektedir. 600 dakika boyunca stokiyometrik oranda ve Mg'un %1, %3 ve %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyonların XRD grafiğine bakıldığında her birinde 42,9, 62,3 ve 78,6 civarında ana piklere sahip MgO' e ait fazlar görülmektedir. Yapılan tüm denemelerde yardımcı piki 36 derecede olan elementel bora ait faza rastlanmaktadır. Stokiyometrik oranda yapılan denemede 36 derecedeki elementel bor

pikine ilave olarak ana piki 20,16 derecede olan bor fazı mevcuttur. Esas piki 28,7 derecede olan bor oksite ait faz hiçbir reaksiyonda görülmemiştir. Tüm reaksiyonlarda kullanılan magnezyum miktarının bor oksitteki oksijenleri koparmak için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Magnezyumun %1, %3 ve %5 fazlası ile yapılan indirgeme çalışmalarının grafikleri karşılaştırıldığında bu üç indirgeme için magnezyumun aşırı miktarı arttırıldıkça magnezyum oksit fazının daha belirgin bir şekilde ortaya çıkarak elementel bor fazlarını neredeyse tamamen kapattığını söyleyebiliriz. Bunun nedeni indirgeyici reaktif olan magnezyumun oksijene olan duyarlılığının ve bileşik oluşturma isteğinin fazla olmasıdır (Çakanyıldırım ve Gürü 2010). Dolayısıyla magnezyum miktarı arttıkça magnezyum oksit fazı da daha belirgin hale gelecektir. Buna bağlı olarak elde edilen grafikler genel olarak değerlendirildiğinde çalışılan tüm stokiyometrik oranlarda istenilen indirgeme reaksiyonunun gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Ağaoğulları ve arkadaşlarının (2010) aynı yöntemle 10:1 bilya toz ağırlık oranında stokiyometrik oranda 600 dakikada elde ettikleri XRD paternlerinde magnezyum oksit fazlarına ilaveten magnezyum borat ve magnezyum fazlarının da oluştuğu gözlenmiştir. Buna bağlı olarak bilya toz ağırlık oranının artması reaksiyon süresini olumlu etkilemesine rağmen farklı fazların oluşumuna da neden olabilmektedir.

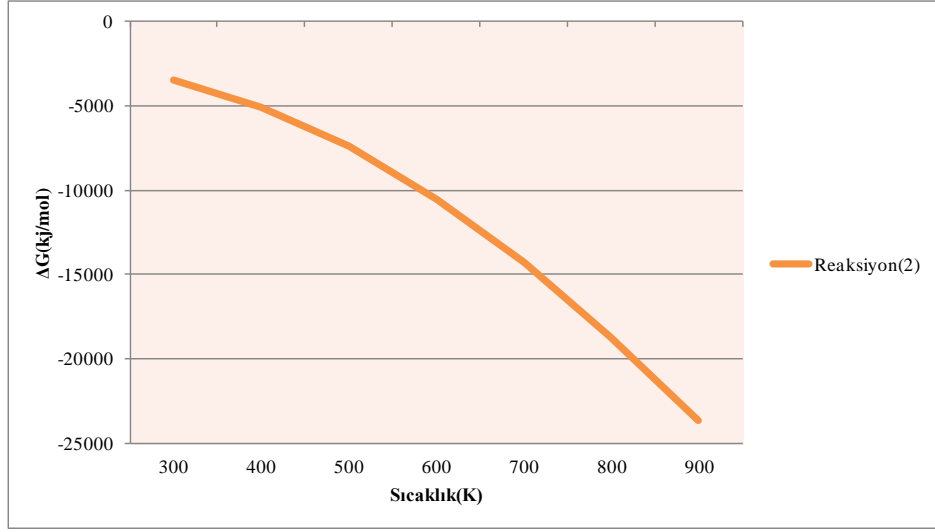
4.2 Gaz ile İndirgeme Yöntemi

Gaz ile indirgeme yönteminde daha önce denenmemiş bir hammadde olan karbon monoksit seçilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir.



Karbon monoksit etkin bir indirgeyici özelliğe sahip olup, sanayide yakıt ve demir cevherinden demir elde edilmesinde indirgeyici olarak kullanılır. Yapılan çalışmada karbon monoksitin bor oksit için indirgeyici ortam oluşturması sağlanarak elementel bor elde edilmeye çalışılmıştır.

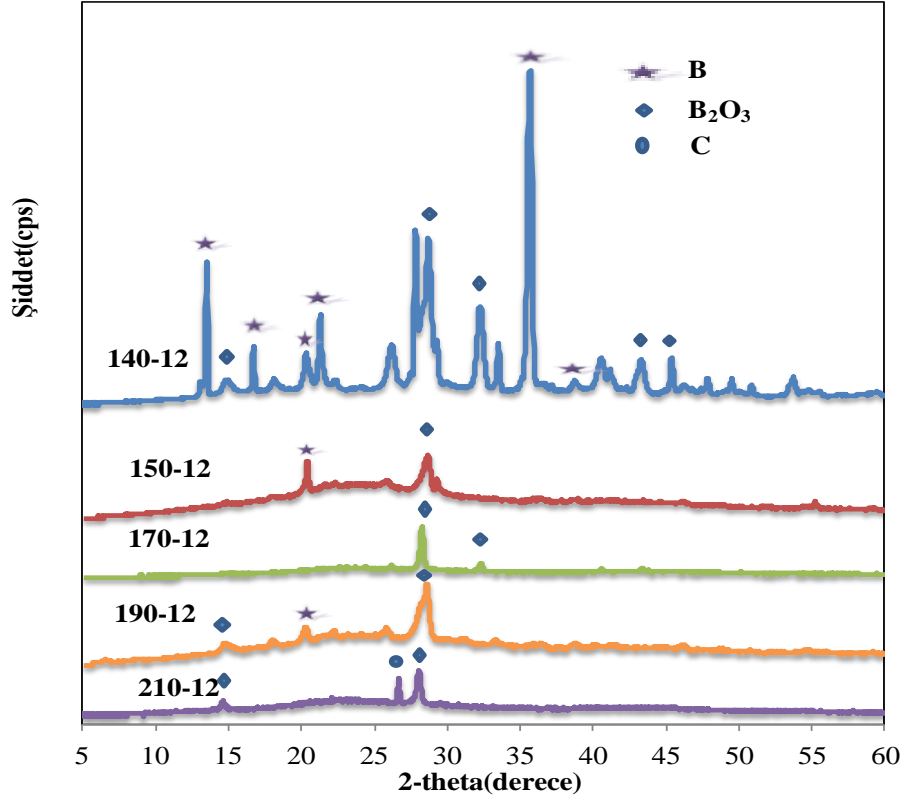
Deney öncesinde çalışma sıcaklığını belirleyebilmek amacıyla bazı termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 4.4 gaz ile indirgeme yönteminde kullanılan reaksiyona ait sıcaklık ve Gibbs serbest enerji değişimini göstermektedir.



Şekil 4.4 Gaz ile indirgeme yönteminde sıcaklığın Gibbs serbest enerjisine göre değişimi

Grafik incelendiğinde düşük sıcaklıklarda bile reaksiyonun negatif bir Gibbs serbest enerji değerine sahip olduğu ve ürünler yönüne eğilim gösterdiği görülmektedir. Buna bağlı olarak reaksiyon çalışma sıcaklığını düşük tutmak hem ekonomik açıdan hem de uygulanabilirliği bakımından daha etkili olacaktır. Bu nedenle kesikli sistemdeki denemeler 140-210°C arasında gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Sıcaklığın elementel bor oluşumuna etkisi



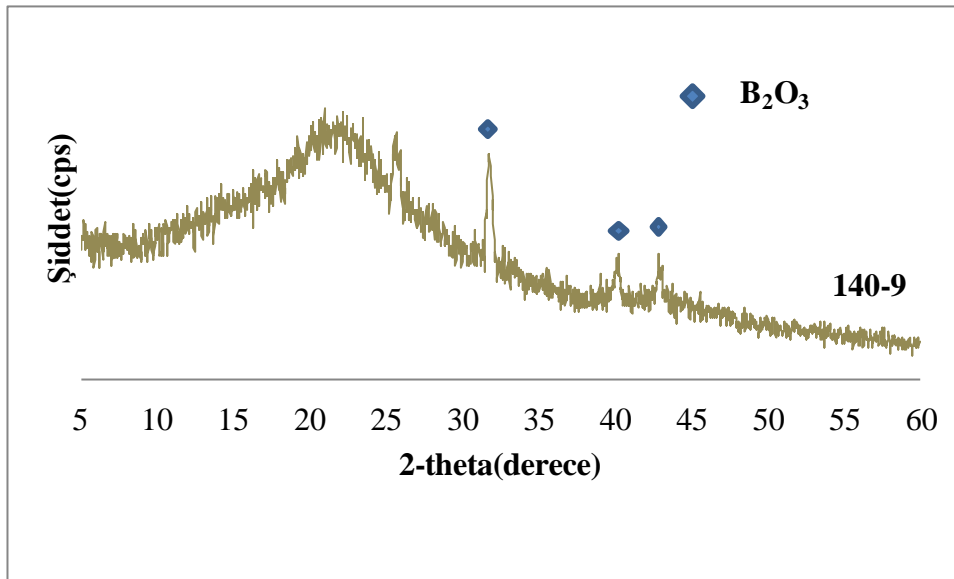
Şekil 4.5 140, 150, 170, 190 ve 210°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği

Gaz ile indirgeme yönteminde kullanılan sıcaklıklar 140,150,170,190 ve 210°C olup elde edilen ürünlere ait XRD grafiği şekil 4.5’de verilmiştir. Değişik sıcaklıklarda üretilen malzemelere ait XRD paternleri karşılaştırıldığında her bir reaksiyonda 28,6’da 100’lük şiddette pike sahip olan ve reaksiyona girmemiş olan bor oksite ait fazlar görülmektedir. Katı gaz indirgeme reaksiyonlarında kapalı ve ısıtılmış kapta tepkime denge noktasına kadar devam eder ve durur. Reaksiyon sonucu meydana gelen karbon dioksit gazı sistemden sürekli olarak uzaklaştırılırsa bor oksit indirgemesi devam eder. Saf metal oluşturmak için gazın etkileşimi ile oksit ara yüzeyi içe doğru hareket eder. Dolayısıyla gaz, oksit redüklemek için malzemenin daha iç kısmına doğru nüfuz etmelidir. Redüksiyon hızı, iç kısma difüze olan gazın hızı, dışarı doğru difüze olan ürünlerin hızı veya ara yüzeyde meydana gelen kimyasal reaksiyonun hızı ile sınırlandırılır. Dolayısıyla gaz katının tüm yüzeyine difüz edemediği için reaksiyona

girmemiş olan bor oksitlerin grafiklerde gözükmesi olağandır. 100'lük şiddetteki ana piki 20,3'de olan bora ait fazlar ise 140, 150 ve 190°C'de görülmektedir. 140°C'de meydana gelen reaksiyona ait XRD grafiğine bakıldığında diğer sıcaklıklara nazaran daha fazla bor fazı içerdiği görülmektedir. 140°C'de elde edilen ürün ana piki 17,62 olmak üzere yardımcı pikleri ile beraber (20,26 ve 36,88) tetragonal kristal yapıdaki elementel bor fazı ile büyük ölçüde uyumluluk göstermektedir. Bu değerlendirmelere bağlı olarak denenen sıcaklık aralığında gaz ile indirgeme metodu için en uygun sıcaklık 140°C olarak belirlenmiştir.

4.2.2 Mol oranlarının elementel bor oluşumuna etkisi

Gaz ile indirgeme metodu için uygun sıcaklık belirlendikten sonra mol oranlarının bor oluşumuna etkisi incelenmiştir. Daha az karbon monoksit gazı ile tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğinin tespiti amacıyla CO/B₂O₃=3/1 mol oranına ilaveten CO/B₂O₃=2/1 mol oranı ile de indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



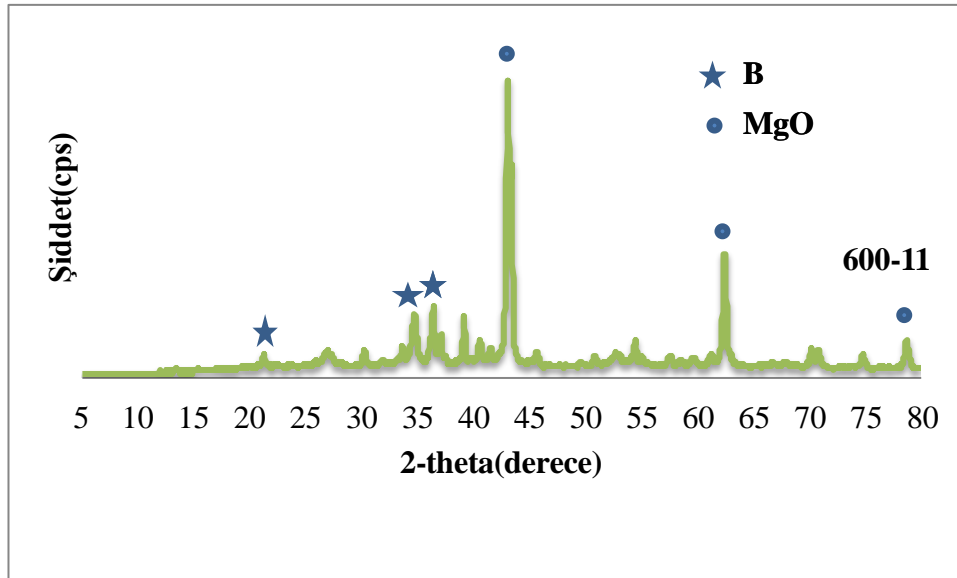
Şekil 4.6 140°C'de CO/B₂O₃=2/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği

Şekil 4.6'da 140°C'de CO/B₂O₃=2/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği görülmektedir. Bu paternde XRD kartı EK-2'de verilen bor

oksit (ICDD Kart No: 01-076-0781, kristal sistem ortorombik, $a=4,6130 \text{ \AA}$ $b= 7,8030 \text{ \AA}$, $c=4,1290 \text{ \AA}$) fazı görülmüştür. Belirtilen ICDD kart numarasına göre bor oksitin 100'lük şiddetteki piki 31,22 derecesinde gözükmemektedir. Elde edilen sonuca bakıldığında bu pik görülmektedir. Yine aynı kart numarasına ait 44,98'deki bor oksit piki de grafikte görülmektedir. 140°C'de $\text{CO/B}_2\text{O}_3=2/1$ mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elementel bor tozunun oluşmadığı ve gönderilen karbon monoksit miktarının bor oksiti tamamen redüklemeye yetmediği değerlendirilmektedir. Karbon monoksit gazının daha az miktarda gönderilmesi reaksiyona girmeden çıkan bor oksit fazının görülmesine neden olmaktadır. Reaksiyona girmemiş olan bor oksit fazı Li ve arkadaşlarının (2013) yaptıkları çalışmada gösterdikleri bor oksitin XRD paterni ile de uyumludur.

4.3 Karakterizasyon Çalışmaları

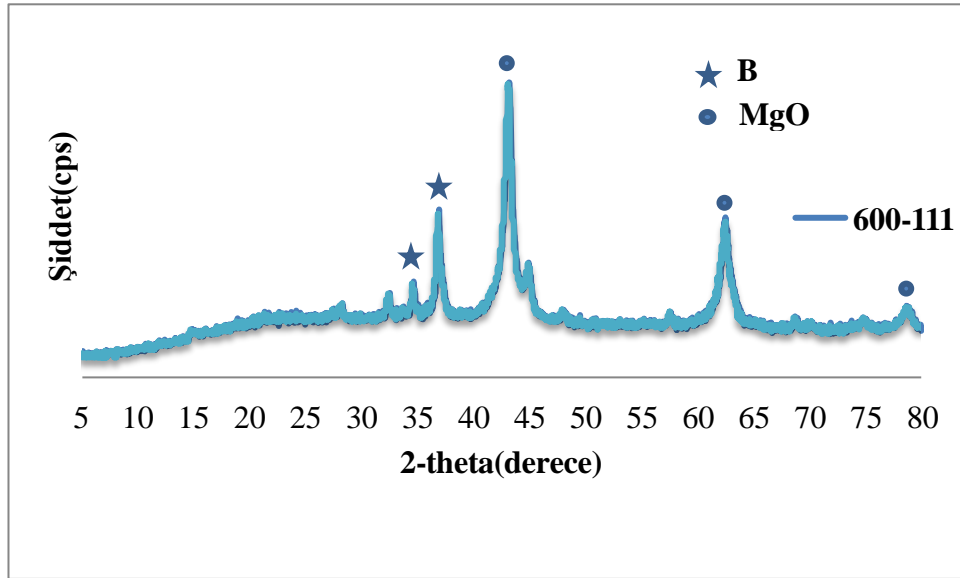
4.3.1 Bor ürünlerinin X ışınları difraktometresi ile karakterizasyonu



Şekil 4.7 Stokiyometrik oranda gerçekleştirilen reaksiyona ait XRD grafiği

Şekil 4.7, mekanokimyasal sentez yöntemi ile stokiyometrik oranda gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun XRD paternini göstermektedir. Bu paternde XRD kartı EK-3'de verilen magnezyum oksit (ICDD Kart No:00-004-0829, kristal sistem kübik,

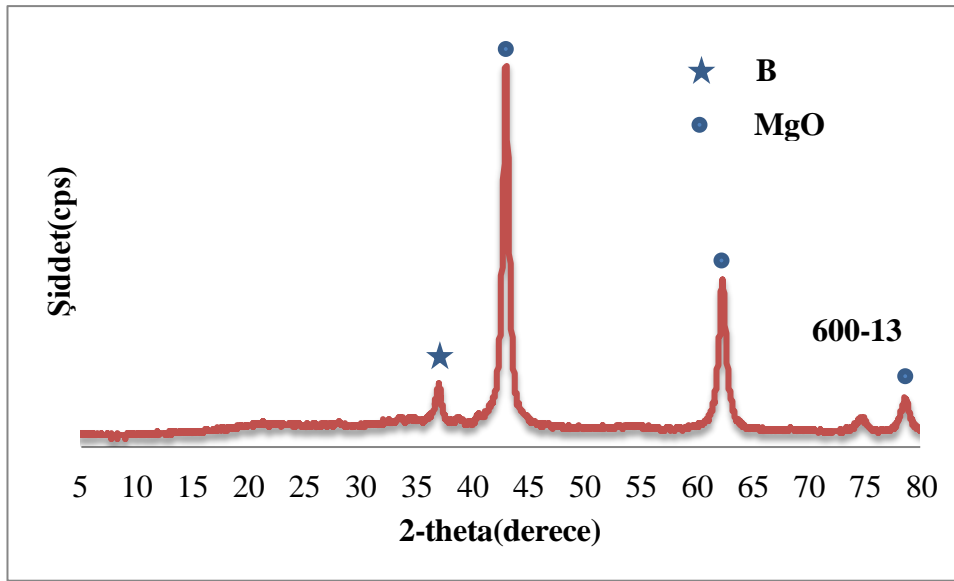
$a=b=c= 4,2130\text{\AA}$) ve XRD kartı EK-4’de verilen elementel bor (ICDD Kart No: 01-074-5416, kristal sistem trigonal, $a=b=4,9100\text{ \AA}$, $c= 12,5700\text{ \AA}$) fazları görülmüştür. Belirtilen ICDD kart numarasına göre magnezyum oksitin 100’lük şiddetteki piki 42,91 derecesinde gözükmemektedir. Elde edilen sonuca bakıldığında bu pik görülmektedir. Yine aynı kart numarasına ait 62,30’daki magnezyum oksit piki de paternden görülmektedir. 78,61 derecesinde görülmesi düşünülen magnezyum oksit piki de paternde görülmektedir. Ayrıca ana piki 20,16’da olan elementel bora ait pik de grafikte yer almaktadır. Stokiyometrik oranda gerçekleştirilen reaksiyonda, reaksiyon sonucuna bağlı olarak elde edilmesi planlanan reaksiyon ürünleri elementel bor ve magnezyum oksitin oluşmuş olduğu buna bağlı olarak da istenen reaksiyonun gerçekleşmiş olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.8 Mg tozunun %1 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyona ait XRD grafiği

Şekil 4.8, mekanokimyasal sentez yöntemi ile Mg tozunun %1 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun XRD paternini göstermektedir. Bu paternde XRD kartı EK-5’de verilen magnezyum oksit (ICDD Kart No:01-071-9574, kristal sistem kübik, $a=b=c= 4,2030\text{\AA}$) ve XRD kartı EK-4’de verilen elementel bor (ICDD Kart No: 01-074-5416, kristal sistem trigonal, $a=b=4,9100\text{ \AA}$, $c= 12,5700\text{ \AA}$) fazları görülmüştür. Belirtilen ICDD kart numarasına göre magnezyum oksitin 100’lük şiddetteki piki 43,0 derecesinde gözükmemektedir. Elde edilen sonuca bakıldığında bu pik

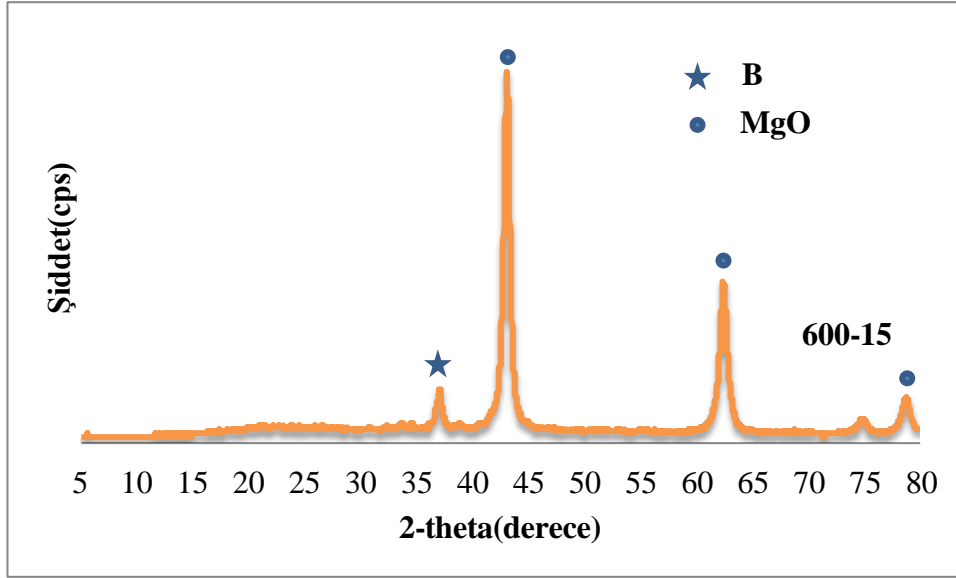
görülmektedir. Yine aynı kart numarasına ait 62,45'deki magnezyum oksit piki de paternden görülmektedir. 78,82 2-theta derecesinde görülmesi düşünülen magnezyum oksit piki de paternde görülmektedir. Elde edilen paternde 36,4'de oluşan pik elementel bor pikine aittir. Mg tozunun %1 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyonda, reaksiyon sonucuna bağlı olarak elde edilmesi planlanan reaksiyon ürünleri elementel bor ve magnezyum oksitin oluşmuş olduğu buna bağlı olarak da istenen reaksiyonun gerçekleşmiş olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.9 Mg tozunun %3 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyona ait XRD grafiği

Şekil 4.9, mekanokimyasal sentez yöntemi ile Mg tozunun %3 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun XRD paternini göstermektedir. Bu paternde XRD kartı EK-3'de verilen magnezyum oksit (ICDD Kart No:00-004-0829, kristal sistem kübik, $a=b=c= 4,2130\text{Å}$) ve XRD kartı EK-4'de verilen elementel bor (ICDD Kart No: 01-074-5416, kristal sistem trigonal, $a=b=4,9100\text{ Å}$, $c= 12,5700\text{ Å}$) fazları görülmüştür. Belirtilen ICDD kart numarasına göre magnezyum oksitin 100'lük şiddetteki piki 42,91 derecede gözükmektedir. Elde edilen sonuca bakıldığında bu pik keskin bir şekilde görülmektedir. Yine aynı kart numarasına ait 62,30'daki magnezyum oksit piki de kendini göstermektedir. 78,61 derecesinde görülmesi düşünülen magnezyum oksit piki de paternde görülmektedir. Elde edilen paternde 36,48'de oluşan pik elementel bor pikine aittir. Mg tozunun %3 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyonda,

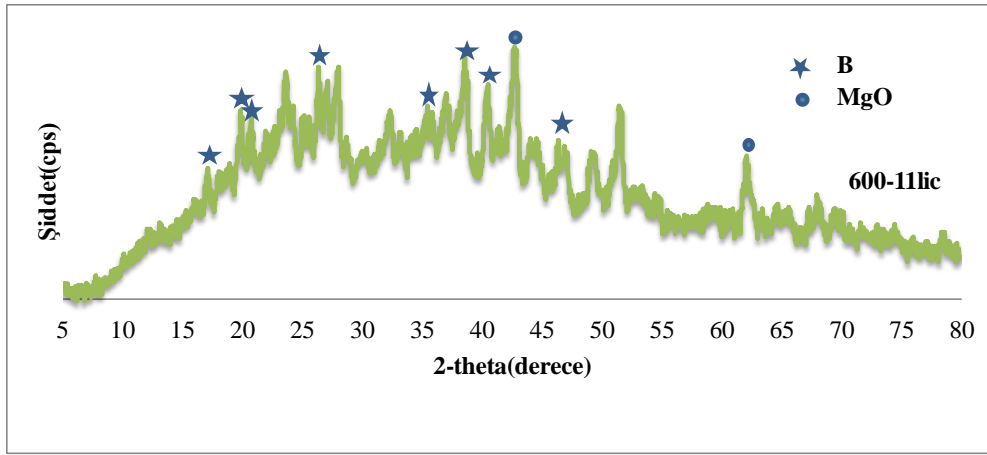
reaksiyon sonucuna bağlı olarak elde edilmesi planlanan reaksiyon ürünleri elementel bor ve magnezyum oksitin oluşmuş olduğu buna bağlı olarak da istenen reaksiyonun gerçekteleşmiş olduğunu söyleyebiliriz.



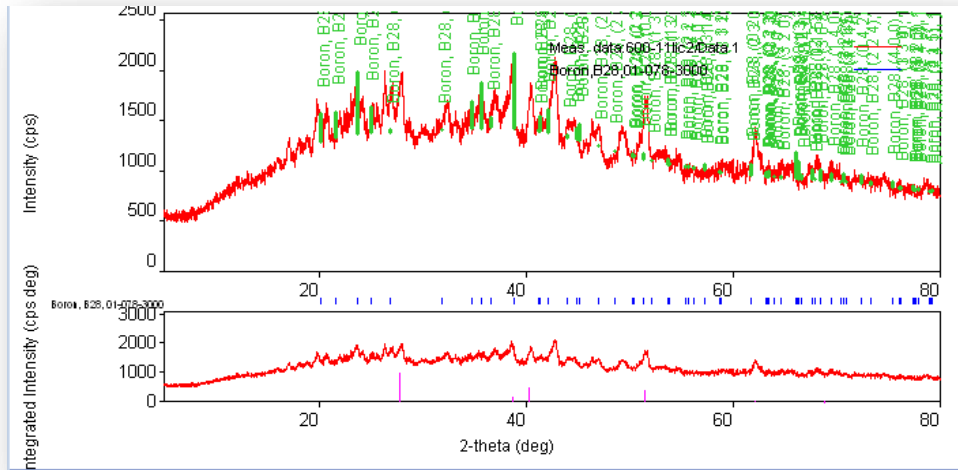
Şekil 4.10 Mg tozunun %5 fazlası ile gerçekteleştirilen reaksiyona ait XRD grafiği

Şekil 4.10, mekanokimyasal sentez yöntemi ile Mg tozunun %5 fazlası ile gerçekteleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun XRD paternini göstermektedir. Bu paternde XRD kartı EK-5’de verilen magnezyum oksit (ICDD Kart No: 01-071-9574, kristal sistem kübik, $a=b=c= 4,2030\text{Å}$) ve XRD kartı EK-4’de verilen elementel bor (ICDD Kart No: 01-074-5416, kristal sistem trigonal, $a=b=4,9100\text{ Å}$, $c= 12,5700\text{ Å}$) fazları görülmüştür. Belirtilen ICDD kart numarasına göre magnezyum oksitin 100’lük şiddetteki piki 43,0 derecede keskin bir şekilde kendini göstermektedir. Yine aynı kart numarasına ait 62,45’deki magnezyum oksit piki de paternden görülmektedir. 78,82 derecede görülmesi düşünölen magnezyum oksit yardımcı piki de paternde yer almaktadır. Elde edilen paternde 36,63’de oluşan pik elementel bor pikine aittir. Mg tozunun %5 fazlası ile gerçekteleştirilen reaksiyonda, reaksiyon sonucuna bağlı olarak elde edilmesi planlanan reaksiyon ürünleri elementel bor ve magnezyum oksitin oluşmuş olduğu buna bağlı olarak da istenen reaksiyonun gerçekteleşmiş olduğunu söyleyebiliriz.

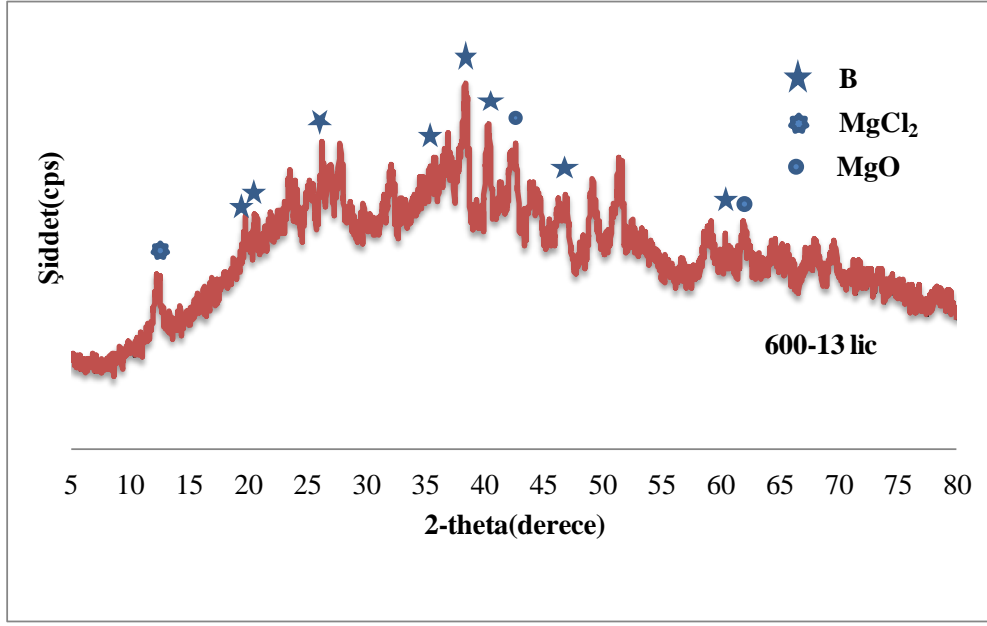
Sinterleme sonrasında elde edilen ürün XRD paternlerinden de anlaşılacağı üzere elementel bor ve magnezyum oksit fazları içermektedir fakat magnezyum oksit pikleri bor piklerini örttüğünden dolayı bor fazının görülmesini zor hale getirmektedir. Bu nedenle bor fazını ortaya çıkarmak ve mevcut yapıdaki magnezyum oksiti uzaklaştırmak amacıyla stokiyometrik oranda, magnezyumun %3 ve %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyonda meydana gelen ürünlere saflaştırma işlemi yapılmıştır ve sonrasında elde edilen numunelerin XRD analizi gerçekleştirilmiştir.



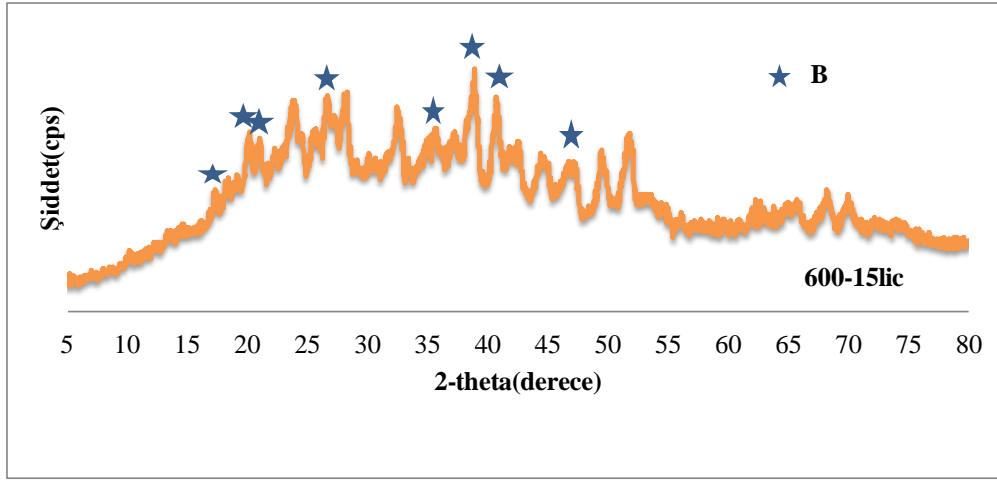
Şekil 4.11 Stokiyometrik oranda gerçekleştirilen reaksiyonun liç işleminden sonraki XRD grafiği



Şekil 4.12 Stokiyometrik oranda gerçekleştirilen reaksiyonun liç işleminden sonraki XRD grafiğinin bor fazları ile eşleştirilmiş görüntüsü



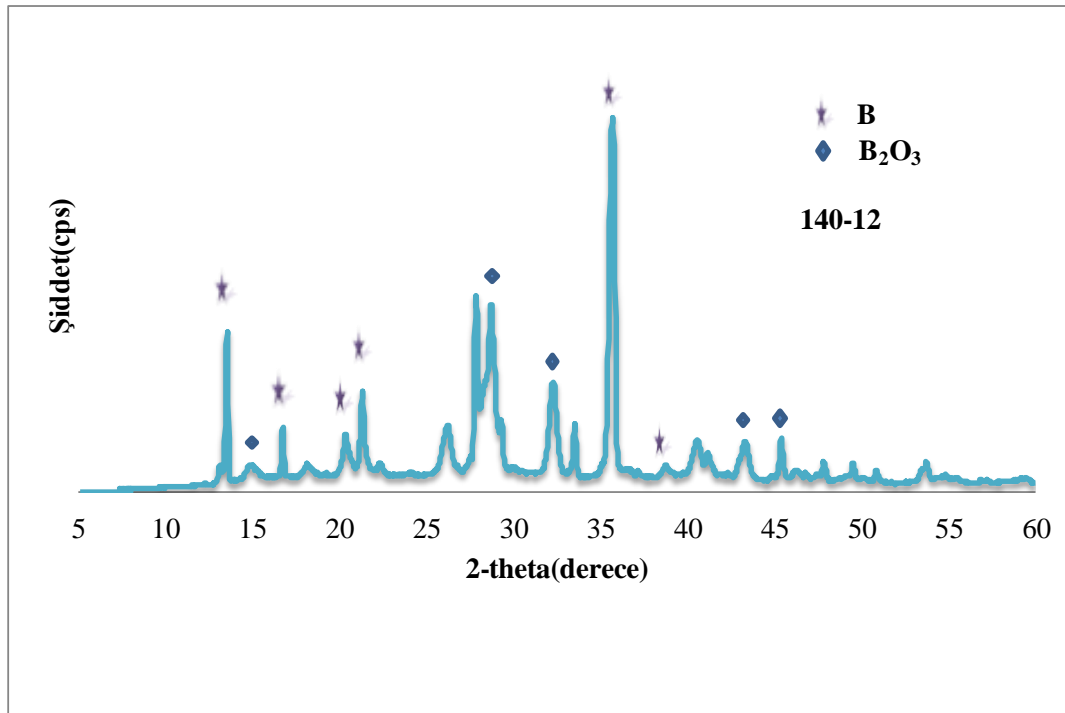
Şekil 4.13 Magnezyumun %3 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyonun liç işleminden sonraki XRD grafiği



Şekil 4.14 Magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyonun liç işleminden sonraki XRD grafiği

HCl asit ile yıkama işleminden sonra alınan XRD grafiklerine bakıldığında genel olarak benzer grafikler elde edilmiştir. Stokiyometrik oranda ve %3 magnezyum fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan meydana gelen ürünlerde çok belirgin olmasa da magnezyum oksite ait fazlara rastlanmaktadır. Özellikle 100'lük şiddette ana piki olan 42,9 derecedeki bu faz yıkamalar sonrasında tamamen yok edilememiştir. %5

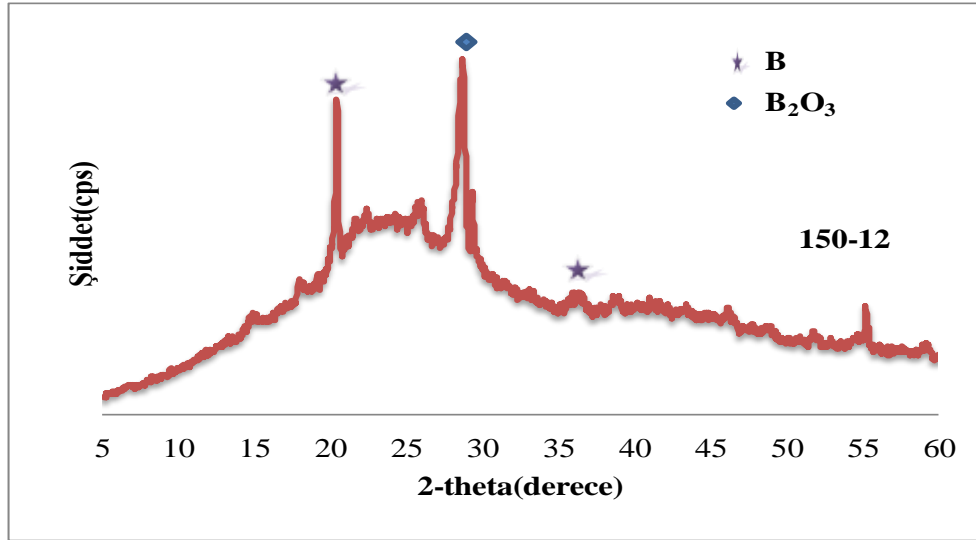
magnezyum fazlası ile yapılan reaksiyondaki ürüne bakıldığında esas safsızlık olan magnezyum oksitin büyük oranda yok edildiği ve XRD kartı EK-6'da verilen elementel bora ait fazların (ICDD Kart No: 01-078-3000, kristal sistem ortorombik, $a=5,0400 \text{ \AA}$, $b=5,6100 \text{ \AA}$, $c=6,9200 \text{ \AA}$) belirgin bir şekilde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ayrıca 600-13 kodlu numuneye ait grafikte Mg ile HCl asitin reaksiyona girmesi sonucu beklenen magnezyum klorüre (ICDD Kart No: 01-072-4631, kristal sistem triklinik, $a= 6,6950 \text{ \AA}$, $b=7,6630 \text{ \AA}$, $c= 6,0840 \text{ \AA}$) ait pik 12,80 derecede gözükmemektedir. Saflaştırma işleminden sonra dikkat edilecek bir husus yapıda elementel bor ile beraber oluşmuş olabilen magnezyum borat veya magnezyum klorür fazlarının varlığıdır. Oluşan bu fazlar elde edilen borun safiyetini ve tepkime verimini önemli ölçüde etkilemektedir (Ağaoğulları vd. 2010).



Şekil 4.15 140°C'de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği

Şekil 4.15, 140°C'de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD paternini göstermektedir. Bu paternde XRD kartı EK-7'de verilen elementel bor (ICDD Kart No: 00-011-0617, kristal sistem tetragonal, $a= b=10,1000 \text{ \AA}$, $c=14,2800 \text{ \AA}$) ve XRD kartı EK-8'de verilen bor oksit (ICDD Kart No: 01-072-0626,

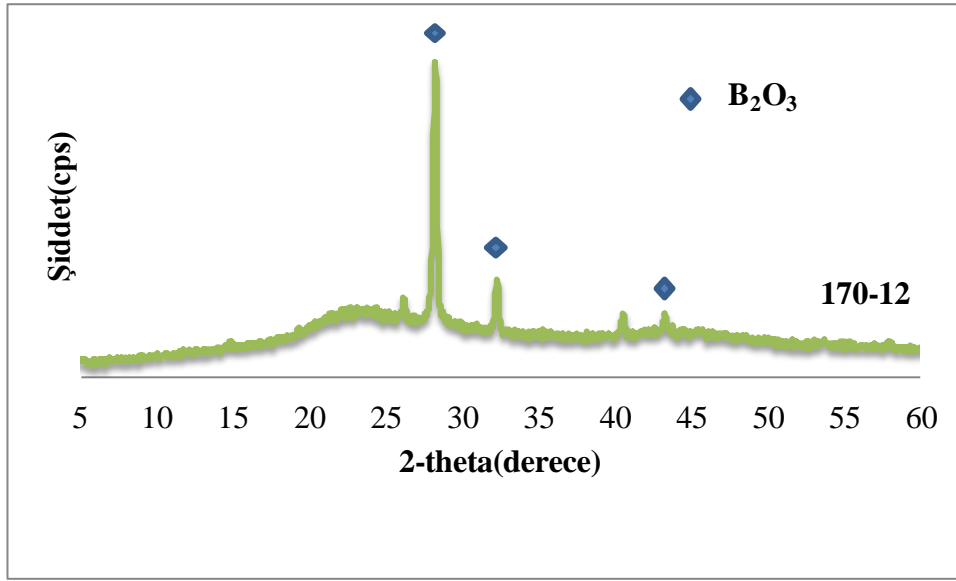
kristal sistem hekzagonal, $a=b=4,3358 \text{ \AA}$, $c=8,3397 \text{ \AA}$) fazları görülmüştür. Belirtilen ICDD kart numarasına göre elementel borun 100'lük şiddetteki piki 17,62 derecede gözükmemektedir. Elde edilen sonuca bakıldığında bu pik görülmektedir. Yine aynı kart numarasına ait 13,89'daki bor piki de 13,46 civarında gözükmemiştir. 20,64'de görülmesi planlanan pik 20,26'da görülürken, 21,60'da beklenen pik 21,52'de görülmektedir. Bir diğer yardımcı pik olan 36,88 deki elementel bor fazı keskin bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Elde edilen paternde 32,16 ve 28,62'de görülen pikler bor oksite ait pikler olarak belirlenmiştir. 140°C'de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elementel bor tozunun belirtilen kart numarasındaki faz ile uyum içinde ve büyük ölçüde oluşmuş olduğu, buna rağmen mevcut tozun reaksiyona girmemiş bor oksit de içerdiği değerlendirilmektedir.



Şekil 4.16 150°C'de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği

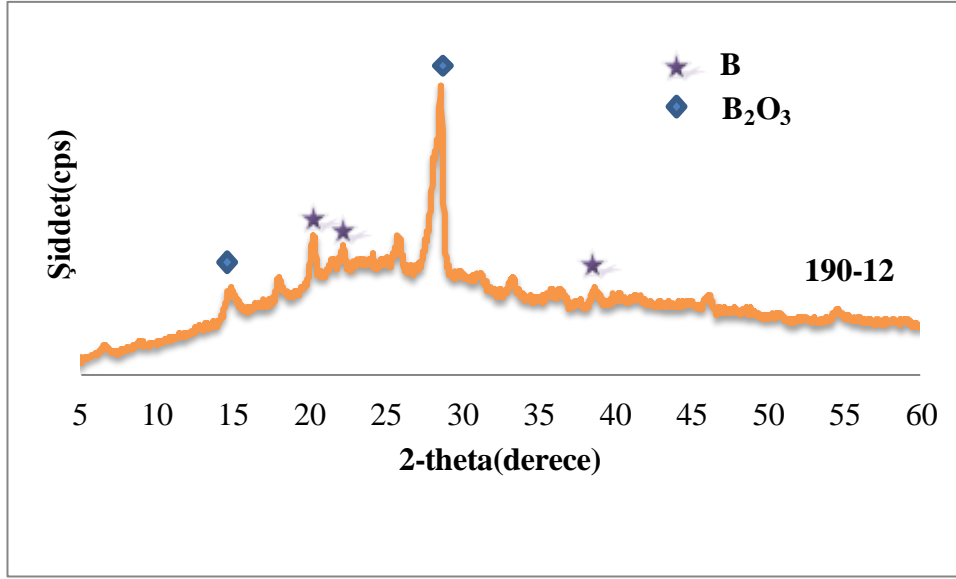
Şekil 4.16, 150°C'de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD paternini göstermektedir. Bu paternde XRD kartı EK-8'de verilen bor oksit (ICDD Kart No: 01-072-0626, kristal sistem hekzagonal, $a=b=4,3358 \text{ \AA}$, $c=8,3397 \text{ \AA}$) ve XRD kartı EK-9'da verilen elementel bor (ICDD Kart No:03-065-2589, kristal sistem tetragonal, $a= b=8,8000 \text{ \AA}$, $c=5,0500 \text{ \AA}$) fazları görülmüştür. Belirtilen ICDD kart numarasına göre elementel borun 100'lük şiddetteki piki 20,17 derecede

gözükmektedir. Elde edilen sonuca bakıldığında bu pik keskin bir pik olarak görülmektedir. Yine aynı kart numarasına ait 36,88 deki yardımcı bor piki de 36,6 civarında gözükmiştir. 28,7’de görülen keskin pik ise bor oksite aittir. 150°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elementel bor tozunun oluşmaya başladığı, buna rağmen mevcut tozun reaksiyona girmemiş bor oksit içerdiği değerlendirilmektedir.



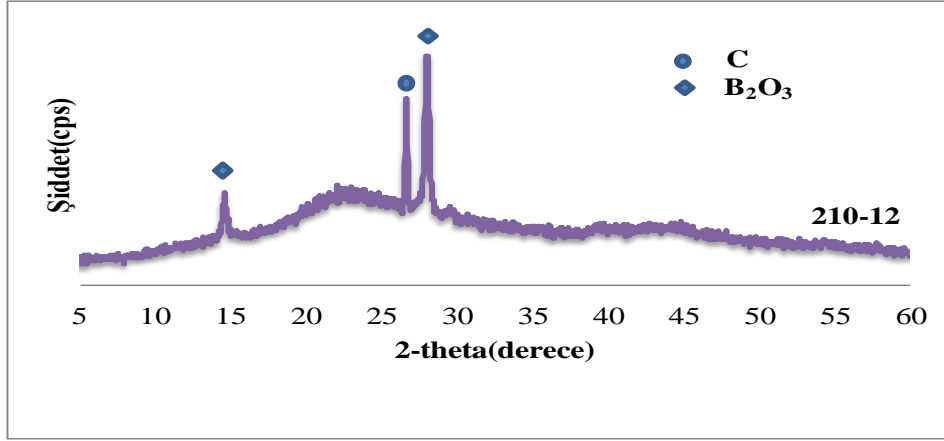
Şekil 4.17 170°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği

Şekil 4.17, 170°C CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD paternini göstermektedir. Bu paternde XRD kartı EK-8’de verilen bor oksit (ICDD Kart No: 01-072-0626, kristal sistem hekzagonal, a=b=4,3358 Å, c=8,3397 Å) fazı görülmüştür. Belirtilen ICDD kart numarasına göre paternde görülen 28,3’deki keskin pik bor oksit ile eşleştirilmiştir. Grafiğe bakıldığında ana piki 17,6 veya 20,17 civarında olan elementel bora ait fazlara rastlanmamıştır. 170°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda mevcut bor oksit tozunun reaksiyona girmediği gözlenmiştir. 140 ve 150°C’de reaksiyon gerçekleşirken aynı şartlarda 170°C’de reaksiyonun gerçekleşmemiş olması beklenmedik bir durum olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.18 190°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği

Şekil 4.18, 190°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD paternini göstermektedir. Bu paternde XRD kartı EK-9’da verilen elementel bor (ICDD Kart No:03-065-2589, kristal sistem tetragonal, a= b=8,8000 Å, c=5,0500 Å) ve XRD kartı EK-10’da verilen bor oksit (ICDD Kart No:00-006-0297, kristal sistem kübik, a=b=c= 10,0550 Å) fazları görülmüştür. Belirtilen ICDD kart numarasına göre elementel borun 100’lük şiddetteki piki 20,16 derecede gözükmektedir. Elde edilen sonuca bakıldığında bu pik görülmektedir. Yine aynı kart numarasına ait 22,66 daki bor piki de 22,46 civarında gözükmiştir. Aynı kart numarasına ait elementel borun bir diğer yardımcı piki 38,2’de gözükmiştir. 28,68’de görülen keskin pik ise bor oksite aittir. 190°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elementel bor tozunun oluşmaya başladığı, buna rağmen mevcut tozun reaksiyona girmemiş bor oksit de içerdiği değerlendirilmektedir.



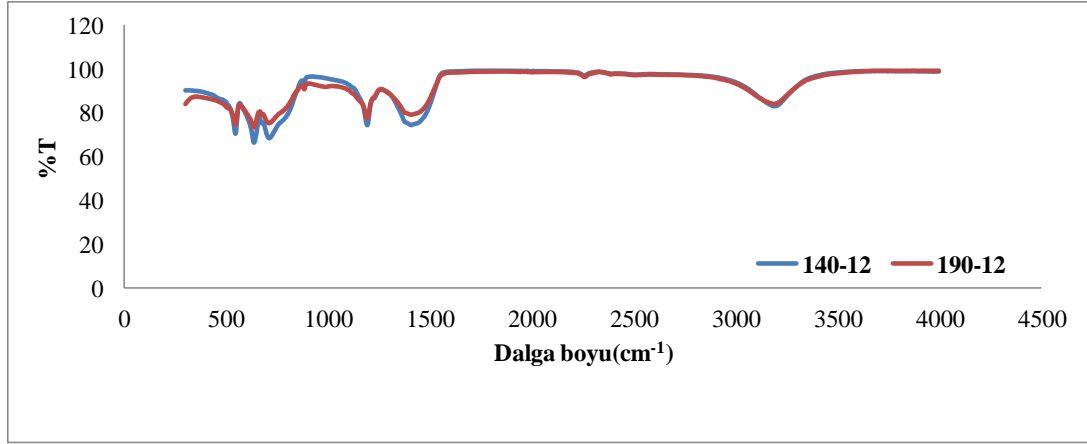
Şekil 4.19 210°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD grafiği

Şekil 4.19, 210°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun XRD paternini göstermektedir. Bu paternde XRD kartı EK-11’de verilen karbon (ICDD Kart No:00-026-1076, kristal sistem hekzagonal, a= b=2,4560 Å, c= 20,0880 Å) ve XRD kartı EK-10’da verilen bor oksit (ICDD Kart No:00-006-0297, kristal sistem kübik, a=b=c=10,0550 Å) fazları görülmüştür. Belirtilen ICDD kart numarasına göre paternde elementel bora ait pike rastlanmamıştır. Elementel bor yerine 100 lük şiddete sahip piki 26,6 da olan karbon fazı ortaya çıkmıştır. Bu durum karbon monoksitin oto-redüksiyona uğrayıp karbon oluşturduğu sonucunu açığa çıkarmıştır. 28,1’de görülen keskin pik ise bor oksite aittir. 210°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elementel bor tozunun oluşmadığı, buna rağmen mevcut tozun reaksiyona girmemiş bor oksit ve karbon monoksitin oto-redüksiyonu ile oluşan karbon fazı içerdiği değerlendirilmektedir. Bu durum yüksek sıcaklıklara ulaşıldığında karbon monoksitin $2CO \rightarrow CO_2 + C$ reaksiyonuna göre kendi kendini indirgeyerek karbon oluşumuna doğru yöneldiğini göstermektedir (Ehrensberger vd. 1997). Bu sebeple daha yüksek sıcaklıklarda indirgeme işlemi gerçekleştirilmemiştir.

4.3.2 Bor ürünlerinin FT-IR spektroskopisi ile karakterizasyonu

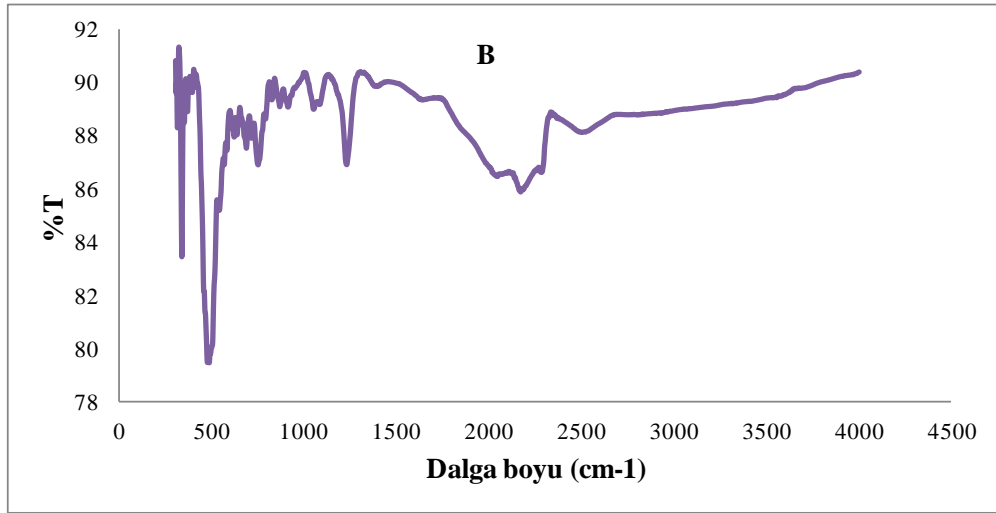
Gaz ile indirgeme metodunda elde edilen ürünlerdeki B-B bağlarını görebilmek amacı ile FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçları değerlendirildiğinde elementel bor fazının en belirgin şekilde görüldüğü 140°C’de ve buna ilave olarak yine elementel bor

fazının görüldüğü 190°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozlara FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Bu tozlara ait analiz grafiği şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20 140°C ve 190°C’de CO/B₂O₃=3/1 mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun FT-IR grafiği

B-B bağlarının hangi dalga boyu aralığında olduğuna dair fikir sahibi olabilmek için yüksek saflıkta ticari bor örneğinin FT-IR analizi yapılmıştır ve literatürdeki verilerle karşılaştırılmıştır.

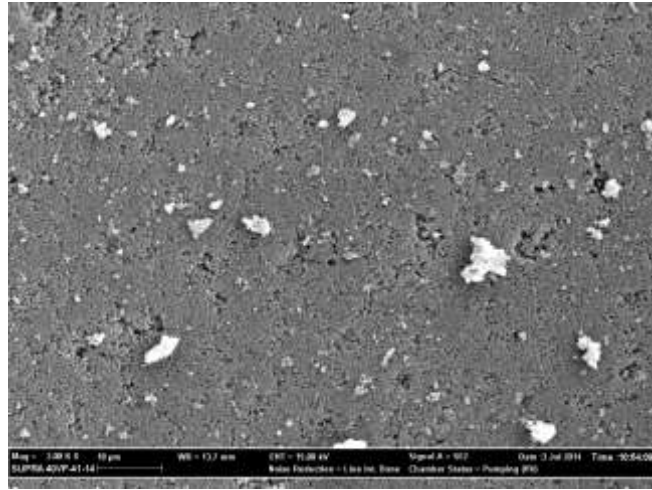


Şekil 4.21 Ticari bor örneğinin FT-IR grafiği

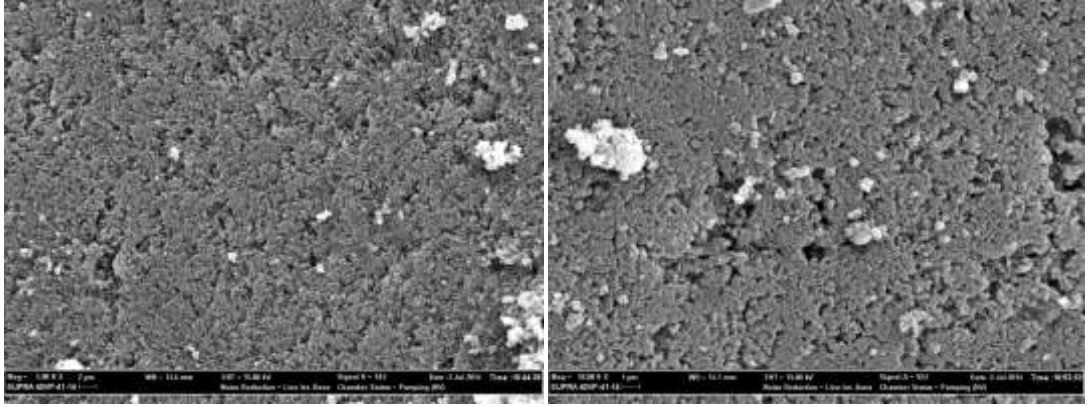
140°C ve 190°C’de elde edilen ürünler ticari bor örneğinin FT-IR sonuçları literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında 550 cm⁻¹ dalga boyundaki gerilmenin B₅ formundaki B-B bağlarına ait olduğunu söyleyebiliriz (Zhai vd. 2002). Yine 636 cm⁻¹ civarındaki gerilmelerin de B₄ formundaki B-B bağlarını ifade ettiğini söylemek mümkündür (Zhai vd. 2003). 1460 cm⁻¹ de meydana gelen gerilme B-O bandına ait olup üründe reaksiyona girmemiş hammadde olan bor oksitten dolayı bu gerilmenin görülmesi olağandır. Yine 1195 cm⁻¹ de ve 780 cm⁻¹ de bor oksitin deformasyonundan dolayı meydana gelen gerilme gözükmemektedir (Shin vd. 2011). Ticari bor örneğinde 335 cm⁻¹ dalga boyunda bir gerilme görülmüştür, üretilen tozlarda bu gerilmeye rastlanmamıştır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde elde edilen XRD sonuçları ile uyumluluk gösterdiğini söylemek ve elementel borun gözlenen B-B bağları neticesinde oluştuğunu söylemek mümkündür.

4.3.3 Bor ürünlerinin SEM ile karakterizasyonu

SEM cihazında analiz yapılmadan önce görüntüsü alınacak toz platin ile kaplanmıştır. Mekanokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen ürüne ait SEM görüntüleri şekil 4.22 ve şekil 4.23’de verilmiştir. Şekil 4.22’deki görüntü 3000 büyütme oranı ile alınmış olup, şekil 4.23’teki görüntüler sırasıyla 5000 ve 10000 büyütme oranı ile alınmıştır.

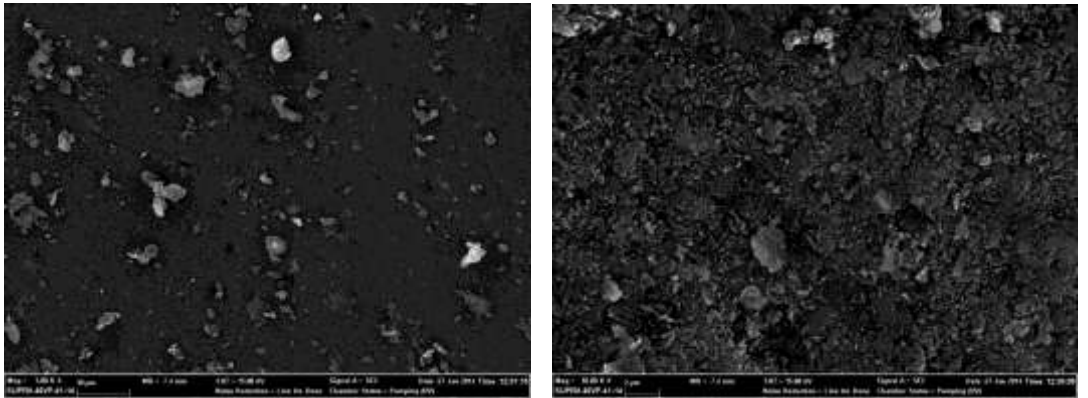


Şekil 4.22 Mekanokimyasal sentez yöntemi ile magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun SEM görüntüsü



Şekil 4.23 Mekanokimyasal sentez yöntemi ile magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun SEM görüntüleri

Mekanokimyasal sentez yöntemi ile magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun SEM görüntüleri incelendiğinde homojen bir dağılımın mevcut olduğu, büyük ve parlak şekilde gözükten küresel taneciklerin magnezyuma ait olduğu, parlak olmayan taneciklerin ise molekül ağırlığı daha düşük olan elementel bora ait olduğu değerlendirilmektedir.



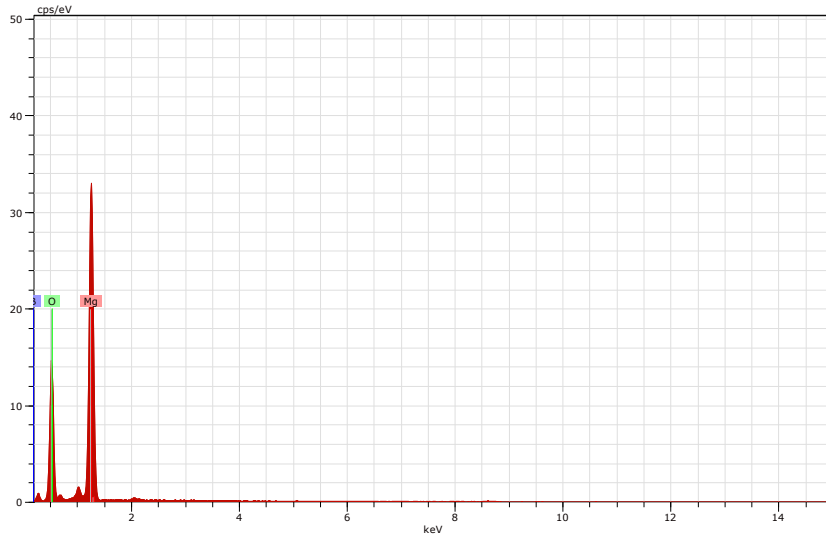
Şekil 4.24 140°C’de $\text{CO/B}_2\text{O}_3=3/1$ mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun SEM görüntüsü

Şekil 4.24 teki görüntüler sırasıyla 3000 ve 10000 büyütme oranı ile alınmıştır. 140°C’de $\text{CO/B}_2\text{O}_3=3/1$ mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen tozun SEM görüntülerine bakıldığında ise oluşan yapının homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Yapıda yer yer tabakalaşma söz konusudur. Görüntüdeki parlak kısımlar

molekül ağırlığı fazla olan bor oksite ait olup, parlak olmayan kısımlar ise molekül ağırlığı daha az olan elementel boru temsil etmektedir.

4.3.4 Bor ürünlerinin EDS ile karakterizasyonu

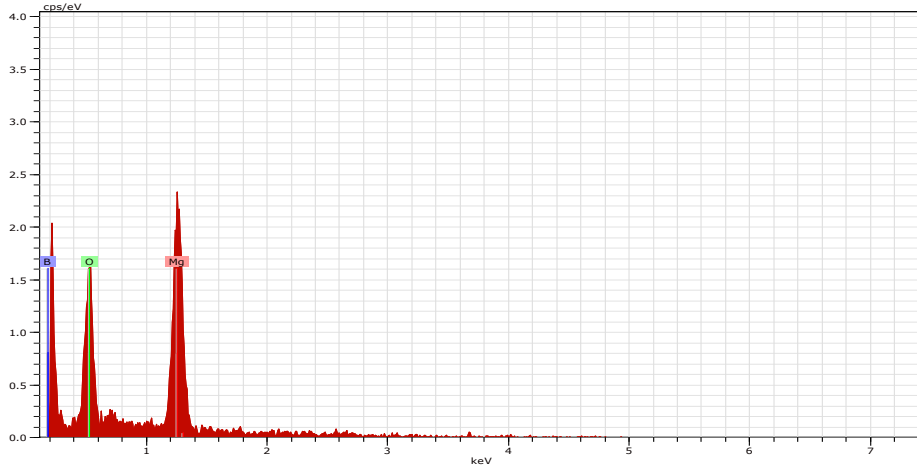
Mekanokimyasal sentez yönteminde magnezyumun %5 fazlası ile elde edilen reaksiyonda meydana gelen ürüne ait EDS sonucu şekil 4.25’de verilmiştir.



Şekil 4.25 Mekanokimyasal sentez yöntemi ile liç işleminden önce magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun EDS görüntüsü

Çizelge 4.1 Mekanokimyasal sentez yönteminde liç işleminden önce elde edilen EDS sonuçları

	%Ağırlık	%Atomik
Mg	47,25	35,60
O	45,42	51,98
B	7,33	12,42



Şekil 4.26 Mekanokimyasal sentez yöntemi ile liç işleminden sonra magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun EDS görüntüsü

Çizelge 4.2 Mekanokimyasal sentez yönteminde liç işleminden sonra elde edilen EDS sonuçları

	%Ağırlık	%Atomik
Mg	32,30	19,50
O	25,85	23,70
B	41,86	56,80

Mekanokimyasal sentez yönteminde liç öncesi ve sonrası elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlarına bakıldığında, üretimdeki en büyük safsızlık olan magnezyum oksit in liç işleminden sonra büyük oranda uzaklaştırıldığı görülmektedir. Ayrıca elementel analiz sonuçlarının yıkama işleminden önceki ve sonraki XRD grafikleri ile de uyumlu olduğu gözlenmektedir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

1. Mekanokimyasal sentez yönteminde reaksiyon süresi ve stokiometrik katsayı olmak üzere iki parametre incelenmiştir. 1:3,3 toz bilya ağırlık oranı sabit tutularak yapılan çalışmalarda 400 dakikalık öğütme sonrasında magnezyum tozunun reaksiyona girmediği ve indirgeme için yeterli bir süre olmadığı sonucuna varılmıştır. 600 dakika öğütme süresinde magnezyum tozunun bor oksitteki oksijenleri koparma eğiliminin fazla olmasından dolayı magnezyum tozunun %1, %3 ve %5 fazlası ile çalışmalar yapılmış fakat önemli derecede bir farklılığa rastlanmamıştır ve her birinde indirgeme reaksiyonunun gerçekleştiği gözlenmiştir.
2. Mekanokimyasal sentez ile yapılan çalışmalarda önemli parametrelerden biri olan karışım oranı (toz/bilya) yükseldikçe tepkime daha kısa sürede gerçekleşerek yüksek oranlarda ürün elde edilebilmektedir. Reaksiyon süresini azaltmak için bu çalışmada sabit tutulmuş olan toz/bilya oranı arttırılabilir.
3. İndirgeme sonucunda oluşan magnezyum oksit saflaştırma prosesi ile büyük ölçüde uzaklaştırılarak elementel bor elde edilmiştir. İndirgeme reaksiyonlarında en iyi sonuç magnezyumun %5 fazlası ile yapılan çalışmalarda görülmüştür. Bunun sebebi olarak da fazla magnezyum tozunun bor oksitteki oksijeni daha fazla oranda koparma eğiliminde olduğu düşünülmüştür.
4. Daha önce denenmemiş bir yöntem olan karbon monoksit ile indirgeme metoduyla yapılan çalışmalarda en önemli parametre olan sıcaklığın elementel bor oluşumuna etkisi incelenmiştir. $CO/B_2O_3=2/1$ mol oranında karbon monoksit gazının bor oksiti indirgemek için yeterli olmadığı görülmüş ve kesikli sistem düzeneğinde en iyi sonuçlar $CO/B_2O_3=3/1$ mol oranında ve $140^{\circ}C$ 'de elde edilmiştir. Reaksiyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleşebiliyor olması bu yöntemi üstün kılan özelliklerden biri haline getirmiştir. İndirgeme işlemi kesikli reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Yöntem daha önce denenmediği için

geliştirilmeye açık bir durumdadır. Buna bağlı olarak karbon monoksit gazının sürekli bir şekilde sisteme verilmesi sağlanarak hem reaksiyon süresi azaltılabilir hem de demir çelik fabrikalarında elde edilen ve CO içeren yüksek fırın gazı kullanılarak ekonomik yöntemlerle pahalı bor uç ürünlerinin elde edilmesi sağlanabilir. Yine bu yöntemle indirgenmiş bor uç ürünü olan bor karbürün üretilebilirliği araştırılabilir. Yapılan bu çalışma bu aşamada ileride yapılabilecek olan alternatif yollarla indirgenmiş bor ürünleri eldesi için ön bir çalışma niteliğindedir.

5. Doğrudan gaz ile indirgemedeki reaksiyon sonrası saflaştırma yapılamadığından reaksiyona yeterince saf hammadde girişi sağlanmalıdır. Kinetik nedenlerden dolayı indirgemesi yapılacak bileşik yeterince ince tozlardan oluşmalıdır. Bu çalışmada indirgemesi yapılmış olan bor oksit tozları ince yapıda olmayıp, granül halinde bulunmaktadır. Bu nedenle daha iyi verim alabilmek adına indirgeme reaksiyonu gerçekleşmeden önce bor oksit tozlarına ön bir işlem uygulanıp nano boyuta getirilebilirler. Nitekim Vignolo ve arkadaşlarının (2012) yaptığı çalışma da literatür araştırmasında belirtildiği üzere bu teoriyi desteklemektedir.
6. Elementel bor düşük atom ağırlığından dolayı kalitatif ve kantitatif analizi zor olan bir elementtir. Özellikle kantitatif analizi şu ana kadar yapılan çalışmalarda açık bir şekilde sunulmamış olmakla beraber, yüksek saflıkta elementel bor eldesi için bu konudaki çalışmaların artırılması gerekmektedir.
7. Bu çalışmada gaz ile indirgeme yöntemi ekonomikliği ve düşük sıcaklık çalışma aralığı özellikleri ile yüksek enerji gerektiren mekanokimyasal sentez yöntemine alternatif bir yöntem olarak denenmiştir. Her iki yöntem de endüstriyel boyuta taşınması bakımından geliştirilmeyi beklemektedir.
8. Kokun yakılması sonucunda oluşan karbon monoksit sanayide bir çok ürünün hammadde kaynağı olarak kullanılmakta ve sentez gazı olarak bilinmektedir. Karbon monoksit gazının güçlü indirgeyici özelliği bor ileri teknoloji

ürünlerinde hammadde kaynağı olarak kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır. Böylelikle ucuz hammadde kaynağı ile değerli bor uç ürünlerinin endüstriye katılması kolay hale gelecektir.

9. Bor birçok ürünün temel girdisi ya da katkı maddesi olmasına rağmen ülkemizdeki bor ticareti ağırlıklı olarak susuz boraks, pentaborat ve bor oksit gibi işlenmemiş bor ürünleri üzerinden yapılmakta olup, bor ileri teknoloji ürünlerinin üretimi ve ihracatı sınırlı oranda gerçekleştirilmektedir. Son yıllara bakıldığında her ne kadar iyileşme görülmüş olsa da bor uç ürünlerinin üretimi için devlet ve özel sektör işbirliğinin sağlanması ihtiyaç dahilindedir. Ülkemizin büyük oranda rezerve sahip olduğu boru işleme bor ticaretini de büyük oranda canlandırmış olacaktır.

KAYNAKLAR

- Acarkan, N. 2002. "Bor Ürün çeşitleri ve kullanım alanları", I. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim, Kütahya.
- Ağaoğulları, D., Balcı, Ö. and Duman, İ. 2010. "Mechanisms and Effects of Various Reducing Agents on the Fabrication of Elemental Boron", Roznov pod Radhostem, Czech Republic.
- Allen, R. H. and Ibrahim, J. 1991. "Preparation of high purity boron", Patent No: 255,446.
- Alp, E., Karaçay, E. ve Cabbar, C. H. 2013. "Düşük sıcaklıkta bor karbür üretimi ve karakterizasyonu", Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, Cilt 28, (2), 293-302.
- Anonim. 2013. Bor Sektör Raporu. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Anonymous. 2000. U.S. Geological Survey Minerals Year Book, 38-39p.
- Anonymous. 2014. Web Sitesi: <http://aisscience7elements.pbworks.com/>, Erişim Tarihi: 26.06.2014.
- Anonymous. 2014. Web Sitesi: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrometalurji>, Erişim Tarihi: 27.08.2014.
- Anonymous. 2014. Web Sitesi: <http://www.etimaden.gov.tr/>, Erişim Tarihi: 27.08.2014.
- Aydın, S. and Şimşek, M. 2011. "First-principles calculations of elemental crystalline boron phases under high pressure: Orthorhombic B₂₈ and tetragonal B₄₈", Journal of Alloys and Compounds, (509), 5219.
- Balcı, Ö. 2010. "Termal Dissosiasyon Yoluyla Gaz Fazdan Elementer Bor Üretimi". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı, 27-60, İstanbul.
- Balcı, Ö. ve Duman, İ. 2010. "Elementer Bor Üretim Yöntemlerine Genel Bakış". Teknik Yazı, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası, 1-7.

- Barth, R.F., Coderre, J.A., Vicente, M.G. and Blue, T.G. 2005. "Boron Neutron Capture Therapy of Cancer: Current Status and Future Prospects". *Clinical Cancer Research* (11), 3987-3988.
- Bean, K.E. and Okla, W.E.M.M. 1962. "Boron Deposition Method", Patent No:3,053,636.
- Bilen, M., Gürü, M. and Çakanyıldırım, Ç. 2013. " Role of NaCl in NaBH₄ production and its hydrolysis", *Energy Conversion and Management*,(72), 134-140.
- Boily, S., Alamdari, H.D. and Dubuc, R., Gaudet J. 2003. "Process for the production of elemental boron by solid state reaction", Patent No: 2,365,541.
- Bourbigot, S., Bras, M.,L, Leewendal, R., Shen, K., K, and Schubert, D. 1999. "Recent advances in the use zinc borates in flame retardancy of EVA", *Polymer Degradation and Stability*, (64), January, Elsevier.
- Cantaş, C. 2007. "Magnezyum İndirgemesiyle Susuz Borik Asitten Elementel Bor Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Müh. Anabilim Dalı, 5-7, 17-21.
- Çakanyıldırım, Ç. and Gürü, M. 2008." Processing of LiBH₄ from its elements by ball milling method", *Renewable Energy*, (33), 2388-2392.
- Çakanyıldırım, Ç. and Gürü, M. 2010. "Processing of NaBH₄ from NaBO₂ with MgH₂ by ball milling and usage as hydrogen carrier", *Renewable Energy*,(35), 1895-1899.
- Ediz, N. ve Özday, H. 2001. "Bor Mineralleri ve Ekonomisi" D.P.Ü. FBE Dergisi, Sayı, 2.
- Ehrensberger, K., Palumbo, R., Larson, C. and Steinfeld, A. 1997. "Production of Carbon from Carbon Dioxide with Iron Oxides and High-Temperature Solar Energy", *Ind. Eng. Chem. Res.*, (36), 645.
- Gönen, M., Balköse, D., Gupta, R.B. and Ülkü, S. 2009. "Supercritical Carbon Dioxide Drying of Methanol-Zinc Borate Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, (48), 6869.

- Greim, J. and Schwetz, K.A. 2005. "Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH.
- Güney, B. 2007. "Bor Oksitten Elementel Bor Tozu Parametrelerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Müh. Anabilim Dalı, 39-46.
- Gürü, M., Ayar, B., Çakanyıldırım, Ç. and Bilen, M. 2006. "Synthesis and Characterization of Zinc Borate Pigment Resistant to Corrosion and Stable at High Temperatures", 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, 27-31 August 2006, Prague-Czech Republic.
- Gürü, M., Ayar, B., Çakanyıldırım, Ç. ve Özmen, L. 2008. "Alev ve Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Boya ve Üretim Yöntemi", TPE Dosya No: 23871.06.
- Harold, M., Baier, R.W. and Sawyer, D.L. 1958. "Process for Producing Amorphous Boron of High Purity", Patent No: 529,862.
- Jain, A., Anthonysamy, S., Ananthasivan, K., Ranganathan, R., Mittal, V., Narasimhan, S.V. and Rao, P.R.V. 2008. "Characterization of electrodeposited elemental boron", Materials Characterization (59), 890-900.
- Karaçay, E. 2008. "Bor Karbür Üretimi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. Anabilim Dalı, 11-12.
- Kılıçarslan, A., Toptan, F., Kerti, I. and Piskin, S. 2014. "Oxidation of boron carbide particles at low temperatures", Materials Letters, (128), 224.
- Kroll, W.J., Oreg, C., Nies, N.P. and Fajans, E.W. 1959. "Production of Elemental Boron", Patent No: 465,148.
- Kuehl, D.K. 1970. "Boron Production", Patent No: 3,488,152.
- Li, Y., Wang, Y., Lv, Q., Qin, Z. and Liu, X. 2013. "Synthesis of uniform plate-like boron nitride nanoparticles from boron oxide by ball milling and annealing process", Materials Letters, (108), 96-102.
- Martin, D. R. 1944. "Coordination Compounds of Boron Trichloride. I. - A Review", Chemical Reviews 34 (3), 461-473.

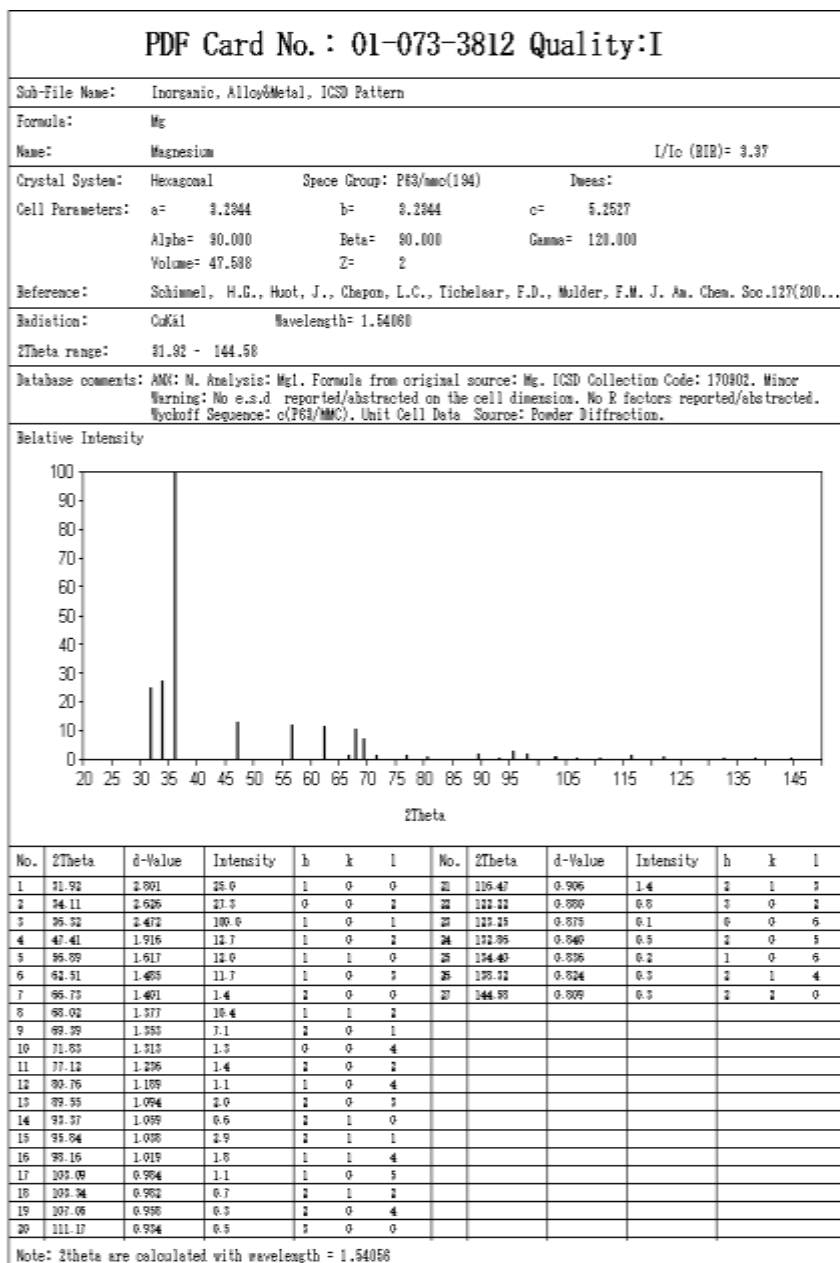
- Moon, O.M., Kang, B.-C., Lee, S.-B. and Boo, J-H. 2004. "Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method", *Thin Solid Films* 464-465, 164.
- Moss, L.R. 2014." Critical review, with an optimistic outlook, on Boron Neutron Capture Therapy (BNCT)", *Applied Radiation and Isotopes*",(88), 2.
- Pistidda, C., Garroni, S., Dolci, F., Bardaji, E.G., Khandelwal, A., Nolis, P., Dornheim, M., Gosalawit, R., Jensen, T., Cerenius, Y., Surinach, S., Baro, M.D., Lohstroh, W. and Fichtner, M. 2010. " Synthesis of amorphous $Mg(BH_4)_2$ from MgB_2 and H_2 at room temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, (508), 212-215.
- Rhodes, D. 1958. *Clay and Glazes for the Potter*, Greenberg, Newyork.
- Roskill. 1999. *The Economics of Boron*, Roskill Information Services Ltd, London England.
- Schmolla, W. 1985. "Positive Drift Effect of BN-InP Enhancement N-Channel MISFET", *International Journal of Electronics*, (58), 35.
- Schumacher, J.C. and Baier, R.W. 1961. "Production of High Quality Boron", Patent No: 729,493.
- Shin, W.G., Calder, S., Ugurlu, O. and Girshick, S.L. 2011. "Production and characterization of boron nanoparticles synthesized with a thermal plasma system", *J Nanopart Res.*, (13), 7187-7191.
- Singh, P., Singh, B., Kumar, M. and Kumar, A. 2014. "One step reduction of Boric Acid to boron carbide nanoparticles", *Ceramics International*, 1.
- Smith, R. and McBroom, R. 1992. *Boron Compounds*, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley, Canada.
- Stern, D.R. and McKenna, Q.H. 1959. "Production of Elemental Boron Electrolytically", Patent No:649,730.
- Tang, Y., Kong, X. and Zang, J. 2009." The superconducting properties of Cu-doped MgB_2 bulks prepared by a high-energy milling method", *Physica C*, (469), 1902-1905.

- Telli, Ö.F.G. 2008. "Bor Uç Ürünleri ve Üretim Yöntemleri", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı, 33,43.
- Tilekar, K.V., Gajbhiye, V.P., Prasanth, H. and Soman, T. 2005. "Preparation of high purity amorphous boron powder", Defence Science Journal, (55), 471-475.
- Topal, A. 2001. "Petrol Orada İse Bor'da Burada" Yeni Avrasya Dergisi, Mart 2001/3.
- Umegaki, T., Yan, J-M., Zhang, X-B., Shioyama, H., Kuriyama, N. and Xu, Q. 2009. "Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials", (34), 2304.
- Ulrich, B. 1985. Boron and Boron Alloys, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A4, Germany.
- Vignolo, M., Romano, G., Bernini, C., Martinelli, A. and Siri, A.S. 2012. "A novel process to produce amorphous nano-sized B useful for MgB₂ phase synthesis", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, (22), 1-16.
- Wiley, J. 1978. Encyclopedia of Chemical Technology Vol 4., New York, 135.
- William, J. and Brown, M.P. 1963. "Improvements in or relating to the electrolytic production of boron compounds", Patent No: 937,187.
- Zhai, H.-J., Wang, L.-S., Alexandrova, A.N. and Boldyrev, A.I. 2002. "Electronic structure and chemical bonding of B₅ and B₅⁻ by photoelectron spectroscopy and ab initio calculations", J. Chem. Phys., 117, 17, 7917.
- Zhai, H.-J., Wang, L.-S., Alexandrova, A.N., Boldyrev, A.I. and Zakrzewski, V.G. 2003. "Photoelectron Spectroscopy and ab Initio Study of B", J. Phys. Chem. A, 107, 44, 9319.
- Zhang, W., Chong, Y.M., He, B., Bello, I. and Lee, S.T. 2014. " 3.24 – Cubic Boron Nitride Films: Properties and Applications", Comprehensive Hard Materials, (3), 607.

EKLER

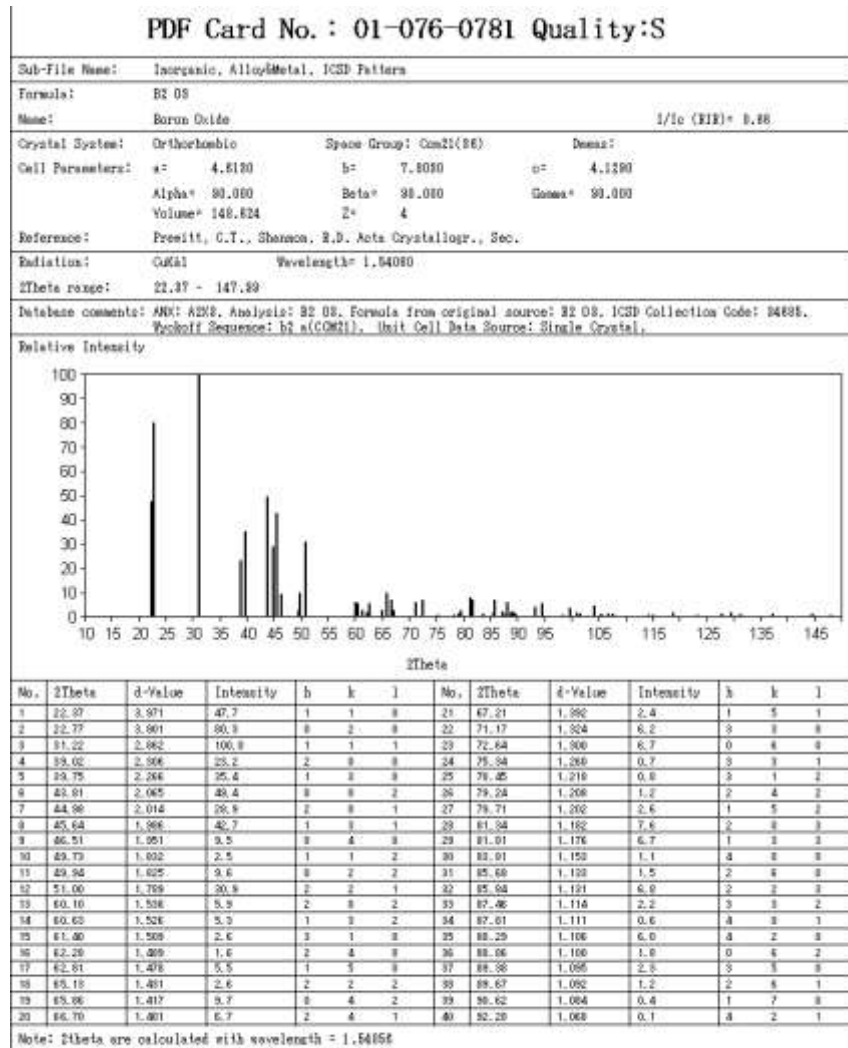
EK 1 Magnezyuma (hekzagonal) ait XRD kart örneği	83
EK 2 Bor oksite (ortorombik) ait XRD kart örneği	84
EK 3 Magnezyum oksite (kübik) ait XRD kart örneği	85
EK 4 Elementel bora (trigonal) ait XRD kart örneği	86
EK 5 Magnezyum oksite (kübik) ait XRD kart örneği	87
EK 6 Elementel bora (ortorombik) ait XRD kart örneği.....	88
EK 7 Elementel bora (tetragonal) ait XRD kart örneği.....	89
EK 8 Bor oksite (hekzagonal) ait XRD kart örneği	90
EK 9 Elementel bora (tetragonal) ait XRD kart örneği.....	91
EK 10 Bor oksite (kübik) ait XRD kart örneği	92
EK 11 Karbona (hekzagonal) ait XRD kart örneği	93

EK 1 Magnezyuma (hekzagonal) ait XRD Kart Örneği

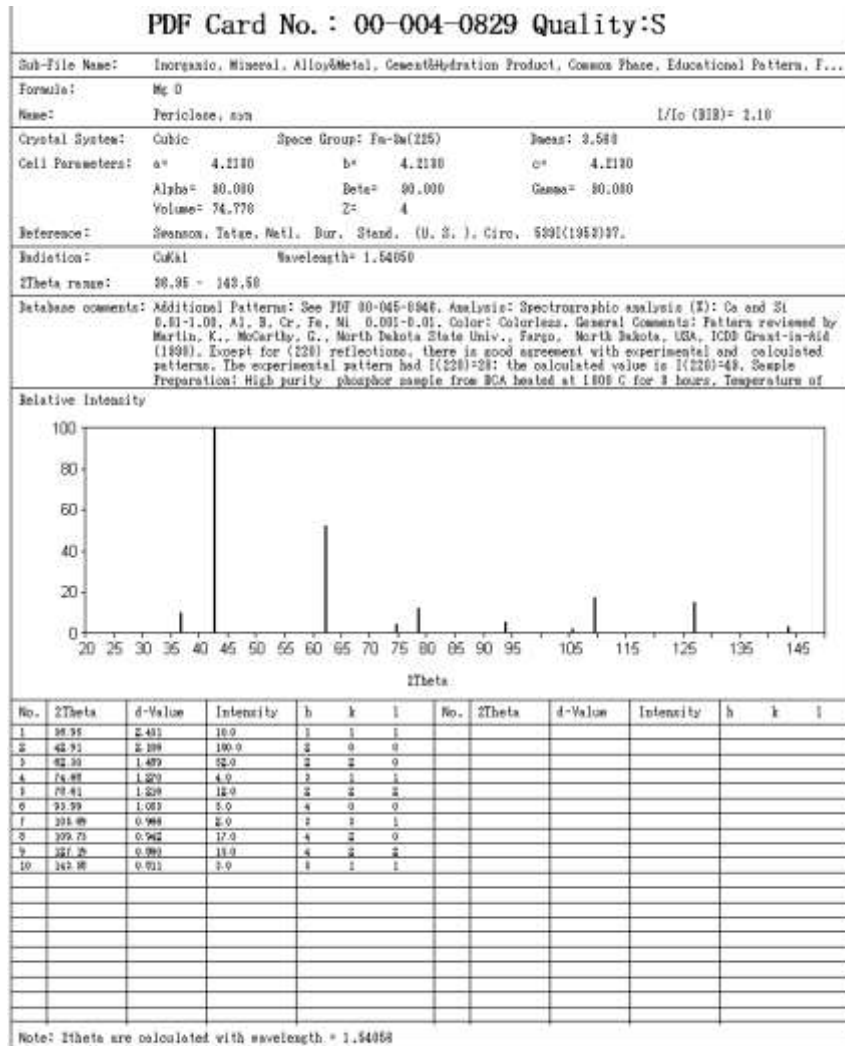


2014-04-27 17:48:57 Page-1/1

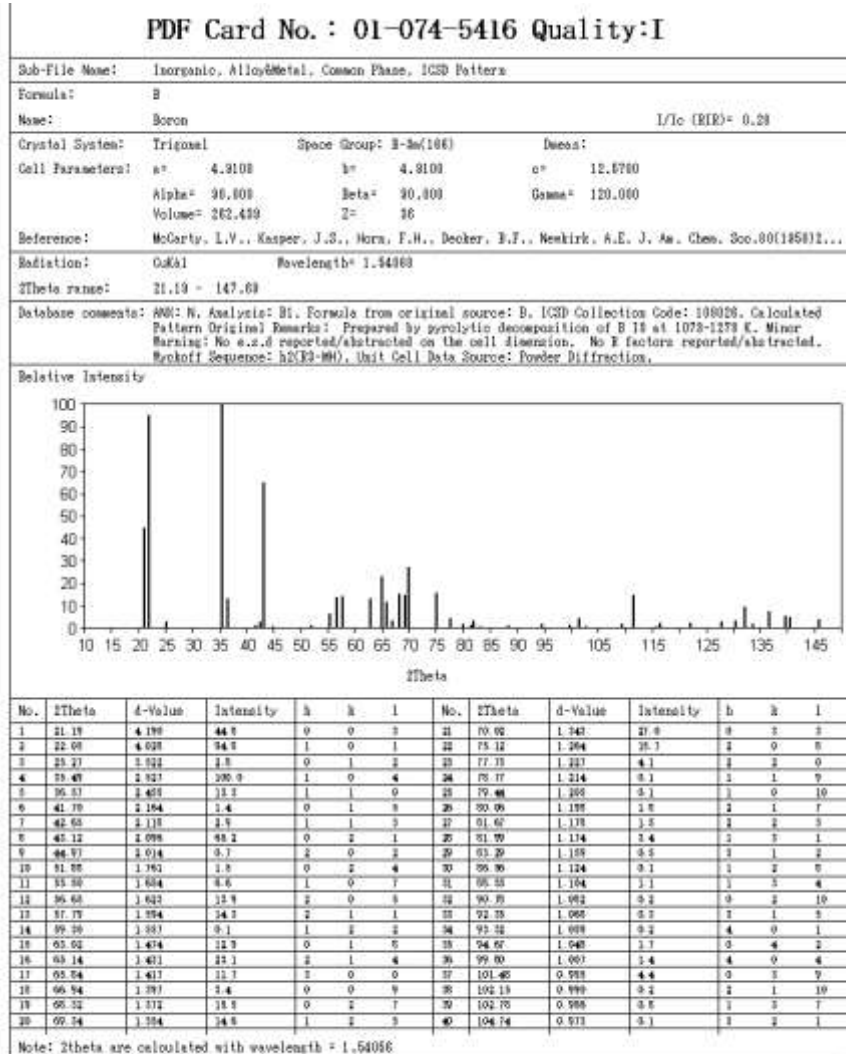
EK 2 Bor oksite (ortorombik) ait XRD kart örneği



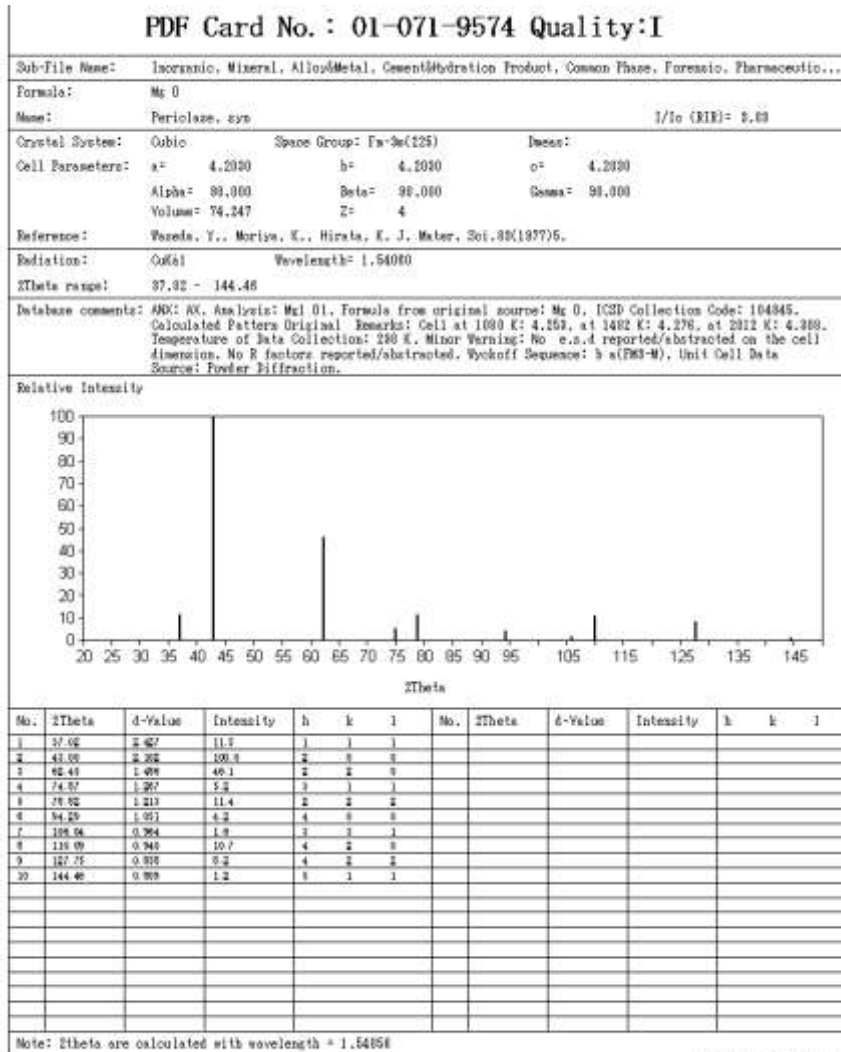
EK 3 Magnezyum oksite (kübik) ait XRD kart örneği



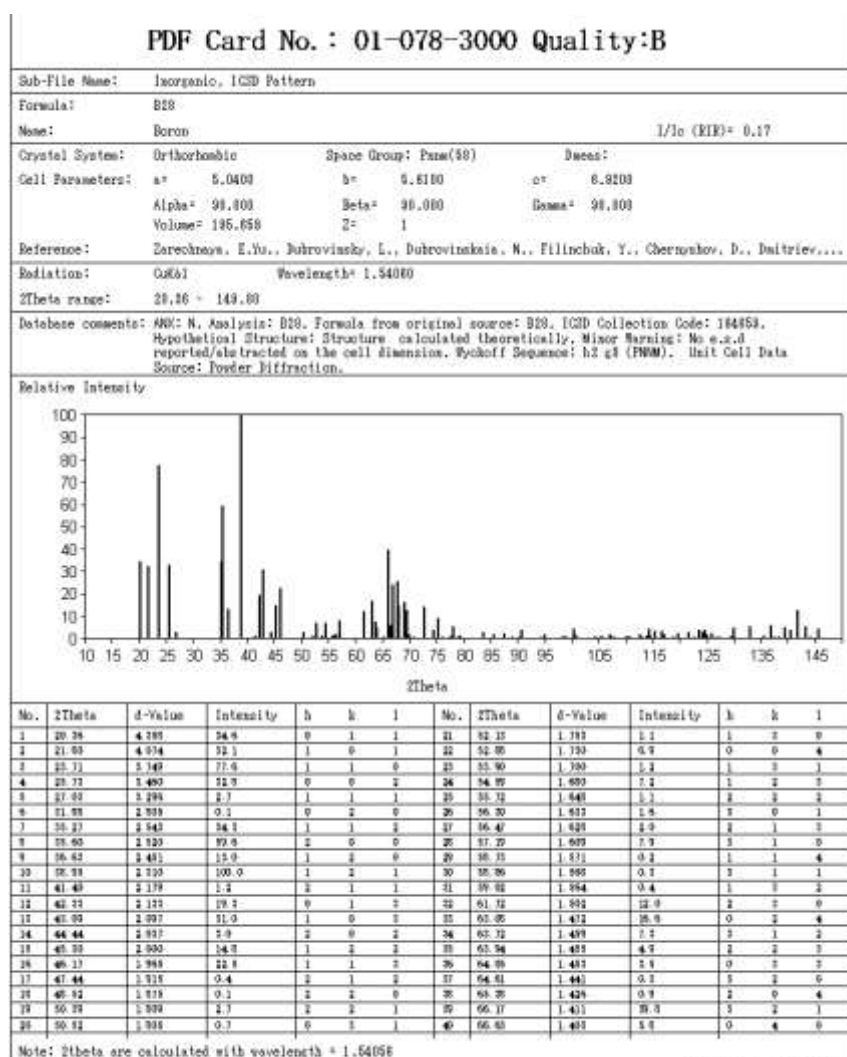
EK 4 Elementel bora (trigonal) ait XRD kart örneği



EK 5 Magnezyum oksite (kübik) ait XRD kart örneği

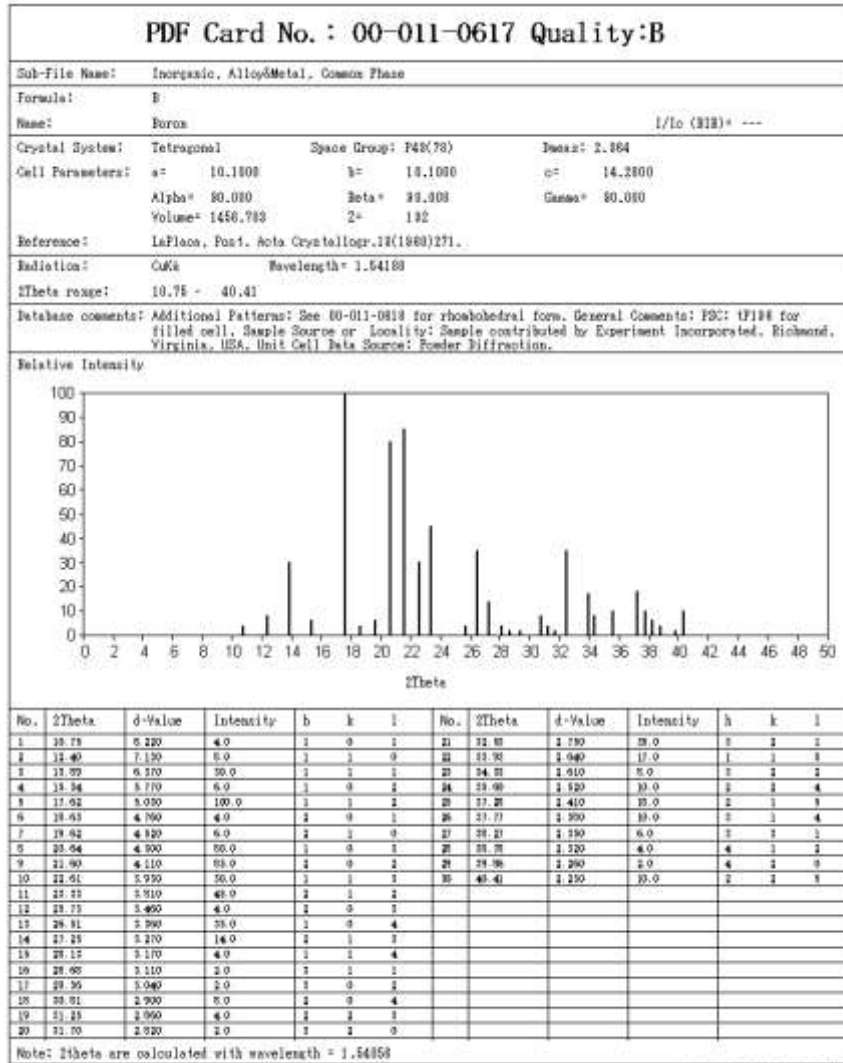


EK 6 Elementel bora (ortorombik) ait XRD kart örneği

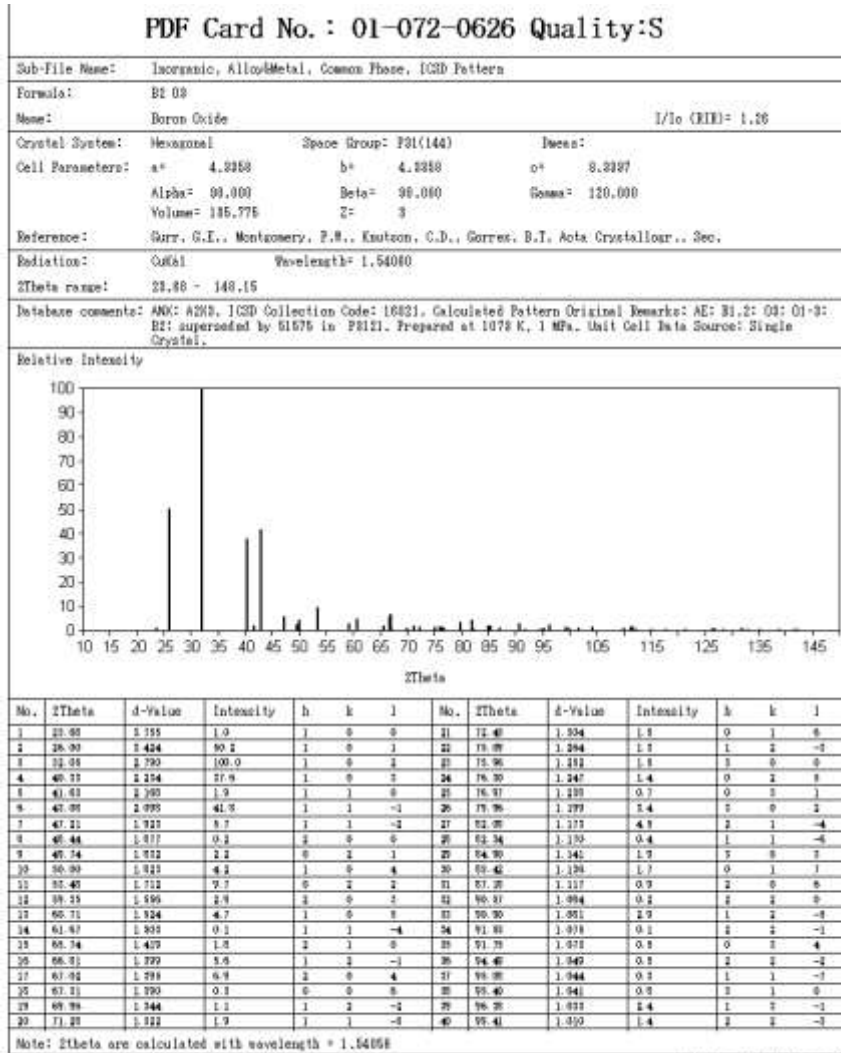


2014-04-27 10:14:02 Page 1/3

EK 7 Elementel bora (tetragonal) ait XRD kart örneği

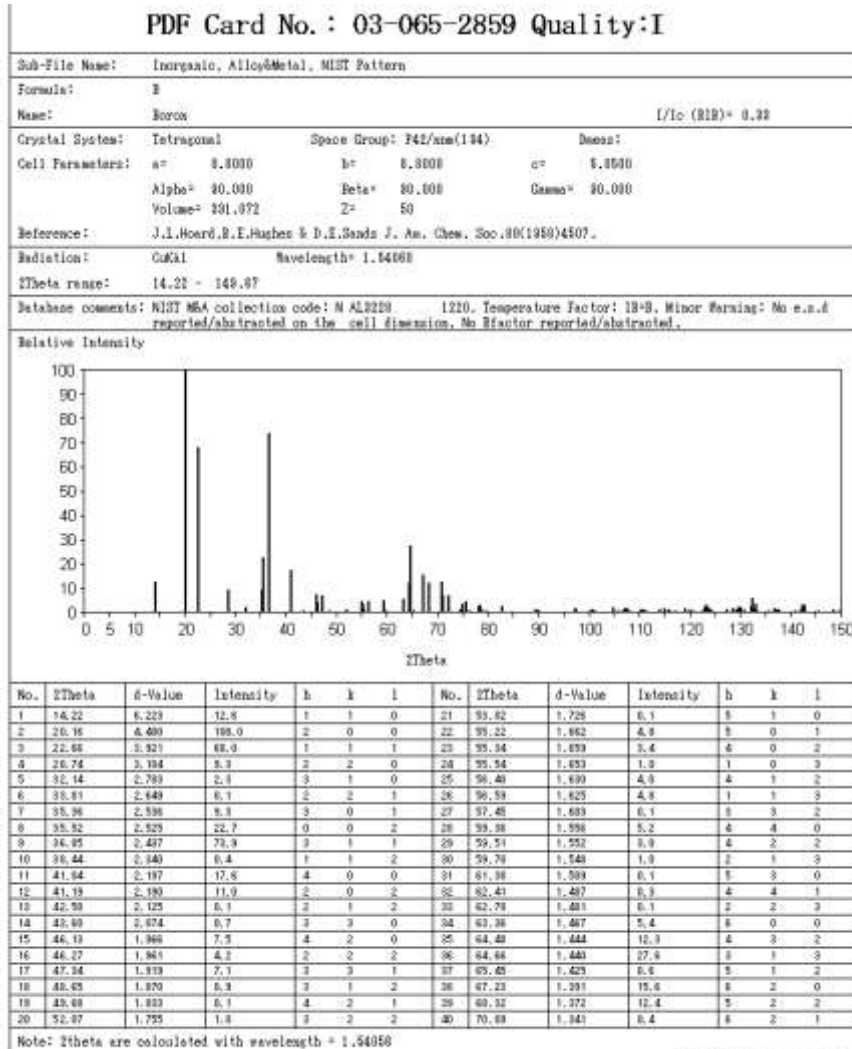


EK 8 Bor oksite (hekzagonal) ait XRD kart örneği

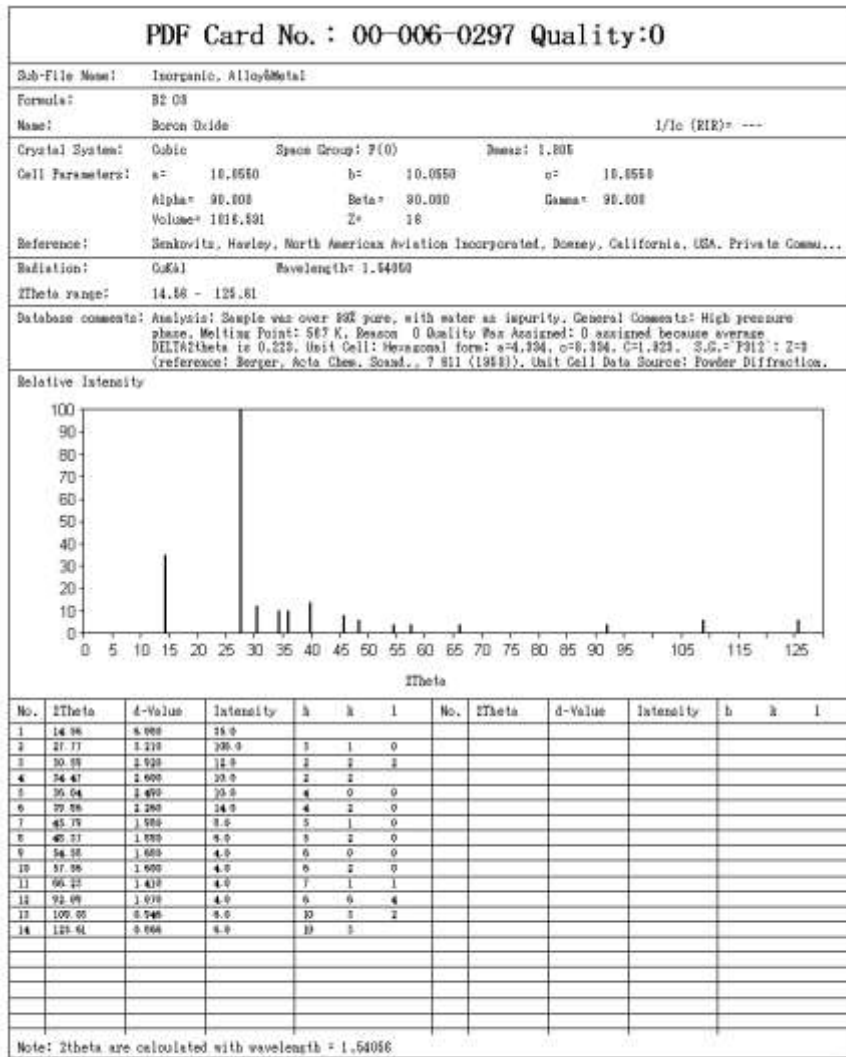


2014-Nov-27 11:27:04 Page 1/1

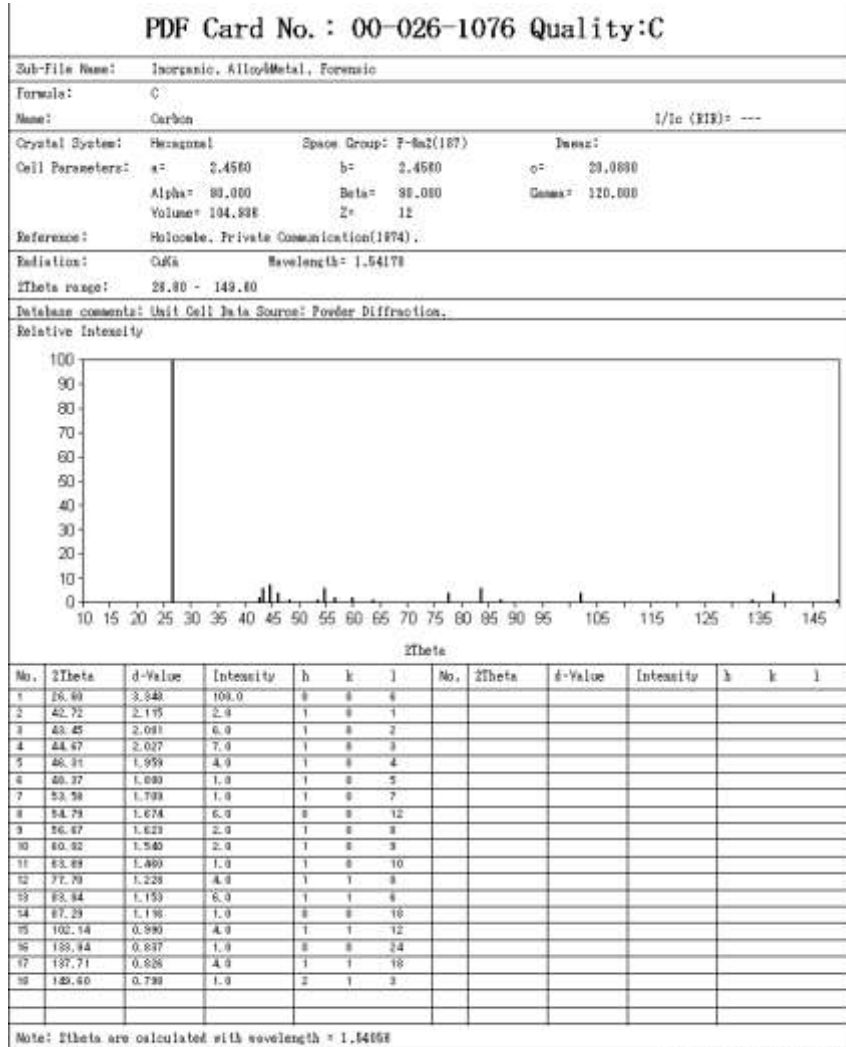
EK 9 Elementel bora (tetragonal) ait XRD kart örneği



EK 10 Bor oksite (kübik) ait XRD kart örneği



EK 11 Karbona (hekzagonal) ait XRD kart örneği



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Duygu GÖKDAI

Doğum Yeri: Ankara

Doğum Tarihi: 22.05.1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce, İspanyolca

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Bahçelievler Deneme Lisesi Y.D.A. (2007)

Lisans: Gazi Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Kimya Mühendisliği (2011)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Mühendisliği ABD
(Eylül 2011-Ağustos 2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ankara Üniversitesi Proje Destek Uzmanı 2011-2013

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Araştırma Görevlisi 2013-