

T.C
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

MAGNEZYOTERMİK İNDİRGEME İLE EuB_6 SENTEZİ

Esra AYDIN

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU

Yozgat 2011

**T.C
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

MAGNEZYOTERMİK İNDİRGEME İLE EuB_6 SENTEZİ

Esra AYDIN

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU

Yozgat 2011

T.C
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 7011010014 numaralı öğrencisi Esra AYDIN 'nın hazırladığı " **Magnezyotermik İndirgeme İle EuB₆ Sentezi** " başlıklı ~~DOKTORA~~/YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 06/06/2011 Pazartesi günü saat 14:00'da yapılmış, tezin onayına ~~OY ÇOKLUĞU~~ / OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Yrd.Doç.Dr. Mecit AKSU



Üye : Yrd.Doç.Dr. Orhan HAZER




Üye : Yrd.Doç.Dr. Ş.Hakan ÜNGÖREN



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun .24/.06./2011 tarih ve07..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

24/06/2011

Enstitü Müdürü
Yrd. Doç. Dr. Mustafa EROL
Bozok Üniversitesi
Fen Bil. Enst. Müdür V.

MAGNEZYOTERMİK İNDİRGEME İLE EuB_6 SENTEZİ

Esra AYDIN

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2011; Sayfa: 71

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU

ÖZET

Bu çalışmada, açık havada direkt magnezyotermik indirgeme ile nano ve mikro ölçekli EuB_6 sentezlenmiştir. Yöntem sıcaklığı ve reaksiyon süresine göre optimize edilmiştir. Çalışmada hammadde olarak Eu_2O_3 ve B_2O_3 , indirgen madde olarak da magnezyum metali kullanılmıştır. Reaksiyonlar kül fırınında farklı sıcaklık ve sürelerde açık havada gerçekleştirilmiştir. Optimum sıcaklık ve reaksiyon süresi 600°C ve 4 saat olarak belirlenmiştir. Ürünler X-ışınları kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. XRD analizleri ile saf EuB_6 'nın sentezlendiği ispat edilmiştir ve numunelerin morfolojilerinin ve yapılarının karakterizasyonu için SEM analizleri kullanılmıştır. X-ışınları kırınımı analizleri saf EuB_6 'nın sentezlendiğini göstermiştir. Elde edilen EuB_6 numunesinin nano ve mikro ölçekte heterojen morfolojide olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Bor, Metal borür, Magnezyotermik indirgeme

SYNTHESIS OF EuB_6 WITH MAGNESIOTHERMIC REDUCTION

EsrA AYDIN

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis**

2011; Page : 71

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mecit AKSU

ABSTRACT

In this study, nano and micro sized EuB_6 was synthesized via direct magnesiothermic reduction. Method was optimized according to temperature and reaction time. Eu_2O_3 and B_2O_3 were used as raw material and magnesium metal was used as reducing agent. Reactions carried out in different temperature and reaction times in a muffle furnace in open air. The optimum temperature and reaction time of 4 hours and 600°C , respectively. Products were analysed with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). XRD analysis proved the formation of pure EuB_6 and SEM analysis was used to characterize the structure and morphologies of samples. Nanosized and microsized EuB_6 with a heterogeneous morphology were observed.

Keywords: Boron, Metal boride, Magnesiothermic reduction

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma, Bozok Üniwersitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU'nun danışmanlığında hazırlanarak Bozok Üniwersitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuŐtur. Tez çalıŐmalarımın her aşamasında destek, ilgi ve yardımlarını gördüğüm Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU'ya çok teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Esra AYDIN

Nisan 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
KISALTMALAR LİSTESİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1. Bor Elementi.....	5
1.2. Bor Mineralleri.....	11
1.2.1. Kristal Suyu İçeren Boratlar.....	12
1.2.2. Bileşik Boratlar.....	13
1.2.3. Susuz Boratlar.....	14
1.2.4. Borosilikat Mineralleri.....	14
1.3. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri.....	15
1.3.1. Boraks.....	16
1.3.2. Kernit.....	16
1.3.3. Kolemanit.....	17
1.3.4. Pandermit.....	17
1.3.5. Uleksit.....	18
1.3.6. Probertit.....	18
1.3.7. Hidroborasit.....	19
1.4. Bor'un Türkiye ve Dünya'daki Rezervleri.....	20
1.5. Bor'un Türkiye ve Dünya'daki Üretimi.....	22
1.5.1. Açık Ocak Yöntemi.....	23
1.5.2. Kapalı Ocak Yöntemi.....	23
1.5.3. Çözelti Madenciliği Yöntemi.....	23
1.6. Bor'un Kullanım Alanları.....	26

1.7. Metal Borürler.....	30
1.7.1. Bor Zincirli Yapılar.....	31
1.7.2. İki Boyutlu Bor Ağları.....	32
1.7.3. Metal Tetra Borürler.....	32
1.7.4. Metal Hekza Borürler.....	32
1.7.5. Metal Dodeka Borürler.....	32
1.7.6. Yüksek Borürler	32
1.8. Borürlerin Özellikleri.....	33
1.8.1. Fiziksel Özellikleri.....	33
1.8.2. Kimyasal Özellikleri.....	35
1.9. Metal Borürlerin Kullanım Alanları.....	36
1.10. Metal Borürlerin Üretim Yöntemleri.....	37
1.10.1. Elementlerinden.....	37
1.10.2. Metal Oksitin Bor ile İndirgenmesiyle.....	38
1.10.3. Hidrojenle Birlikte İndirgeme.....	38
1.10.4. Boron Halojenürlerin Metalle İndirgenmesi ile.....	38
1.10.5. Metal Oksitlerin Bor Karbür ile İndirgenmesi ile.....	38
1.10.6. Metal Oksit ve Boron Oksit Karışımının Karbon, Alüminyum ya da Magnezyum Tarafından İndirgenmesi ile	38
1.10.7. Ergimiş Tuzlardan Elektrolitik Kaplama ile.....	39
1.10.8. Alkali Metal Bor Hidrürleri ile İndirgeme.....	39
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	45
3.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	45
3.3. Kullanılan Yöntem.....	45
4. BULGULAR.....	47
TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	71

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Bor Elementinin Atomik Yapısı.....	6
Tablo 1.2: Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri.....	7
Tablo 1.3: Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri.....	8
Tablo 1.4: Borun Tabiattaki Dağılımı.....	10
Tablo 1.5: Mohs Sertlik Skalası.....	12
Tablo 1.6: Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri.....	15
Tablo 1.7: Dünya Bor Rezervleri.....	20
Tablo 1.8: Ticari Bor Mineralleri ve Bileşiklerinin Üretim Yöntemleri.....	24
Tablo 1.9: Ticari Bor Türevleri.....	26
Tablo 1.10: Bor Tüketim Alanlarının Dünyadaki Bölgesel Dağılımı.....	28
Tablo 1.11: Bor Zincirli Borürler.....	31
Tablo 1.12: Bazı Refrakter Borürlerin Fiziksel Özellikleri.....	34

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Bor Elementinin genel görünüşü.....	6
Şekil 1.2: Bor Elementinin kimyasal yapısı.....	9
Şekil 1.3: Boraks (Tinkal) görüntüsü.....	16
Şekil 1.4: Kernit (Razorit) görüntüsü.....	16
Şekil 1.5: Kolemanit görüntüsü.....	17
Şekil 1.6: Pandermit (Priseit) görüntüsü.....	17
Şekil 1.7: Uleksit görüntüsü.....	18
Şekil 1.8: Probertit görüntüsü.....	18
Şekil 1.9: Hidroborasit görüntüsü.....	19
Şekil 2.1: LaB ₆ (a), CeB ₆ (b), NdB ₆ (c), SmB ₆ (d), EuB ₆ (e) ve GdB ₆ (f) ait HRSEM görüntüleri.....	42
Şekil 2.2: EuB ₆ nanotüplerine ait SEM görüntüleri.....	43
Şekil 2.3: SmB ₆ (a), EuB ₆ (b), GdB ₆ (c) ve TbB ₆ (d) ait FESEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.1: T=500 °C'deki reaksiyon numunesinin derişik HCl ve 1 M nitrik asit ile muamelesine ait EuB ₆ XRD spektrumu.....	48
Şekil 4.2: T=600 °C'deki reaksiyon numunesinin derişik HCl ve 1 M nitrik asit ile muamelesine ait EuB ₆ XRD spektrumu.....	49
Şekil 4.3: T=600 °C'deki EuB ₆ numunesine ait XRD spektrumu.....	50
Şekil 4.4: T=700 °C'deki EuB ₆ numunesine ait XRD spektrumu.....	51

Şekil 4.5:	T=800 °C'deki EuB_6 numunesine ait XRD spektrumu.....	52
Şekil 4.6:	T=900 °C'deki EuB_6 numunesine ait XRD spektrumu.....	53
Şekil 4.7:	Sıcaklık ile verim değişimi.....	53
Şekil 4.8:	T=600 °C ve t=4 saat için EuB_6 ait XRD spektrumu.....	54
Şekil 4.9:	T=600 °C ve t=8 saat için EuB_6 ait XRD spektrumu.....	55
Şekil 4.10:	T=600 °C ve t=12 saat için EuB_6 ait XRD spektrumu.....	55
Şekil 4.11:	T=600 °C ve t=16 saat için EuB_6 ait XRD spektrumu.....	56
Şekil 4.12:	T=600 °C ve t=20 saat için EuB_6 ait XRD spektrumu.....	56
Şekil 4.13:	T=600 °C'deki reaksiyon zamanı ile verim değişimi.....	57
Şekil 4.14:	T=600 °C ve t = 4 saat için EuB_6 'nın SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.15:	T=600 °C ve t = 4 saat için EuB_6 'nın SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.16:	T=600 °C ve t = 8 saat için EuB_6 'nın SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.17:	T=600 °C ve t = 8 saat için EuB_6 'nın SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.18:	T=600 °C ve t = 12 saat için EuB_6 'nın SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.19:	T=600 °C ve t = 12 saat için EuB_6 'nın SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.20:	T=600 °C ve t = 16 saat için EuB_6 'nın SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.21:	T=600 °C ve t = 20 saat için EuB_6 'nın SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.22:	T=600 °C ve t = 20 saat için EuB_6 'nın SEM görüntüleri.....	62

KISALTMALAR LİSTESİ

SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XPS	:	X Işını Fotoelektron Spektroskopisi
HRTEM	:	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
HRSEM	:	Yüksek Çözünürlüklü Taramalı Elektron Mikroskobu
FESEM	:	Yüksek Çözünürlüklü Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	:	X Işını Kırınım Spektroskopisi
CVD	:	Kimyasal Buhar Depolama Metodu
PVD	:	Fiziksel Buhar Depolama Metodu
CMR	:	Devasa Manyetik Direnç

1. GİRİŞ

Birçok bilim adamının "21. Yüzyılın petrolü" olarak tanımladığı ve uzay teknolojisinden, bilişim sektörüne, nükleer teknolojiye, savaş sanayine kadar pek çok alanın vazgeçilmez hammadde durumuna gelen bor madeni, ülkemizin belki de elinde bulundurduğu en stratejik yeraltı kaynağı durumundadır. Uzay, havacılık, otomotiv, demiryolu, betonarme onarım ve takviyesi, nükleer reaktör, gaz türbini, ısı değiştiriciler vb. alanlarda yüksek dayanım, hafiflik, ısı dayanım gibi mekanik işlevler sağlamak amacıyla bor kullanılmaktadır. Sadece kaynağa sahip olmak yeterli değildir. Bu kaynakları yeni üretim yöntemleri geliştirerek işlemek gereklidir. Bor ve rafine bor ürünleri ve bunlardan mamul alaşımlar ileri malzeme yapımının vazgeçilmez temel girdileridir.

Dünya ham bor üretimi doğal kaynaklara dayandığından bor mineral madenciliği yapan dikkate değer firma sayısı oldukça sınırlıdır. Ancak rafine ve ileri bor ürünleri üretimine gelindiğinde durum daha da bir farklılık arz etmektedir. Özellikle ham bor kaynaklarından yoksun olan Avrupa, Orta ve Uzak Doğu'da irili ufaklı onlarca şirketin bor rafine ve ileri bor ürünleri tesisleri vardır [17].

Gelişmiş ülkeler, ülkemizden aldıkları ham cevher ve ana ürünlerden yüzlerce kimyasal madde ve yüksek teknolojide kullanılan kompozit malzemeler üretmektedir. Türkiye'de bor endüstrisi gittikçe gelişme göstermektedir. Ayrıca, borla ilgili yapılan yeni çalışmalar ve gelişmeler izlenmekte olup, borun enerji üretimindeki ve kanser tedavisindeki rolü araştırılmaktadır [13].

Türkiye dünya bor rezervlerinin % 72'sine sahip olup, birinci sırada yer almaktadır. Bor minerallerinin insanlık tarihi boyunca kullanıldığı bilinmektedir. Bugün, dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara bakıldığında bor ürünlerinin 200'ü alternatifsiz olmak üzere 250'yi aşkın malzeme kullanıldığı görülmektedir. Bu bakımdan, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir "teknolojik-ekonomik" unsur haline gelmiştir. Ülkemizin sahip olduğu bor yataklarının zenginliği göz önünde bulundurulduğunda bunun son derece

önemli, hayati ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiği açıkça görülmektedir [9].

Ülkemizde çıkarılan bor cevherlerinin kalitesinin yüksek olması, kullanım alanlarının çok geniş bir yelpazede yayılması, uzay teknolojisinden bilişim sektörüne, nükleer teknolojiden savaş sanayine kadar pek çok alanda vazgeçilmez olması bu madenin önemini açık bir şekilde ortaya koymaktadır [26].

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.

Bor, amorf ve kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rhombohedral en çok çalışılmış olan kristalli polimorflarıdır. Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez [11]. Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor, toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunur. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0.5–9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.001-1.5 ppm aralığındadır. Bor, karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla olan ve oksijene karşı duyarlılığı çok yüksek olan bir elementtir [1]. Doğal koşullarda serbest değil oksijenle bağlanmış olarak bulunur, böyle bir bileşiğe borat adı verilir [18].

Metal borürler, bor elementinin metal ve ametaller ile oluşturduğu bileşiklere verilen genel isimdir [5]. Borürler çok çeşitli stokiyometri ve yapıda, sayıları 200'ü aşan ikili bileşiklerdir. Bunların yanında birden fazla metalin borla birleştiği veya metalin hem borla hem de karbon gibi başka bir elementle birleştiği üçlü ve daha kompleks borürler de vardır. Metal borürlerin endüstriyel kullanımı, çok yüksek sertlikleri, yüksek elektrik iletkenlikleri, buharlaşmaları ve kimyasal dayanırlıkları gibi özellikleriyle belirlenmiştir. Bu bileşikler üzerindeki araştırmalar bilimsel amaçlı olmaktan çok bu malzemelerin kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı geniş kullanım potansiyeli nedeniyle ticari amaçlıdır.

Metal borürler sekiz farklı yöntem ile üretilebilirler bunlar:

- 1-Element haldeki metalin boron ile katı hâl reaksiyonu
- 2-Ergimiş tuzlardan elektrolitik kaplama,
- 3-Metal oksiti bor ile indirgeme,
- 4-Metal ve bor halojenürü hidrojenle indirgeme,
- 5-Bor halojenürleri metal ya da metal oksit ile indirgeme,
- 6-Metal oksitleri bor karbür ile indirgeme,
- 7-Metal oksit ve bor oksit karışımını karbon, alüminyum veya magnezyum ile indirgeme
 - Karbitermik yöntem
 - Alüminotermik yöntem
 - Magnezyotermik yöntem
- 8-Alkali metal borhidrürleri ile indirgeme yöntemidir.

Magnezyotermik indirgeme, diğerleri ile kıyaslandığında daha ekonomik ve daha kolay bir yöntemdir. Bu yöntemle fazlaca miktarda madde sentezlenebilmektedir. Sentezlenen maddenin amorf olma ihtimali olmakla beraber genellikle kristalin malzeme sentezlendiği de bilinmektedir. Ayrıca mekanokimyasal proses ile magnezyotermik indirgeme yöntemi uygulandığında mikroyapı, tane boyutu ve saflık olarak istenen özelliklere sahip madde üretimi sağlanmaktadır. Mekanokimyasal sentezleme işlemi sırasıyla; toz hazırlama, tozun öğütücü kavanozlara şarjı, inert atmosferde öğütme işlemi, hidroklorik asit liçi ve katı-sıvı ayrımı adımlarını içeriğinde barındırmaktadır.

Bor hammaddesi açısından zengin olan ülkemizde metal bor bileşikleri ile ilgili çalışmalar daha çok araştırma düzeyinde kalmıştır. Bunun nedeni bor bileşiklerinin

ileri teknoloji kullanılarak üretilmesidir. Metal bor bileşiklerinin özellikle borca zengin olanlarının önemi her geçen gün artmaktadır. Bu artışın özel nedeni ise borca zengin olan metal bor küme bileşiklerinde bor kümelerini andıran grupların bulunması ve bu grupların çoktandır hedeflenip de sentezlenemeyen bor kümelerinin davranışlarını sergileyebilme kabiliyetlerinin araştırılması isteğidir. Fullerenlere rakip olması beklenen bor küme bileşiklerinin değişik konformasyonları, kararlılıkları, fiziksel özellikleri ve kimyasal özellikleri ile ilgili olarak birçok teorik hesaplamalar yapıla gelmektedir. Bor küme bileşiklerinden en önemli beklenti ise onların muhtemel hidrojen tutma özellikleri olacaktır. İşte bu nedenle borca zengin olan metal borürler üzerinde özellikle durulmaktadır. Nadir toprak ve alkali metal borürleri refrakter, oksitlenmeye karşı dirençli, metalimsi özelliklere sahip bileşikler olarak bilinmektedirler, bunun yanında yüksek erime noktası, yüksek sertlik, yüksek kimyasal kararlılık, düşük elektronik iş fonksiyonu, geniş sıcaklık aralıklarında düşük esneme katsayısı, yüksek oranda nötron tutucu özelliklerine de sahiptirler. Metal borürlerin bu üstün özellikleri kendilerine geniş bir kullanım alanı oluşturmaktadır. Söz konusu kullanım alanlarından bir kısmı yüksek enerji optik sistemleri, yüksek hassasiyetli dedektörlerde sensör ve termiyonik materyallerdir.

Nadir toprak elementleri bor ile genellikle MB_4 , MB_6 gibi borca zengin ürünler oluşturmaya yatkındırlar. Tez kapsamında hedeflenen bileşik, borca zengin olanlarındandır (M_xB_y , $x < y$). Elde edilen bileşiklerin analizleri Erciyes Üniversitesi laboratuvarlarında yaptırılmıştır.

Bu çalışmanın amacı; metal borürlerden olan EuB_6 'nın ucuz ve kolay bir yöntem olan mekanokimyasal proses ile magnezyotermik indirgeme yönteminin uygulanmasıyla elde edilmesidir. Ayrıca reaksiyon şartlarının optimizasyonu için farklı sıcaklık ve sürelerde bir dizi reaksiyon gerçekleştirmektir. Sentezlenen bileşiklerde nanotel ve nanotüp yapılarının araştırılmasıdır. Çalışmamızda EuB_6 'nın direk magnezyotermik indirgeme yöntemi ile açık havada sentezlenmesi sağlanmıştır. Reaksiyon için optimum sıcaklık $600\text{ }^\circ\text{C}$, süre 4 saat olarak belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiğin en yüksek verimle bu sıcaklık ve sürede elde edilebileceği görülmüştür.

1.1. Bor Elementi

Bor, periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81 olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 p^1$ 'dir.

Bor elementi 8B , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}B , ^{13}B izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı izotopları ^{10}B ve ^{11}B 'dir. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla % 19.1-20.3 ve % 79.7-80.9'dir. ^{10}B izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Böylelikle nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir. Türkiye'de ^{10}B izotop oranı yüksek bor cevher yatakları bulunmaktadır [8].

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, bor bileşiklerinin birçok endüstride kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir.

Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklıdır. Doğada serbest bir element olarak değil tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Ancak çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Elmastan sonra en sert elementtir. Bor elmastan sonra ametaller arasında elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Borun oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıftır, fakat yüksek sıcaklıklarda elektrik iletkenliği çok yüksektir [17]. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir. Şekil 1.1'de bor elementinin genel görünüşü verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 1.1. Bor madenin (a) ve elementinin (b) genel görünüşü

Borun saf elementi ilk kez, 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir.

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C' de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür [8]. Bor elementinin atomik özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Bor Elementinin Atomik Yapısı [8]

Atomik Çapı	1.17Å
Atomik Hacmi	4.6cm ³ /mol
Kristal Yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹
İyonik Çapı	0.23Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton Sayısı	5

Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [8].

Kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik aside dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrür (BN), ayrıca bazı metaller ile magnezyum borür (Mg_3B_2) ve titanyum diborür (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir [7]. Bor elementinin kimyasal özellikleri Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2. Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri [8]

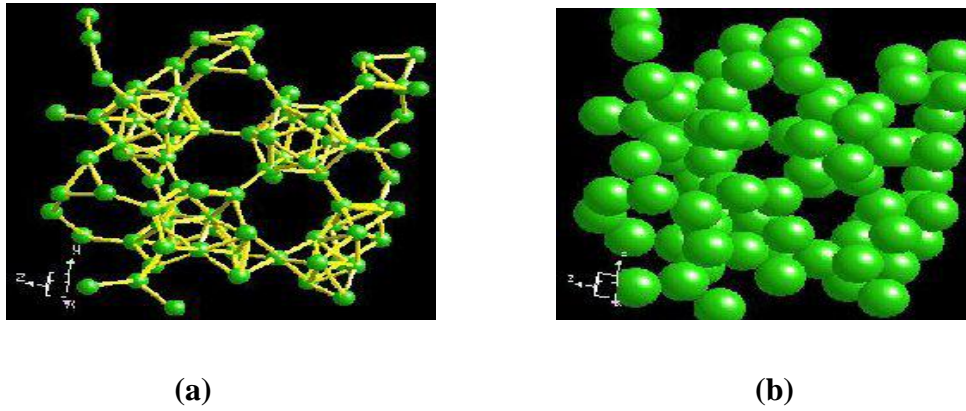
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344g/amp-hr		
Elektronegative (Pauling)	2.04		
Füzyon Isısı	50.2kJ/mol		
İyonizasyon Potansiyeli	Birinci:8.298	İkinci:25.154	Üçüncü:37.93
Valans Elektron Potansiyeli (-eV)	190		

Bor elementinin fiziksel özellikleri Tablo 1.3’de verilmiştir.

Tablo 1.3. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri [8]

Atomik Kütlesi	10.811	
Kaynama Noktası	4275K - 4002°C - 7236°F	
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083cm/cm/°C (0°C)	
Kondüktivite	Elektriksel: $1.0E^{-12} 10^6/cm$	Termal: 0.274 W/cmK
Yoğunluk	2.34g/cc @ 300K	
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal	
Elastik Modülü	Bulk:320/GPa	
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mol @ 25°C	
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mol	
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol	
Sertlik	Mohs: 9.3	Vickers: 49000 MN m ⁻²
Buharlaşma Isısı	489.7kJ/mol	
Erime Noktası	2573K - 2300°C - 4172°F	
Kaynama Noktası	4275K - 4002°C - 5874°F	
Molar Hacmi	4.68 cm ³ /mol	
Fiziksel Durumu	(20°C & 1atm): Katı	
Spesifik Isısı	1.02J/gK	
Buhar Basıncı	0.348Pa@2300°C	

Doğadaki tüm bileşiklerinde borun yükseltgenme basamağı (+3)'dür. Aynı periyotta bir alt sırada yer alan alüminyumun aksine bor, doğada üç değerlikli kation halinde bulunmaz. Ancak daima oksijen ile bağ yapmış halde bulunur. Normal olarak borun koordinasyon sayısı 3 veya 4 olabilmektedir. Borik asit ve tuzlarında bor, üç oksijen atomu ile bağ yaptığından 3 koordinasyon sayısına sahiptir. Benzer şekilde bor triflorürün (BF_3) de koordinasyon sayısı 3'dür. Tetrafloroborat anyonunda (BF_4^-) ise, bor 4 flor atomu ile birleşmiş olup koordinasyon sayısı 4 olmaktadır [16]. Şekil 1.2 de bor elementinin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 1.2. Bor Elementinin Kimyasal Yapısı

Bor, yerkabuğunda yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Yaygın olarak bulunan bor minerallerinden bir tanesi bir tür aluminoborosilikat minerali olan ve yapısında %10'a kadar bor içerebilen Turmalin'dir. Ancak, sanayide alkali ve toprak alkali bor mineralleri olan Tinkal ($\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) kullanılmaktadır. Ticari maden yatakları sınırlı olup en çok Türkiye ve ABD'de bulunmaktadır [8].

Doğada nispeten ender olarak bulunan borun yerkabuğundaki miktarı 10 ppm'den daha azdır, yerküredeki ortalama dağılımı ise 3 ppm'dir. Borun kaynağı yalnızca bor içeren mineraller olmayıp denizlerde ve kaynak sularında da çözülmüş halde bor mevcuttur. Bor, sularda genellikle borik asit ($\text{B}(\text{OH})_3$) veya alkali metal boratları halinde bulunur. pH değerinin 8.7 den küçük olması halinde, sularda $\text{B}(\text{OH})_3$ halinde bulunur, bu pH'nın üstünde ise borat formu daha baskındır. Yeryüzündeki suların bor

içeriği bölgeden bölgeye [39], mevsimden mevsime değişmekle birlikte deniz suyunda 4.52 ppm, tatlı sularda 0.01 ppm nehir ve akarsularda 0.01-0.02 ppm sedimenter sularda 0.2 ppm, jeotermal Sularda 0.005–2000 ppm ve tuz gölleri ve boraks göllerinde 0.5- 9000 ppm konsantrasyonlardadır.

Karadeniz’de bor miktarı 2 ppm düşerken Akdeniz’de ise 10 ppm’e yükselmektedir. Okyanuslarda çökelmiş çamur tortuları ise 100 ppm civarında bor içerirken, nehirlerde bu miktar 0.02–2 ppm arasındadır. Van gölündeki bor miktarı ise 68 ppm’dir [16]. Borun tabiattaki dağılımı Tablo 1.4’de verilmiştir.

Tablo 1.4. Borun Tabiattaki Dağılımı [12]

BULUNDUĞU YER	% AĞIRLIK
Yer kabuğu	1×10^{-3}
Kayalarda	1×10^{-4}
Asit kayalar	$1,5 \times 10^{-3}$
Sedimenter kayalar	$1,2 \times 10^{-2}$
Topraklarda	1×10^{-2}
Granit	$1-10 \times 10^{-2}$
Denizsel kil	5×10^{-2}
Demir cevheri(deniz)	5×10^{-2}
Demir cevheri (normal)	5×10^{-4}
Kireç taşı	5×10^{-4}
Göktaşı	3×10^{-4}
Deniz suyu	$1,5 \times 10^{-2}$
Tuz kaynakları	$(3-20) \times 10^{-3}$
Tuz gölü	$(1-60) \times 10^{-3}$
Yanardağ atık suyu	$(60-400) \times 10^{-2}$
Petrol kaynağı	$(1-60) \times 10^{-2}$
Denizsel bitkiler	$1,5 \times 10^{-2}$
Deniz canlıları	$(3-400) \times 10^{-4}$
Çavdar, Buğday, Yulaf	$(0,6-3,6) \times 10^{-4}$
Yonca	$(7-57) \times 10^{-4}$

1.2. Bor Mineralleri

Yeryüzündeki borat yataklarının yaklaşık 30 milyon yıl önceki (neojen) dönemde oluştuğu bilinmektedir. Dünyamızın en büyük bor yataklarının, göllerden çökelmeyle meydana geldiği düşünülmektedir. Güney Amerika'nın volkanik olarak etkin bölgelerindeki sıcak su kaynaklarından borat çökmesi bu düşüncüyü desteklemektedir. Doğada 230 civarında farklı bor minerali bulunmasına rağmen, bunların ekonomik değere sahip rezervler meydana getirdikleri bölgeler sayılıdır [16].

Türkiye'nin bilinen borat yatakları, Tersiyer'de başlayan ve Kuvaterner'in başlangıcına kadar devam eden volkanik aktivitelerin yer aldığı dönemlerde, Miyosen gölsel (laküstrin) ortamlarda depolanmıştır. Türkiye borat yataklarının tümü, volkanik aktivite ile ilgili yataklar olarak sınıflandırılır. Bigadiç ve Sultançayır (Balıkesir), Kestelek (Bursa), Emet (Kütahya) ve Kırka (Eskişehir) borat yatakları, Miyosen volkanizması sırasında playa-göl tortulları içinde birikmiştir. Deniz kökenli borlar, sadece Avrupa'da ekonomik miktarlarda bulunmaktadır [20].

Minerallerin çizilmeye karşı gösterdikleri direnç sertlik olarak bilinmektedir. Dolayısıyla sertlik mineralin çizilebilirlik özelliği olarak da adlandırılabilir. Minerallerin sertliği doğrudan kristal yapıları ve atomlar arasındaki bağ kuvvetleri ile ilintilidir. Bağ kuvvetleri arttıkça minerallerin sertliği de artmaktadır. Sertlik bağıl bir kavram olup, sertlik derecesinin saptanması sertliği bilinen bir mineral veya çakı, iğne vb. malzemelerle deneme yoluyla yapılır. Bunun için en yaygın olarak kullanılan skala (çizelge) Mohs'un geliştirdiği çizelgedir. Burada sertlik derecesi 1'den 10'a doğru artar. Sertliği 1 olan mineraller en yumuşak, 10 olan mineraller ise, en sert olan minerallerdir. Bu durumda tablodaki her mineral kendinden önce gelenlerden daha serttir ve onları çizer [10].

Bu çizelgeye göre en yumuşak olandan sert olana doğru yapılan sıralama şöyledir;

Tablo 1.5. Mohs Sertlik Skalası [10].

Sertlik Derecesi	Mineralin Cinsi
1	Talk, grafit, kaolin
2	Jips, antrasit, kayatuzu
3	Kalsit, dolomit
4	Flüorit
5	Apatit
6	Ortoklaz
7	Kuars, agat
8	Topaz
9	Korendon
10	Elmas

Bor elementinin oksijene karşı aktivitesi oldukça yüksektir ve uygun şartlarda bor oksitleri meydana getirmektedir. Bor oksitler alkali ve toprak alkali metalleriyle kolaylıkla birleşerek bor bileşiklerini meydana getirirler. Bor bileşiklerini başlıca yedi ana grup altında toplamamız mümkündür.

1.2.1. Kristal Suyu İçeren Boratlar

Kernit (razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sborgit	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Uleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nobleit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Gowerit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Florovit	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Pandermit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
İnderit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
İnderborit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Larderellit	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Veatcit	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1.2.2. Bileşik Boratlar (Hidroksit ve/veya Diğer Tuzlar ile)

Teepleit	$\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	$\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgardit	$\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	$\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F}) \text{BO}_3$
Suseksit	MnBO_3H
Szaybelit	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Roveit	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{22} ((\text{OH})_4 (\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$
Seamanit	$\text{Mn}_{32}(\text{OH}) (\text{B} (\text{OH})_4 (\text{PO}_4))$
Viserit	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5 (\text{OH}, \text{Cl})_4$

1.2.3. Susuz Boratlar

Kotoit	$Mg_3B_2O_8$
Nordenskioldine	$CaSnB_2O_6$
Varvikit	$(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$
Ludvigite	Mg_2FeBO_5
Paygeit	Fe_2FeBO_5
Pinakiolit	Mg_2MnBO_5
Hulsit	$Fe_5SnB_2O_{10}$

1.2.4. Borosilikat Mineralleri

Akzinit grubu	$(Ca, Mn, Fe, Mg)_3Al_2BSi_4O_{15} (OH)$
Bakerit	$Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)_3H_2O$
Kapelenit	$(Ba, Ca, Ce, Na)_3(V, Ce, La)_6(BO_3)_6 Si_3O_9$
Karyoserit	Melanoseritin toryumca zengin turudur.
Danburit	$CaB_2Si_2O_8$
Datolit	$CaBSiO_4OH$
Dumortiyerit	$Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$
Grandidiyerit	$(Mg, Fe)Al_3BSiO_9$
Homilit	$(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$
Hovlit	$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$
Hyalotekit	$(Pb, Ca, Ba)_4BSi_6O_{17}(OH, F)$
Kornerupin	$Mg_3Al_6 (Sr, Al, B)_5O_{21}(OH)$
Manondonit	$LiAl_4(AIBSi_2O_{10})(OH)_8$
Melanoserit	$Ce_4CaBSiO_{12}(OH)$
Safirin	$Mg_3,5Al_9Si_5O_2$
Searlesit	$NaBSi_2O_6H_2O$

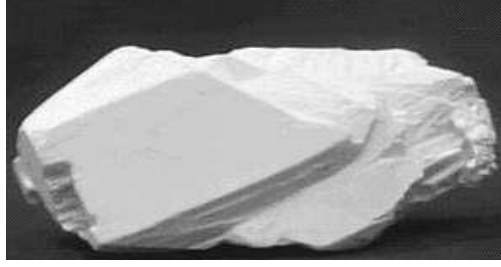
1.3. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri

Bor elementi, doğada 250'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Na kökenli olanlara tinkal, Ca kökenli olanlara kolemanit ve Na-Ca kökenli olanlara üleksit denir. Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi kapsayan yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır. Ticari önemi bulunan Bor Minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları Tablo 1.6'te verilmektedir.

Tablo 1.6. Ticari öneme sahip bor mineralleri

Yapı	Mineral Adı	Kimyasal Formül	% B_2O_3	Bulunduğu Yer
Sodyum Borat	Tinkal	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36.5	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D.
	Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Kalsiyum Borat	Kolemanit	$Ca_4B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50.8	Emet, Bigadiç, A.B.D.
	Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Sodyum - Kalsiyum Borat	Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
	Probertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D.
Magnezyum - Kalsiyum Borat	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	50.5	Emet

1.3.1. Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 1.3. Boraks (tinkal) görüntüsü

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Mohs Sertliği 2- 2.5, özgül kütlesi 1.7 g/cm^3 , B_2O_3 içeriği %36.5'dir. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir.

1.3.2. Kernit (Razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 1.4. Kernit (razorit) görüntüsü

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Mohs Sertliği 3, özgül kütlesi 1.95 g/cm^3 ve B_2O_3 içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Naborat kütlesinin alt kısımlarındadır. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur

1.3.3. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 1.5. Kolemanit görüntüsü

Mohs Sertliği 4–4.5, özgül kütlesi 2.42 g/cm^3 , B_2O_3 içeriği %50.8'dir. Suda yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Isıtıldığında çatırdayarak dağılır. Özellikle cam yünü ve borik asit üretiminde kullanılır. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye’de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, dünyada A.B.D.'de bulunur.

1.3.4. Pandermit (Priseit) ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{10}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 1.6. Pandermit (priseit) görüntüsü

Beyaz renkte ve yekpare olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49.8’dir.

1.3.5. Uleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 1.7. Uleksit görüntüsü

Tabiatta masif, karnabahar sekinde, lifsi ve sütun sekinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B_2O_3 içeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır.

1.3.6. Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 1.8. Probertit görüntüsü

Kirli beyaz, acık sarımsı renklere olup ısınal ve lifsi şekilli kristaller sekinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49.6'dır. Kestelek yataklarında uleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur.

1.3.7. Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 1.9. Hidroborasit görüntüsü

Bir merkezden ısınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlendirilmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50.5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki bileşenlere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklere (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur [9].

Borat oluşumlarına, görsel ortamlar dışında, deniz ortamında oluşan tuz yatakları içinde de rastlanmıştır. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar çoğunlukla ekonomik değerlere sahip değildir. Deniz ortamında oluşmuş olup ekonomik değeri olan borat yataklarına bugüne kadar yalnızca Doğu Avrupa'da bulunmaktadır. Bor mineralleri, bundan başka yeraltındaki magmanın yeryüzüne doğru yükselirken kristalleşmesi sonucunda oluşabilmektedir [35].

Bor yataklarında bor minerallerinin çökeltim istifi Ca-boratlar ile başlar ve sırasıyla Ca-Na ve Na-boratlar olarak devam eder.

Türkiye, dünyada ekonomik olarak en çok kullanılan boraks (Na-borat), üleksit (Na-Ca borat) ve kolemanit (Ca-borat) yataklarına sahiptir [21].

1.4. Borun Türkiye ve Dünyadaki Rezervleri

Dünya bor mineralleri rezervleri ülkeden ülkeye değişiklikler gösterdiğinden, güvenilir ve kesin rezerv değerleri ortaya koymak oldukça güçtür. Bu da bor elementinin dünya üzerinde yer alan ülkeler için taşıdığı stratejik önemi gözler önüne sermektedir. Günümüzde dünya bor rezervlerinin ve üretiminin en fazla olduğu iki ülke olan A.B.D. ve Türkiye'de yayınlanan verilere göre dünya toplam görünür rezervi 442.000.000 ton B_2O_3 eşdeğerlikli olarak tahmin edilmektedir. Bu değerlere muhtemel ve mümkün rezervler de eklendiğinde dünya bor rezervlerinin 2004 genel toplamı 1.176.000.000 ton B_2O_3 olmaktadır. Önemli üretici ülkelerin bu üretimdeki payları sırasıyla, Türkiye %33, A.B.D. %28, Rusya %23 ve diğer ülkeler %16 düzeyindedir. Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye'de bulunmaktadır. Ülkemizin kuzeybatı bölümünde bulunan ve bilinen bor yatakları dört bölgede yoğunlaşmış olup, yaygın olarak bulunan bor mineraller ise tinkal, kolemanit ve üleksit'tir [31].

Tablo 1.7. Dünya Bor Rezervleri (Bin ton – B_2O_3) [14]

ÜLKE	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV	MUHEMEL MÜMKÜN REZERV	TOPLAM REZERV	TOPLAM REZERVDEKİ PAY (%)
TÜRKİYE	227.000	624.000	851.000	72,20
A.B.D	40.000	40.000	80.000	6,80
RUSYA	40.000	60.000	100.000	8,50
ÇİN	27.000	9.000	36.000	3,10
ARJANTİN	2.000	7.000	9.000	0,80
BOLİVYA	4.000	15.000	19.000	1,60
ŞİLİ	8.000	33.000	41.000	3,50
PERU	4.000	18.000	22.000	1,90
KAZAKİSTAN	4.000	1.000	15.000	1,30
SIRBİSTAN	3.000	0	3.000	0,30
TOPLAM	369.000	807.000	1.176.000	100,00

Dünya bor pazarı 2009 yılında dünya ekonomisinde yaşanan kriz nedeniyle önemli oranda daralmasının ardından 2010 yılında dünya toplam bor rezerv miktarında önemli bir değişim kaydedilmemiştir. Türkiye %72'lik pay ile ilk sırada yer alırken, onu %8 pay ile Rusya ve %7 pay ile ABD takip etmektedir [15].

Ülkemizden sonra dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD'nin California eyaletindeki Mojave çölündedir. Yine aynı bölgede Searles Gölünde de önemli borat yatakları mevcuttur. Ayrıca, Sırbistan'da bor yatakları bulunmuş olup, savaş dolayısıyla arama işlemleri tamamlanamamıştır.

Dünya bor rezervleri genellikle 3 bölgede toplanmaktadır.

- 1- Amerika'da Güney-Batı Mojave çölü, California, Nevada, Oregon, Death valley, Searles lake
- 2- Türkiye'yi de içeren Güney-Orta Asya orojenik kemeri
- 3- Güney Amerika And dağları kuşağı

Borat yatakları değer olarak dünyanın birçok yerinde gözlenir. Ekonomik boyuttaki bor yatakları Türkiye (Batı Anadolu), ABD (California), Rusya, Kanada, Arjantin, Şili, Bolivya, Peru, Tibet, Çin, Hindistan, İran, Suriye, Yeni Zelanda, Yeni Gine, İtalya, Japonya, Almanya ve Britanya Adaları'nda rastlanmıştır.

Dünyada bilinen bor yatakları için çeşitli jenetik sınıflamalar yapılmıştır. Bu sınıflama bor yataklarının üç farklı ortamla ilişkili olduklarını öne sürmektedir. Bunlar;

- A. Derinlik kayaları ile ilişkili yataklar
- B. Volkanik etkinliklerle ilgili yataklar
- C. Denizel tortullarla ilgili yataklar

A ve B türündeki yataklar ekonomik bakımdan en önemli olanlardır. Rusya ve Türkî Cumhuriyetleri'ndekiler A tipinde, Türkiye ve Amerika'da B tipinde yataklar önemlidir. C tipine örnek olarak da Britanya Adalarındaki yataklar, Yeni Delhi ve Yeni Gine verilebilir. Bor minerallerinin bileşimsel ve yapısal özellikleri yataktan yatağa değişir. Buna karşın bor mineralleri genellikle Ca, Ca-Na, Na, Mg ve Sr boratlar olarak görülürler. Denizel olmayan birçok ekonomik bor yataklarının ana bileşenleri Ca ve Na boratlarıdır.

Türkiye'deki borat yataklarının tümü Batı Anadolu'da yer almaktadır. Günümüze kadar saptanmış olan bor yatakları Marmara Denizi'nin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 Km lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 Km lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır. Borat yataklarını oluşturan playa göllerdeki tortulların litolojisi, birbirlerinden az çok farklılıklar göstermesine karşın genellikle çakıltaşı, kumtaşı, tuf, tüfit, kıltaşı marn ve kireçtaşlarından oluşur [21].

1.5. Borun Türkiye ve Dünyadaki Üretimi

Günümüzde yerin 460 m altına kadar inilerek ekonomik olarak bor mineralleri madenciliği yapılabilir. Bor minerallerinin işletilmesi maden yatağında bulunan yararlı minerallere duyulan talep ve maden yatağına uygulanabilecek en uygun kazı yöntemi gibi faktörlerin göz önünde bulundurulmasıyla gerçekleştirilir. Günümüzde bor madenleri genellikle sığ derinliklerden açık işletme yöntemleriyle işletilmektedirler. Ancak, A.B.D. ve Türkiye'deki birkaç bor madeninde kapalı işletme yöntemleri uygulandığı da bilinmektedir. Bor minerallerinin her biri için uygulanan cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemi, üretilecek bor ürünü için piyasada oluşan genel eğilime ve talebe bağlı olarak değişebilir. Bor cevherlerine uygulanan cevher hazırlama yöntemleri genel olarak kırma, öğütme, eleme ve sınıflandırma işlemlerini kapsar ve diğer endüstriyel ham maddeler için uygulanan yöntemlerle benzerlikler gösterir. Örneğin, iri kırma işlemleri için çeneli kırıcılar kullanılırken, ince kırma işlemleri için çekiçli ve şoklu kırıcılar tercih edilmektedir. Tüvenan bor cevherleri genellikle yüksek tenörlü olduğundan sadece kırma, eleme ve sınıflandırma işlemleri yoluyla da kolayca zenginleştirilebilmektedirler [28].

- Açık ocak yöntemi
- Kapalı ocak yöntemi
- Çözelti madenciliği yöntemi

1.5.1. Açık Ocak Yöntemi

Açık ocak yöntemi dünyada en çok kullanılan yöntemdir. Cevherin üzerinde bulunan örtü tabakası tabakanın fiziksel özelliklerine göre delme-patlatma ile gevşetilir. Cevherin üzerindeki örtü tabakası alındıktan sonra cevher çıkarılır. Bu yöntem ile yerküreye yakın tabakalarda oluşan bor mineralleri çıkarılır. Bu işlemler sırasında ekskavatör ve loderler kullanılır. Amerika, Türkiye, Arjantin, Sili, Çin ve Rusya’da açık ocak yöntemi ile üretim yapılmakta olan ocaklar mevcuttur.

1.5.2. Kapalı Ocak Yöntemi

Yeraltı madenciliği diye de bilinen bu yöntem, açık ocak yöntemi ile çıkarılması zor ve maliyetli olan cevherlerin çıkarılması için kullanılır. Cevherin üzerindeki örtü tabakası kalın ve sert bir yapıya sahiptir. Üstten kırılarak alınması zor ve zahmetlidir. Bunun için cevher örtü tabakası delinerek (tüneller açılarak) alınır. Açık ocak yöntemine göre daha pahalıdır. Ülkemizdeki Bigadiç yatakları bu türdür. Amerika (Billie Madeni, Death Valley) ve Çin (Lioning)’de bu yöntem kullanılmaktadır.

1.5.3. Çözelti Madenciliği Yöntemi

Diğer bir yöntem olan çözelti madenciliği ise sularda bulunan bor minerallerinin çıkarılmasında kullanılır. Su yatağına %’5 lik HCl ilave edilip 8–9 saat beklendikten sonra çözelti yüzeye pompalanmaktadır. Daha sonra kireç eklenerek %43 B₂O₃ içeren kolemanit üretilmektedir. Amerika Searles Lake, Kaliforniya ve Cin-Qinghai Basın’de ticari bor üretimi yapılmaktadır.

Ülkemizde ocaklardan çıkarılan boraks-kernit cevherleri kırılıp yıkandıktan sonra, parça büyüklüğüne göre ayrılıp kullanım yerine göre direkt paketlenip gönderilmektedir. Ayrıca cevher zenginleştirme bölümüne alınarak kristallendirilip,

santrifujlenip ve kurutulup boraks dekahidrat, pentahidrat ve susuz boraks gibi ürünler elde edilebildiği gibi borik asit elde etmek için hammadde olarak kullanılmaktadır. Kolemanit ve Üleksit cevherleri ise ocaklardan alındıktan sonra kırılmakta, yıkanmakta ve sınıflandırılarak konsantre olarak yurtiçi veya yurt dışı pazarda hammadde veya doğrudan ürün olarak kullanılmaktadır.

Tablo 1.8. Ticari Bor mineralleri ve bileşiklerinin üretim yöntemleri [9].

Bor Bileşiği	Üretim Yöntemi	Kullanım Alanı ve Özelliği
Bor (amorfor, kristal)		Askeri piro teknikler Nükleer silahlar, güç reaktörü kalkanı
Bor karbür	BA + C + ısı BO + C + Mg + ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar Refrakter, zırh, nötron soğurucu Kompozitler, katı yakıt
Bor nitrür, hekzagonal	BA/BO +NH ₃ /NH ₄ Cl/CN Bileşikleri + ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme, yüksek elektrik direnci
Bor nitrür, kübik	HBN + ısı + basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme, yüksek ısı iletkenlik
Borlu mıknatıslar	Toz metalürjisi Yöntemleriyle	Manyetik enerjisi ve demagnetizasyon dayanımı yüksek malzeme
Sodyum borhidrür	Na + H ₂ + borat Esterleri / boratlar Borosilikat + H ₂ + indirgen İyon selektif membranlı elektroliz	Özellik artırıcı kimyasalları Selüloz ağartma Metal yüzeylerin temizlenmesi Hidrojen depolama

Bor halojenürler	BO + C + ısı +halojenür BO +P ₂ O ₅ BF ₃ +AlBr ₃	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Çeşitli özellikli sodyum boratlar		Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil apre bileşikleri
Fluorborik asit	BF ₃ + HF	Kaplama banyoları
Borat esterleri	BA + MeOH / EtOH /BuOH	Polimerizasyon katalizörleri, alev almayı geciktiriciler
¹⁰ B	BF ₃ fraksiyonel damıtma	Tıp uygulamaları, bor nötron soğurma tedavisi
Borik asit		Süper kaydırıcı borik asit

Bor madenleri yataklar, rezervler, üretim ve tüketim hacmi, pazarlama vb. alanlarda dünyada çok büyük bir ticaret hacmine sahiptir.

Son 30 yılda dünya üretiminin büyük bölümü Rusya, Türkiye ve ABD tarafından gerçekleştirilmiş olup iki ana üretici Rio Tinto/ABD ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü / Türkiye'dir. 1970 yılında B₂O₃ bazında toplam 750.000-800.000 ton olan toplam dünya üretiminde Türkiye'nin payı % 16, ABD'nin payı % 67 olarak gerçekleşmiştir. 1978'de toplam üretim 1.242.000 ton Türkiye'nin payı % 27, ABD nin payı % 56.8 olarak değişmiştir. 2001 yılında ise aynı bazda 1.546.000 ton olan toplam üretimin % 33.4'ü Türkiye, % 42'si ABD tarafından gerçekleştirilmiştir. 1980'lerin ortalarından itibaren Arjantin ve Çin'in üretimleri artış göstermeye başlamıştır. Dünya üretimindeki artışın en önemli etkenlerinden biri Türkiye'nin üretiminin son 30 yılda 300.000 ton dan 1.500.000 ton'lara ulaşan artışıdır. Üretimde

toplam tonaj bazında Türkiye birinci sırada iken B_2O_3 bazında ABD birinci sırada bulunmaktadır [26].

Kalite açısından da bor rezervlerimiz, dünyadaki diğer bor rezervlerinden ciddi bir üstünlükle ayrılır. Ülkemiz kolemanit ve üleksit üretiminde dünyanın doğal lideri ve tekeli konumundadır [6]. Bor ve bor ürünleri ile ilgili olarak bugün için dünyada bir rezerv sorunu bulunmamaktadır. Bu sebeple, büyük rezervlere sahip olmak kendi başına bir anlam ifade etmemektedir. Bu rezervden sağlanacak faydanın en üst seviyeye çıkarılabilmesinin şartlarını oluşturmak çok daha önem kazanmaktadır.

1.6. Borun Kullanım Alanları

Borun en çok kullanılan türü olan boraks dekahidrat (sodyum tetraborat dekahidrat; $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) binlerce yıldan beri kullanılmaktadır. Hatta Babilliler ziynet eşyalarını oksitlenmeye karşı korumak amacıyla boraks kaynağı kullanmışlardır. Persler ve Araplar da boraksı 2000 yıl önce kullanmışlardır. Boraks sözcüğü Arapça kökenlidir. Doğal boraks sözcüğü ise, Sanskrit dilinde boraksın karşılığı olan “tincana” dan gelmektedir [1].

Bor bileşikleri içerdikleri B_2O_3 miktarına veya taşıdıkları fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre farklı alanlarda kullanım alanı bulurlar. Bazı ticari bor türevleri içerdikleri B_2O_3 miktarlarına göre sırasıyla Tablo 1.9’te gösterilmiştir [14].

Tablo 1.9. Ticari Bor Türevleri

Bor Türevi	Kimyasal Formülü	% B_2O_3	% H_2O
Susuz Borik Asit	B_2O_3	100	0.0
Susuz Boraks	$Na_2B_4O_7$	69.2	0.0
Borik Asit	H_3BO_3	56.4	43.6
Boraks Pentahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	47.8	30.9
Boraks Dekahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36.5	47.2
Sodyum Perborat Tetrahidrat	$NaBO_3 \cdot 4H_2O$	22.7	46.8
Sodyum Perborat Monohidrat	$NaBO_3 \cdot H_2O$	34.8	18

Bu ürünler dışında, genellikle yüksek teknoloji gerektiren yöntemler ile dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan özel bor kimyasalları mevcuttur [8]. 250 civarında sektörde nihai ürün olarak kullanılan bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanları;

- Susuz Borik Asit (bor oksit)
- Elementel Bor
- Bor Karbür
- Bor Hidrür
- Bor Nitrür
- Ferro Bor
- Çinko Borat
- Borazon olarak sıralanabilir.

Bor doğada metal boratlar; çoğunlukla sodyum, kalsiyum ve magnezyum boratlar halinde bulunur. Bor bileşikleri endüstrinin birçok dalında, örneğin kozmetik, deri, tekstil, kauçuk ve boya endüstrilerinde, dezenfektanların ve ilaçların yapımında, ağaç işleme endüstrisinde kullanılırlar. Son yıllarda bor bileşiklerinin kullanımı artmaktadır; çünkü nükleer teknolojide, sert ve ısıya dayanıklı malzemelerin üretiminde, yüksek kalitede çelik üretiminde, cam ve seramik endüstrilerinde giderek önem kazanmaktadır [32].

Gübre sanayinden ilaç sanayisine, temizlik maddesinden nükleer endüstriye kadar çok çeşitli dallarda kullanılan borların tüketimini başlıca şu gruplarda toplamak mümkündür.

Cam sanayi (izolasyon fiberleri, tekstil fiberleri), seramik sanayi, temizleme ve beyazlatma(deterjanlar), yanmayı geciktirici maddeler, tarım, metalürji, nükleer uygulamalar gibi kullanım alanları bölgelere göre önemli değişimler arz etmektedir.

Örneğin; A.B.D.'de en fazla kullanım izolasyon fiberlerinde iken, Avrupa'da deterjan sanayinde, Japonya'da ise tekstil fiberlerinde olmaktadır [29].

Bor kimyasındaki gelişmeler borun kullanım alanlarının da hızla gelişmesine sebep olmuştur. Şüphesiz bu kullanım alanları gelecekte daha da artacaktır.

Tablo 1.10. Bor Tüketim Alanlarının Dünyadaki Bölgesel Dağılımı (1000 ton B₂O₃, 1998) [16]

Bölge	Cam	Seramik	Tarım	Deterjan	Diğer	Toplam	%
K.Amerika	186	13	17	21	84	421	28
Latin Amerika	87	37	14	5	37	177	12
Batı Avrupa	159	69	14	242	208	692	46
Doğu Avrupa	40	12	2	8	16	78	5
Asya/Pasifik	69	30	11	4	30	141	9
Afrika/Ortadoğu	1	1	0	0	0	2	0.1
Toplam	642	162	58	280	377	1511	
% Toplam	42	11	4	18	25		

Bor ve ürünlerinin kullanım alanlarını aşağıdaki gruplarda toplamak mümkündür;

Cam Sanayi: Borosilikat camları, izolasyon cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe ve diğer düz camlar

Seramik Sanayi: Emaye, sır, sırça, porselen boyaları

Nükleer Sanayi: Reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak

Uzay ve havacılık sanayi: Sürtünmeye-aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı katkı malzemeleri

Askeri ve zırhlı araçlar: Zırhlı plakalar, kompozit malzemeler

Elektronik- Elektrik ve Bilgisayar sanayinde: Bilgisayarların mikro çiplerinde, CD-sürücülerinde, bilgisayar ağlarında; ısıya-aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, yarı iletkenler, vakum tüpler, dielektrik malzemeler, gecikmeli sigortalar, elektrik kondansatörleri

İletişim araçlarında: Cep telefonları, modemler, televizyonlar

İnşaat-Çimento sektöründe: Mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak

Metalurji: Paslanmaz ve alaşımlı çelik, sürtünmeye-aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, refrakterler, briket malzemeleri, lehimleme, döküm malzemelerinde katkı malzemesi olarak, kesiciler, aşındırıcılar

Enerji sektörü: Hidrojen taşıyıcı, güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak

Otomobil sanayinde: Hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksamlarda, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizlerde

Tekstil sektörü: Isıya dayanıklı kumaşlar, yanmayı geciktirici ve önleyici selülozik malzemeler, izolasyon malzemeleri, tekstil boyaları deri renklendiriciler, suni ipek parlatma malzemeleri

İlaç ve kozmetik sanayi: Dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları,

Tıp: Osteoporoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavisinde, beyin kanserlerinin tedavisinde

Kimya sanayi: Bazı kimyasalların indirgenmesinde, elektrolit işlemler, flatasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler, atık temizleme amaçlı olarak, petrol boyaları, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyaları

Temizleme ve beyazlatma sanayi: Toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, parlaticılar

Tarım sektörü: Gübreler, böcek - bitki öldürücüler [8].

1.7. Metal Borürler

Metal borürler, bor elementinin metal ve ametaller ile oluşturduğu bileşiklere verilen genel isimdir. Borürler çok çeşitli stokiyometri ve yapıda sayıları 200' ü aşan ikili bileşiklerdir. Metal borürler, kimyasal formüllerindeki metal:bor oranına göre tanımlanır. Günümüzde 5:1 ile 1:66 arasında değişen 24 farklı metal:bor oranına sahip metal borür bileşiği mevcuttur. Birçok metal-bor sistemi birden fazla metal borür içermekle beraber en çok rastlanan metal borür formları monoborür, MB; diborür, MB₂; tetraborür, MB₄; hegzaborür, MB₆; dodekaborür, MB₁₂ ve hektoborür, MB₆₆; dür [19]. Bunların yanında birden fazla metalin borla birleştiği veya metalin hem borla hem de karbon gibi başka bir elementle birleştiği üçlü ve daha kompleks borürler de vardır. X ışınları difraksiyonu analizi ve yapı ile ilgili diğer fiziksel tekniklerin gelişmesiyle son otuz yıldır bu bileşikler hakkındaki bilgi artmıştır. Bu bileşikler üzerindeki araştırmalar bilimsel amaçlı olmaktan çok bu malzemelerin kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı geniş kullanım potansiyeli nedeniyle ticari amaçlıdır.

Yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun olan borürler aynı zamanda alışılmamış kimyasal, elektriksel ve ısıl özelliklere de sahiptir. Örneğin zirkonyum diborür (ZrB₂) ve titanyum diborür (TiB₂)'ün elektriksel ve ısıl iletkenliği, metallerinkinden birkaç kat yüksektir ve ergime noktaları da metallerinin ergime noktalarından 1000 °C daha yüksektir. Nadir toprak hegzaborürler bilinen en iyi "termoiyonik yayıcı"lardır. Metalce zengin borürler genellikle grup V-VIII geçiş

elementleriyle, borca zengin borürler ise genellikle alkali, toprak alkali metaller, Grup III, IV geçiş elementleri, lantanitler ve aktinitler gibi elektropozitif metallerle oluşur.

Metal:bor oranı arttıkça metal borür yapısında bor-bor bağlarının sayısı artmaktadır. Bor bağlarının sayısına göre bileşikteki bor-bor bağlarının dizilimi de değişmektedir. MB, M₃B₂, M₁₁B₈, M₃B₄ ve MB₂ formundaki metal borürler iki boyutlu; MB₄, MB₆, MB₁₂ ve MB₆₆ formundakiler ise üç boyutlu dizilmiş bor atomlarından oluşan yapılara sahiptir [19].

1.7.1. Bor Zincirli Yapılar

MB stokiyometrisi ile gösterilebilen bu borürler genellikle ortorombik FeB veya CrB yapısında veya tetragonal MoB yapısındadırlar. Yoğun olarak paketlenmiş metal iyonları yanında metal atomlarının oluşturduğu üçgen prizmanın dört yüzünden çıkan zik zak bor zincirleri bulunur.

Tablo 1.11. Bor Zincirli Borürler

Bileşik	Yapı Tipi	Kristal Sistemi	Uzay Grubu	Birim H. Molekül sayısı	Birim hücre Boyutları			c/a	Yoğunluk g.cm ⁻³	
					A ⁰				Deney	Hesap
					a	b	c			
Cr ₆ B	-	Tetragonal	I4/mcm	4	5,46	-	10,64	1,9	6,12	6,12
Ni ₄ B	-	Monoklinik	-	4	6,430	4,882	7,818	-	-	7,5
FeB	FeB	Ortorombik	Pnma	4	5,495	2,946	4,053	-	6,3	6,7
CoB	FeB	Ortorombik	Pnma	4	5,243	3,037	3,948	-	7,32	7,35
CrB	CrB	Ortorombik	Cmcm	4	2,969	7,858	2,932	-	6,05	6,11
TaB	CrB	Ortorombik	Cmcm	4	3,276	8,669	3,157	-	14,0	14,29
WB	CrB	Ortorombik	Cmcm	4	3,19	8,40	3,07	-	14,0	15,7
MoB	MoB	Tetragonal	I4/amd	8	3,110	-	16,95	5,4	8,3	8,77
WB	MoB	Tetragonal	I4/amd	8	3,115	-	16,93	5,4	15,3	16,0
PtB	Anti	Hekzagonal	P6 ₂ /m mc	2	3,36	-	4,06	1,2	-	-

1.7.2. İki Boyutlu Bor Ağları

Borürler içinde iki boyutlu bor ağları olan bu tip bileşikler en iyi elektrik iletkenliğine, en yüksek ergime noktasına, en yüksek sertliğe ve en yüksek refrakter özelliğine sahiptirler. Gruptaki borürler genelde MB_2 tipindedir ve hekzagonal AlB_2 yapısındadırlar. Diborürlerin pek çoğu çok kararlıdır ve uygun miktarlarda metal ve metal tozu karıştırılıp ısıtıldığında hızla oluşurlar.

1.7.3. Metal Tetra Borürler

MB_4 yapısal olarak, kıvrımlı hekzagonal MB_2 ile gerçekten üç boyutlu kovalent bor ağları olan MB_6 fazları arasında bir geçiştir. Yapı genelde büyük kalsiyum, itriyum, lantanitler ve aktinitler gibi elektropozitif metallerin borürlerinde gözlenir.

1.7.4. Metal Hekzaborürler

Bütün nadir toprak metalleri ve kalsiyum, stronsiyum, baryum, toryum ve plutonyum kübik hekzaborürler oluştururlar (MB_6). Kristal yapıda birim hücre kübiktir ve bir formül MB_6 içerir. MB_6 'daki bor ağının sertliği küçük ısıl genleşme katsayıları ile gözlenebilir.

1.7.5. Metal Dodeka Borürler

MB_{12} yapısındaki bileşikler, büyük elektropozitif metallerde görülür. Kristal yapıda birim hücre kübiktir ve 4 formül ağırlığı içerir.

1.7.6. Yüksek Borürler

MB_{60-70} bileşimindeki metal borür fazı, metalin bor içinde seyreltik bir katı çözeltilisi olarak düşünülebilir. Son yıllarda itriyum poliborürün X- ışını analizi, fazın ideal bileşiminin YB_{66} olduğunu belirtmektedir. Faz kübiktir ve 1584 bor atomu ve 24 itriyum içermektedir.

Metal borürlerdeki bağlar; elektronların bor atomlarınca mı yoksa metal atomlarınca mı alındığı ve bor iskeletindeki bağlanmanın karakteri açısından detaylı olarak incelenmiştir. Genel olarak, metalce zengin borürlerde (M_2B-MB) elektron transferi izole bor atomlarından metal atomlarına, borca zengin borürlerde (MB_6 ve MB_{12})

metalden bor'a olduğu kabul edilmiştir. Diborürler (MB_2) iki durum arasında geçiştir ve her iki yönde de transfer öne sürülmektedir.

1.8. Borürlerin Özellikleri

1.8.1. Fiziksel Özellikleri

Borürlerin fiziksel özellikleri borda olduğu gibi saflığına çok bağlıdır. Metalce zengin borürlerin ergime noktaları genellikle bileşimindeki metalinkine benzer. Borca zengin borürlerde ise ergime noktası metalin etkisinin olmasına rağmen bor yapısına bağlıdır.

Metal borürlerin en belirgin özellikleri; yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, iyi aşınma, termal şok ve korozyon direncine sahip olmalarıdır. Yüksek sıcaklıkta en kararlı diborürler titanyum, zirkonyum ve hafniyum diborürlerdir. İkidenden fazla bor elementi içeren borca zengin MB_x formundaki metal borürler en yüksek ergime sıcaklığına sahip metal borürlerdir. Öte yandan metalce zengin metal borürlerin ergime sıcaklığı, yapısında yer alan metalin ergime sıcaklığına yakın olacak kadar düşüktür. Knoop sertlik (HK-0.1 kg) skalasında diborürler 1100-2600, hegzaborürler 1650-2100, dodeka ve hektaborürler ise 2300-2600 değer aralığında yer almaktadırlar. Monoborürlerin Vickers sertlik sayıları 2000-3600 kg/mm^{-2} , diborürlerin 2000- 3400 kg/mm^{-2} ve hegzaborürlerin 2000-3000 kg/mm^{-2} dir. Bu özellikleri ile borürler, öğütme ve kesme işlemlerinde en çok kullanılan $\alpha-Al_2O_3$ ve WC'den serttirler [5].

Isıl genleşme katsayıları genelde çok düşüktür. Diborürlerin, hegzaborürlerin ve dodeka borürlerin ısı genleşme katsayıları bileşendeki metalinkinden çok daha düşüktür.

Metal borürlerin çoğu paramanyetiktir. Vanadyum ve krom borürler (VB ve CrB) paramanyetiktir ve nikel borür sıcaklıktan bağımsız paramanyetizm gösterir. Kromla nikel arasındaki mangan, demir ve kobalt borür ferromanyetiktir. Diborürlerin (MB_2) çoğu paramanyetiktir fakat zirkonyum diborür (ZrB_2) diamanyetiktir. Diborürlerin ve hegzaborürlerin elektriksel özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Borürlerin elektriksel karakteristikleri tüm spektrumu kapsar. Be, Mg, Ca, Eu, Al ve Si'in MB_6 ,

MB₁₂ ve MB₆₆ fazları yarı iletken, TiB₂, ZrB₂ ve geçiş metal borürlerin çoğu metalik iletken, NbB, YB₆ ve ZrB₁₂ süper iletkendir.

LaB₆ başta olmak üzere diğer lantanit ve aktinit borürler (YB₆, ThB₆, GdB₆ vb) yüksek sıcaklıkta elektron yayabilen en iyi malzemelerdir.

Birçok metal borür renklidir. Örneğin ZrB₁₂ pembe, GdB₆ mavi, LaB₆ mor, ThB₆ koyu kırmızı renktedir [19].

Tablo 1.12. Bazı refrakter borürlerin fiziksel özellikleri

Borür	Yoğunluk (103 kg/m ³)	Ergime Sıcaklığı (K)	Elektriksel Direnç (10 ⁻⁸ Ω.m)	Knoop Sertliği (0.1 kg)
TiB ₂	4.52	3470	9-15	2600
ZrB ₂₅	6.09	3520	7-10	1830
ZrB ₁₂	3.61	2520	60-80	2580
HfB ₂	11.2	3650	10-12	2160
VB ₂	5.10	2670	16-38	2110
NbB ₂	7.21	3270	12-65	2130
TaB ₂	12.60	3370	14-68	2500
CrB ₂	5.20	2170	21-56	1100
Mo ₂ B ₅	7.48	2370	18-45	2180
W ₂ B ₅	13.1	2470	21-56	2500
Fe ₂ B	7.32	1663	-	1800
FeB	7.15	1820	30	1900
CoB	7.32	1535	26	2350
NiB	7.39	1325	23	-
LaB ₂	5.76	2985	7-15	2010
EuB ₆	4.91	2890	80-170	1870
UB ₄	9.38	2768	30	1850
UB ₁₂	5.65	2500	22	2630
CaB ₆	2.46	2540	160	1650
SiB ₆	2.43	2140	2*10 ⁵	2140
B ₄ C	2.52	2720	105-107	3000

1.8.2. Kimyasal Özellikleri

Borürler fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından karbürlerle, nitrürlerle, silisitlere ve fosfürlere benzerler. Grup I, II, III elementlerinin, lantanitlerin ve aktinitlerin borürleri su ile reaksiyona girerek metalik olmayan hidrürleri verirler, Grup IV-VI geçiş elementlerinin borürleri refrakter özellik gösterirler ve inerttirler. Borürler, özellikle oksitleyici olmayan aktiflerle reaksiyona girmezler. Oksitleyici şartlarda sertlik bor miktarının artması ile artar. Borürlerin reaktifliği saflıklarına olduğu kadar parçacık büyüklüğüne de bağlıdır.

Hidroklorik ve Sülfürik asit için iki genelleştirme yapılabilir;

- Ana grup borürleri için bor miktarı arttıkça bu asitlere dayanıklılık artar.
- Transisyon metal borürlerinde herhangi bir gruptaki atom numarası arttıkça

asitlere dayanıklılık artar.

Krom hariç bütün borürler nitrik asitten etkilenir. Kromla reaksiyon olabilmesi için kaynatma gereklidir. VB, FeB, CrB, Cr₃B₄ ve UB₄ gibi düşük borürlere HF etki eder fakat TiB₂, VB₂, Pt₂B₃, ThB₆ ve UB₁₂ gibi yüksek borürleri etkilemez. Bütün borürler yükseltgen asit karışımlarında (HNO₃-H₂SO₄, HNO₃-H₂O₂, vb) HF; CaB₆, TiB, MnB, MoB ile 225 °C'de HCl; MB₆, CrB, MnB ve MnB₂ ile kızıl derecede, ThB₄ ile oldukça yüksek sıcaklıkta reaksiyona girer. FeB'nin 1000 °C'de HI ile reaksiyona girmediği belirtilmiştir. Flor, bütün borürlerle parlayarak reaksiyona girer. Diğer halojenürlerle reaksiyon daha yavaştır ve genellikle kuvvetli ısıtma gerektirirler. Borürler oda sıcaklığında atmosferik yükseltgenmeye dayanıklıdırlar. Yüksek sıcaklıklarda yükseltgenirler. Yükseltgenme hızı borürün saflığına, parçacık büyüklüğüne, metal bileşenin özelliklerine koruyucu oksit ya da borat filminin oluşumuna bağlıdır. Reaksiyon sıcaklığı 400 – 1700 °C arasındadır ve şu sıra verilebilir; (CoB, NiB) < (FeB, Fe₂B, WB) < (MoB) < (W₂B, VB₂) < (MB₆, NbB₂, TaB₂, MoB₂) < (TiB₂, ZrB₂, HfB₂) < (CrB, CrB₂)

Borürlerin tüm tipleri nitrürlenmeye karşı dayanıklıdırlar. Toprak alkali borürler azot ve amonyaka 2000 °C'e kadar dayanıklıdırlar. Bu koruyucu Be₃N₂ tabakasının oluşmasıyla açıklanabilir. Cr, Fe ve W borürlerin nitrürlenmesi çalışmaları sonunda,

bor nitrür ve metal nitrürün karışımları elde edilmiştir. Borür parçaların hazırlanmasında ve işlenmesinde çoğunlukla grafit alet ve kaplar kullanıldığından, borürlerin karbonla olan reaksiyonu önemlidir. Borürlerin ancak birkaçı, karbonla ısıtıldığında karbür oluşumu gözlenmiştir. Örneğin berilyum borür karbonla ısıtıldığında Be_2C oluşur. Bor miktarı arttıkça gerekli sıcaklık artar. Tungsten borürler karbonla ısıtılınca tamamen WB'e dönüşür. Toprak alkali borürler $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 'e kadar dayanıklıdır.

Özet olarak, yükseltgen şartlar hariç metal borürler kimyasal olarak inerttir. Reaksiyon olursa, bor iskelet tamamen bozular. Bunun tek istisnası bor hidrürlerin oluşumudur.

1.9. Metal Borürlerin Kullanım Alanları

Metal borürlerin endüstriyel kullanımı, çok yüksek sertlikleri, yüksek elektrik iletkenlikleri, buharlaşmaları ve kimyasal dayanıklılıkları gibi özellikleriyle belirlenmiştir. Geçiş metal borürleri özellikle, TiB_2 , ZrB_2 ve CrB_2 başlıca kullanım alanları şunlardır; türbin kanalları, yanma hücresi kaplaması, roket memeleri, ablatif kalkanlar, magnetohidrodinamik güç üretiminde bazı parçalar. Ergimiş metal, cüruf ve tuzlara dayanıklılıkları ile borürler veya borür kaplanmış metaller, yüksek sıcaklık reaktörleri, buharlaştırma kayıkçıları, krozeler, pompa pervaneleri, termokulp kılıfları ve hamlaç olarak kullanılabilir. Yüksek sıcaklıkta kimyasal dayanıklılıkları ve iyi elektrik iletkenliği özellikleriyle Hall-Heroult hücrelerinde elektrolitik alüminyum üretiminde katot ve katot bağlantısı olarak kullanımı son on yılda çok değişik araştırma grupları tarafından detaylarıyla incelenmiştir.

Metal diborürler genel olarak alüminyum, bakır, magnezyum, çinko, kalay ve kurşun gibi demir dışı metaller için pota malzemesi olarak kullanılırlar. CaB_6 , yüksek iletkenliğe sahip metalik bakır üretiminde deoksidan olarak kullanılmaktadır. NiB , CrB ve CrB_2 , yüzeylerin aşınmaya karşı direncini arttırmak için kaplama malzemesi olarak kullanılır. Borürlerin iyi sertlik ve aşınma özellikleri, onların teknolojiye ince film kaplama veya yüzeylerin borlanması şeklinde uygulamalarda kendilerine yer bulmalarını sağlamıştır. LaB_6 yüksek akım taşıyabilen elektrot ve yüksek elektron yayılımı gerektiren araçlarda kullanılmaktadır. LaB_6 elektrotlarının ömrü tungsten

elektrotlara göre iki kat daha uzun olmaktadır. EuB_6 nükleer reaktörlerde nötron emici malzeme olarak kullanılmaktadır [5].

Diğer ilgili kullanım alanları ise elektrostatik çöktürücülerde elektrot hatları, ısı değiştirici malzeme olarak ve dayanıklı, inert, yüksek sıcaklık elektrik kontağı olarak kullanımlarıdır. Fabrikasyon metal borürler kum tabancaları memelerinde, fren ve debriyaj kaplamalarında, yüksek sıcaklık yataklarında kullanılır. Kesici aletlerde kullanımları henüz gelişmemiştir. İyi gelişmiş bir endüstriyel uygulama alanı çelik endüstrisinde ferrobörün kullanımınıdır. % 0.001'den az konsantrasyonlarda bor çeliğe sertleştirilebilme özelliği verir.

Diğer metallurjik uygulamalar (% 5 titanla birlikte) alüminyum endüstrisinde "Grain Refining" ve yüksek iletkenlikli bakır üretiminde CaB_6 veya bakır- bor alaşımlarının oksit giderici olarak kullanılmalarıdır. Özel mukavemeti yüksek, genleşmesi düşük alaşımlar alüminyum içine %50'ye varan oranlarda TiB_2 dağıtılmasıyla hazırlanmıştır. Lantanyum hekzaborür, yüksek akım yoğunluklu elektron mikroskobu elektrotlarında, elektron ışını ocaklarında ve yüksek elektron yayını gerektiren diğer aletlerde uygundur. Nükleer güç üretimi endüstrisinin başlangıcından bu yana bor ve borürler nötron kalkanları ve kontrol malzemeleri olarak ya fabrikasyon parçalar ya da metaller, reçineler veya sıvılar içine dağıtılmış halde kullanılmışlardır. Borürler hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılırlar [34].

1.10. Metal Borürlerin Üretim Yöntemleri

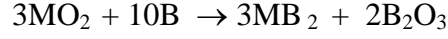
1.10.1. Elementlerinden

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



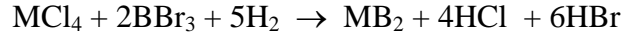
1.10.2. Metal oksitin bor ile indirgenmesiyle

Metal oksitin bor tarafından indirgenmesi reaksiyonudur.



1.10.3. Hidrojenle birlikte indirgeme ile

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



1.10.4. Bor halojenürlerin metalle indirgenmesi ile

Boron halojenürlerin metal ya da metal oksit ve hidrojenle reaksiyonudur.

1.10.5. Metal oksitlerin bor karbür ile indirgenmesi ile

Bu yöntemde metal oksit boron karpit tarafından indirgenir. Bu yöntemde bazen serbest karbon kullanılır.

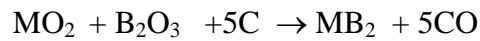


1.10.6. Metal oksit ve bor oksit karışımının karbon, alüminyum ya da magnezyum tarafından indirgenmesi ile

Bu yöntemde metal oksit ve bor oksit karışımı karbon, alüminyum ya da magnezyum tarafından indirgenir.

1.10.6.1. Karbotermik yöntem

Metal oksit ve boron oksit karışımı karbon tarafından indirgenir.

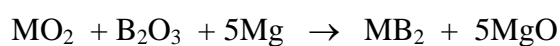


1.10.6.2. Alüminotermik yöntem

Metal oksit ve bor oksit karışımı alüminyum tarafından indirgenir.



1.10.6.3. Magnezyotermik yöntem: Metal oksit ve bor oksit karışımı magnezyum tarafından indirgenir

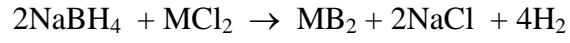


Metal borürler ticari olarak işlenmiş ya da işlenmemiş olarak elde edilebilir. İşlenmemiş materyaller toz ya da granül şeklindedir. Toz borürler için işlenme işlemi sıcak pres ya da toz metalurji teknikleriyle yapılır.

1.10.7. Ergimiş tuzlardan elektrolitik kaplama ile

Metal oksit veya boron oksit karışımının bir tuz eriğinde elektroliz edilmesi. Bu elektroliz hücresinde anot ve katot arasındaki sıcaklık yaklaşık 950–1100 °C'dır [2].

1.10.8. Alkali metal bor hidrürleri ile indirgeme



Çözelti ortamında metal iyonlarının NaBH_4 ile indirgenmesi yöntemidir. Reaksiyon susuz ortamda metanol ve tetrahidrofurana çözücülerinde yaklaşık – 30 °C gibi bir sıcaklıkta gerçekleştirilir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Karbon nanotüplerinin keşfinden beri [22], nanotüpler, nanoteller ve nano çubuklar gibi tek boyutlu nanoyapılar, ilginç ve yeni özellikleri ve nanometre ölçeğinde sağladıkları fırsatlar sebebiyle geniş ölçüde araştırılmıştır. Son zamanlarda nadir toprak alkali metal borürlerinin nanoyapılarının hazırlanması üzerinde özellikle durulmaktadır [37,40]. Bu bileşiklerin refrakter, oksitlenmeye karşı dirençli, metalimsi özelliklere sahip oldukları bilinmektedirler. Bunun yanında yüksek erime noktası, yüksek sertlik ve yüksek kimyasal kararlılık, düşük elektronik iş fonksiyonu, geniş sıcaklık aralıklarında düşük esneme katsayısı yüksek oranda nötron tutucu özelliklerine de sahiptirler. Metal borürlerin bu üstün özellikleri kendilerine geniş bir kullanım alanı oluşturmaktadır. Söz konusu kullanım alanlarından bir kısmı yüksek enerjili optik sistemleri, yüksek hassasiyetli dedektörlerde sensör ve termiyonik materyallerdir [33]. Termal ve hızlı nötronları, bor ve evropyum atomlarının çok yüksek soğurması nedeniyle Evropyum hegzaborürün nükleer özelliklerine özel bir ilgi mevcuttur. EuB_6 'nın nötron tutucu özellikleri diğer materyalleri geçmektedir. Başka bir umut verici alan ise ucuz ve basit yüksek emisyon üretimi imkanı sunan filamentlerin, nadir toprak hegzaborürlere dayalı termiyonik kaplamaların geliştirilmesidir [27]. İki değerlikli hegzaborür EuB_6 içindeki devasa manyetik direnç (CMR) etkisiyle sonuçlanan ferromanyetizma ve elektronik taşıma arasındaki karmaşık etkileşim bu bileşiğe olan ilgiyi uyandırır. B_6 atomlarının bu grubu, yani bir pseudoatom $\text{B}^* \equiv \text{B}_6$ yapısal bir birim olarak kabul edilebilir [3]. Komşu hücrelere ait bor atomları arasındaki mesafelerin B_6 grubu içinde daha kısa olduğu dikkat çekiyor. Hegzaborür bileşikler benzer bir hacim merkezli kübik kristal yapıya sahip ancak farklı ve ilginç elektronik ve manyetik özellikleri olan bir malzeme grubudur [36]. Bu büyük malzeme grubundaki hegzaborür içeren bir alt grup; aşınmaya ve elektron emisyon kaynaklarının korozyonuna karşı dayanıklı teknik parçalar, dekoratif ve termiyonik kaplamalar için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [36].

Nadir toprak elementlerinin hegzaborürlerinin hafif bor atomları ile oluşturulmuş oktahedronun merkezine yerleştirilmiş ağır metal atomundan oluşan bir küp olan CsCl tipi yapısında kristallendiği bilinmektedir.

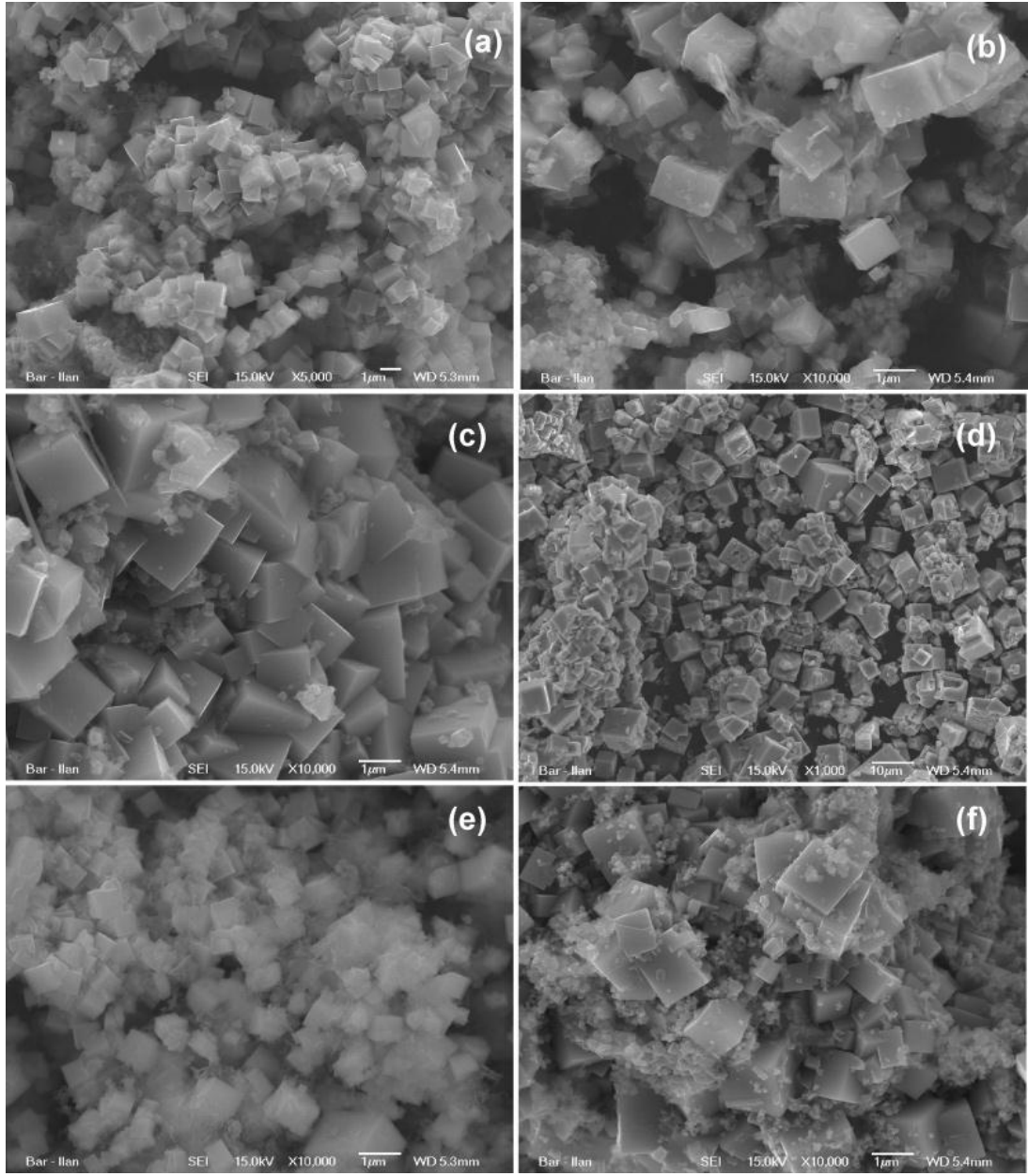
Nadir toprak hekzaborürleri, teknolojik öneme sahip materyallerdir. Bu malzemelerin önemi göz önüne alındığında birçok araştırmacının hekzaborürlerin üretimi için farklı metotlar rapor ettiğini görebilirsiniz [21].

Nadir toprak hekzaborürlerinin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerde yüksek sıcaklık ve sert reaksiyon şartlarına ihtiyaç duyulur. Örneğin; 1800 °C'de lantanit veya lantanit oksitlerin elemental bor ile direkt katı hal reaksiyonu ile, 1700 °C'de nadir toprak oksitleri ve bor kullanılarak floating-zone yöntemi ile, 1600 °C'de yüksek basınçta nadir toprak oksitleri ve borun reaksiyonu ile, 1500 °C'de lantanit oksitlerin ve borun karbo termik indirgeme reaksiyonu ile, 1300 °C'de erimiş alüminyum içinde çözelti yöntemi ile, 1150 °C'de CVD (kimyasal buhar depolama) metodu ile sentezlenmişlerdir.

Ancak 1000 °C altında hekzaborür sentezi ile ilgili birkaç makale yayınlanmıştır. Örnek olarak, 850 °C'de ergimiş tuz elektrolizi ile LaB₆ kristalleri sentezlenmiştir. Son zamanlarda 900 °C'de mikron altı boyutlarda nadir toprak hekzaborürleri metal asetatları kullanılarak sentezlenmiştir [38].

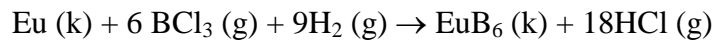
Zhang ve arkadaşları tek kristalli LaB₆, GdB₆ ve CeB₆ nanotellerini CVD metodunu kullanarak 1150 °C'de sentezlemeyi başarmışlardır [37]. Kamaluden ve arkadaşları ise LaB₆ kristallerini eriyik tuz elektrokimyasal depolama metodu ile elde etmişlerdir [23]. Yapılan çalışmalar bunlarla sınırlı kalmayıp daha farklı sentez yöntemleri de geliştirilmiştir. Bunlardan biri de Ramakrishnan et al. yaptığı çalışmadır.

Ramakrishnan Kalai Selvan ve arkadaşları (2007), nano boyutlardaki nadir toprak elementlerinin (RB₆; R = La, Ce, Nd, Sm, Eu ve Gd) düşük sıcaklıktaki tek basamaklı sentezi için kolay hazırlanabilir bir metot geliştirmiştir. Bu çalışmada başlangıç maddeleri olarak nadir toprak asetatları ve NaBH₄ kullanılmıştır. Reaksiyon 900 °C sıcaklıkta ve 3 saatte gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrasında elde edilen toz ürün seyreltik HCl ve destile su ile yıkanmıştır. Ardından etanol ile yıkanıp vakum altında kurutulmuştur. Reaksiyon sonrasında elde edilen ürünlerin yapı analizi için XRD, XPS Morfolojik özelliklerin analizi için ise TEM, HRTEM ve FESEM cihazları kullanılmıştır [30]. Şekil 2.1'de Ramakrishnan Kalai Selvan et al. elde ettikleri bileşiklerin HRSEM görüntüleri verilmiştir.

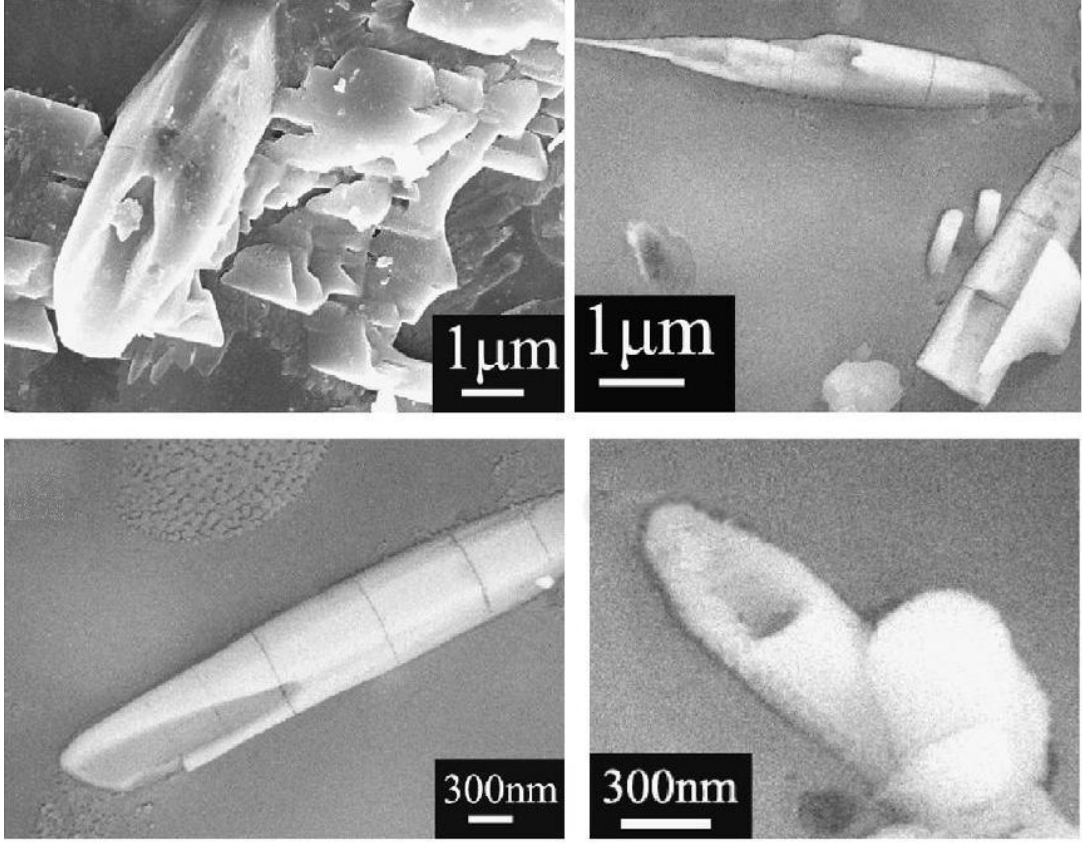


Şekil 2.1. LaB₆ (a), CeB₆ (b), NdB₆ (c), SmB₆ (d), EuB₆ (e) ve GdB₆ (f) ait HRSEM görüntüleri.

Bir başka çalışmada Xu et al. self-katalizör metodu ile evropyum ve BCl₃ kullanarak, hidrojen ve argon gaz karışımı atmosferinde 950 °C'de EuB₆ nanotellerini elde etmişlerdir. Bu yöntemde EuB₆ nanotüp ve nanotellerin büyümesi Self-Catalyst metodu ile herhangi bir katalizör kullanılmadan doğrudan substratlar üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu sentezde aşağıdaki kimyasal reaksiyon esas alınmıştır [33].



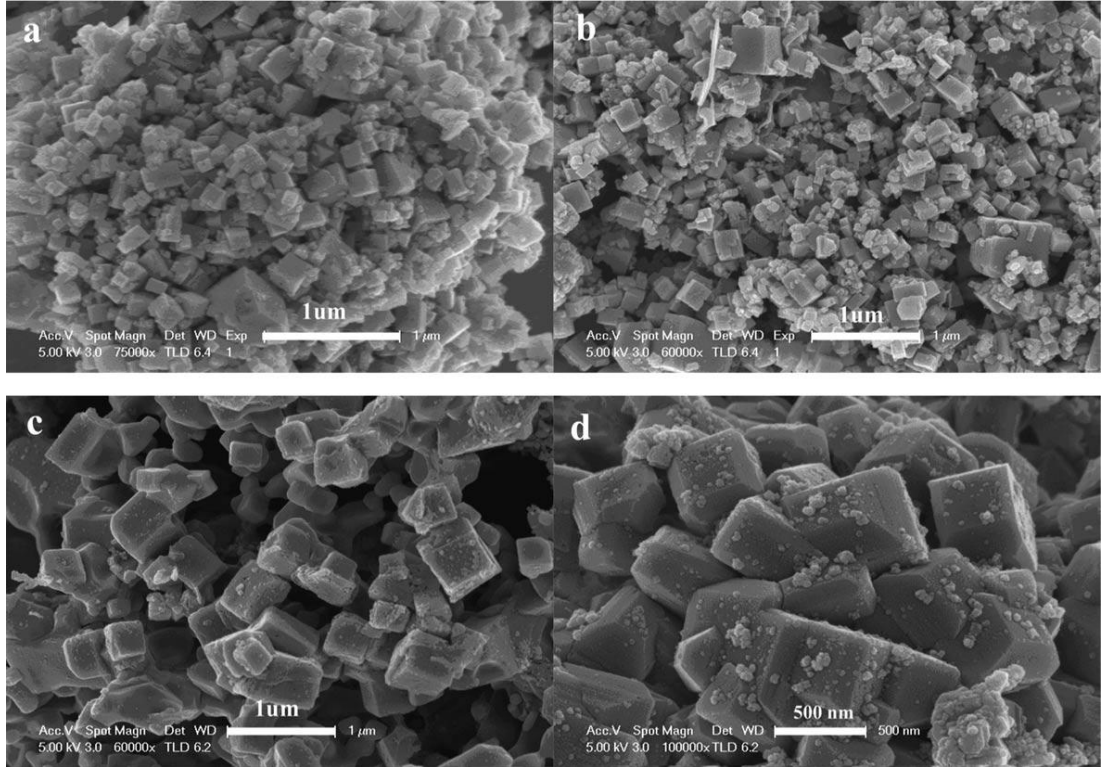
Elde edilen EuB_6 nanotüpleri 60 – 300 nm kalınlığında ve 1 – 10 μm uzunluğundadır. Şekil 2.2’de EuB_6 nanotüplerine ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.2. EuB_6 nanotüplerine ait SEM görüntüleri.

2010 yılında yayınlanan Maofeng Zhang ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada ise submicron boyutunda nadir toprak hekzaborür (RB_6 ; R = Sm, Eu, Gd ve Tb) kristallerini $\text{RCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, B_2O_3 ve Mg tozu kullanarak, otoklavda gerçekleştirilen (otojenik basınç altında reaksiyon) katı hal reaksiyonu ile 500 °C’de elde etmişlerdir. Reaksiyon sonrasında elde edilen ürünlerin yapı analizi için XRD, Morfolojik özelliklerin analizi için ise TEM ve FESEM cihazları kullanılmıştır. Şekil 2.3’de bu çalışmada elde edilen bileşiklerin FESEM görüntüleri verilmiştir. Bu sentezde aşağıdaki kimyasal reaksiyon kullanılmıştır [38].





Şekil 2.3. SmB₆ (a), EuB₆ (b), GdB₆ (c) ve TbB₆ (d) ait FESEM görüntüleri.

Bir madde partikül boyutunda kuantum etkileri nedeniyle daha farklı özellikler gösterir. Nanotel ve nanobelisk gibi nadir toprak hekzaborürlerinin mikro yapılarının olağanüstü özelliklerinin ortaya çıkması beklenir. Kısacası mikro yapıda hekzaborür bileşiklerin hazırlanması için düşük tepkime sıcaklığı ve düşük maliyete sahip basit sentez yöntemleri araştırmacılar tarafından araştırılmaktadır [38].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

Kül Fırını: Isıl işlem gerektiren bütün reaksiyonlarda Nüve MF 120 cihazı kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Bütün liç işlemlerinde Elektro-Mag M 221 cihazından yararlanılmıştır.

Etüv: Reaksiyon sonunda yapılan kurutma işlemleri Nüve FN 500 cihazı yardımıyla ve ortalama 100 °C'de yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): EuB₆ örneklerinin SEM ölçümleri Leo 440 model taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır

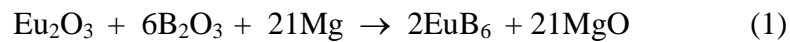
X-Ray Diffraction (XRD): EuB₆ örneklerinin XRD Ölçümleri Bruker AXS D8 model X-Ray Diffraction cihazı ile yapılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Kimyasal madde	Formülü	Markası
Evropyum(III) oksit	Eu ₂ O ₃	Aldrich, Purity > 99 %
Boraks	B ₂ O ₃	Aldrich, Purity > 99 %
Toz Magnezyum	Mg	Merck, Purity > 98.5 %
Hidroklorik asit	HCl	Carlo Erba, Purity > 37 %

3.3. Kullanılan Yöntem

EuB₆ sentezi için magnezyotermik indirgeme yöntemi kullanılmıştır. EuB₆ kristallerinin oluştuğu reaksiyon şematik olarak aşağıda verilmiştir.



0.35192 g Eu_2O_3 (1 mmol) 0.4176 g (6 mmol) B_2O_3 ve 0.6000 g Mg (25 mmol) bir havan içerisinde alınarak karıştırılmıştır. Ardından bir porselen kroze içerisinde Nüve marka MF 120 model kül fırınına konulmuş ve fırın değişik sıcaklıklara (500-900 °C) ayarlanmıştır. Reaksiyon açık hava atmosferinde ve değişik sürelerde (2-20 saat) gerçekleştirilmiştir. Kül fırınında yüksek sıcaklıkta reaksiyonun gerçekleşmesinden sonra hızlı soğutma uygulanmıştır. Soğutma işlemi sonrasında numune 250 ml'lik bir beher içerisinde 50 ml derişik hidroklorik asit (HCl) ile bir gün boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Ardından derişik hidroklorik asit dekante edilmiş ve siyah çökelek bu kez de Elektro-mag marka, M 221 model manyetik karıştırıcıda derişik nitrik asit (HNO_3) ile bir gün boyunca liç edilmiştir. Liç işlemi sonrasında numune süzölmüş ve destile su ile üç kez yıkanmıştır. Nüve marka FN 500 model etüvde 100 °C üzerinde ısıtılma tabi tutularak kurutulmuştur.

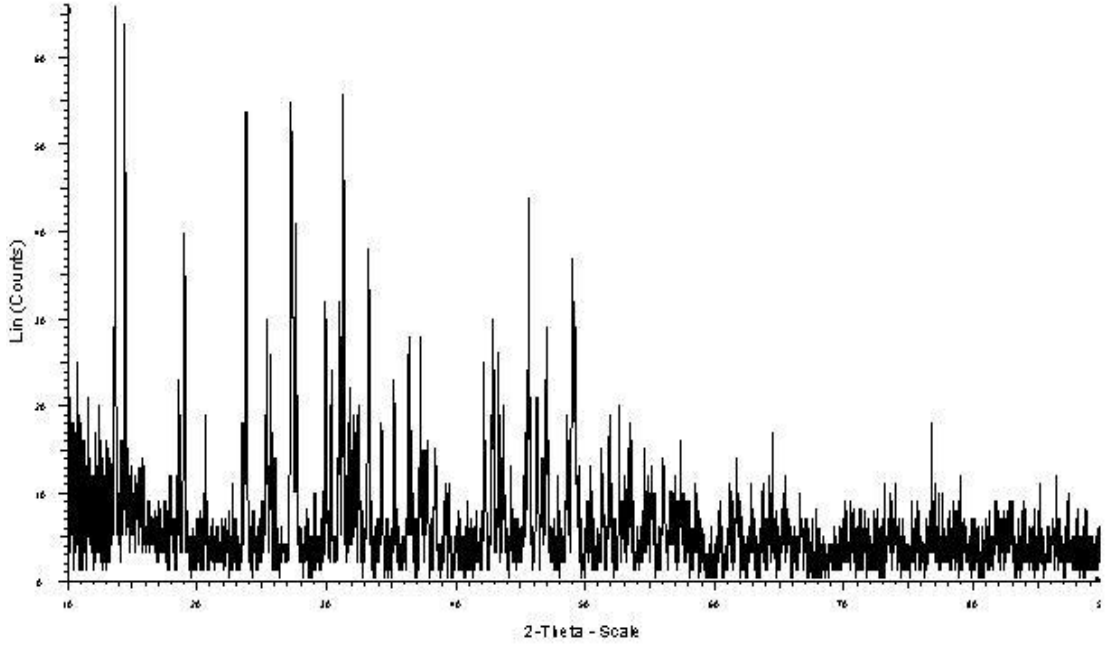
Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Merkezinde bulunan Bruker marka, AXS D8 model XRD cihazı ile x-ışınları kırınımı analizi, Leo marka 440 model taramalı elektron mikroskobu ile de numunenin görüntü analizi yapılmıştır. XRD sonuçları yazılım programı EVA ile analiz edilmiştir.

4. BULGULAR

Magnezyotermik indirgeme reaksiyonu ile Yöntem bölümünde belirtildiği gibi EuB_6 elde edilmiştir. Tepkimenin optimum şartlarını araştırabilmek için ilk reaksiyon sıcaklığı $500\text{ }^\circ\text{C}$ ile $900\text{ }^\circ\text{C}$ arasında parametrik olarak değiştirilmiştir. Metal borür oluşumu esnasında meydana gelen reaksiyonun ekzotermik olması nedeniyle ani sıcaklık değişiklikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca ekzotermik reaksiyon neticesinde reaksiyon numunesi üzerinde belirgin bir kabarma oluşmaktadır. Reaksiyonların verimi her bir parametre için hesaplanmıştır.

500 °C'deki bulgular:

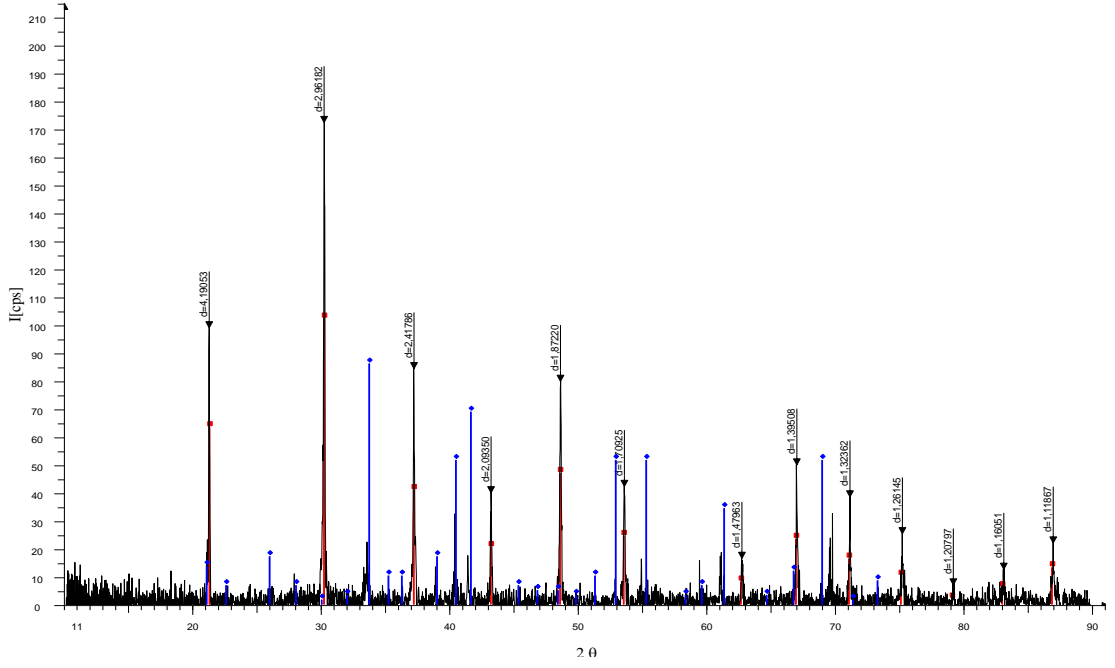
1 mmol Eu_2O_3 (0.35192 g), 6 mmol B_2O_3 (0.4176 g) ve 25 mmol Mg (0.6000 g) alınarak bir havan içerisinde öğütülerek karıştırılmıştır. Ardından bir porselen kroze içerisinde nüve marka MF 120 model kül fırınına konulmuş ve sıcaklık ilk olarak $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmıştır. 4 saat sonunda kül fırınından çıkarılan numuneye hızlı soğutma uygulanmıştır. Soğutma işlemi sonrasında numune 50 ml derişik hidroklorik asit ile 24 saat liç işlemine tabi tutulmuştur. Ardından derişik hidroklorik asit dekante edilmiş ve siyah çökelek bu kez de 1 M nitrik asit ile 24 saat liç edilmiştir. Liç işlemi sonrasında numune süzölmüş ve destile su ile 3 kez yıkanmıştır. Etüvde $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 151l işleme tabi tutularak kurutulmuştur. Numunenin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. T=500 °C'deki reaksiyon numunesinin derişik HCl ve 1 M nitrik asit ile muamelesine ait EuB₆ XRD spektrumu

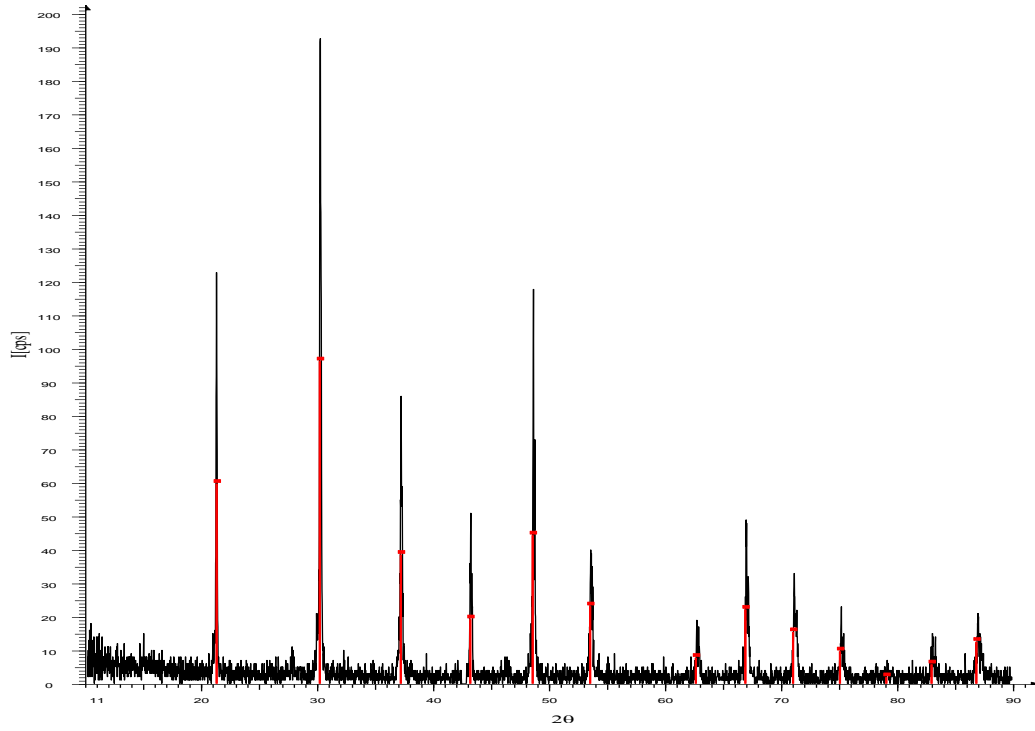
600 °C'deki bulgular:

1 mmol Eu₂O₃ (0,35192 g), 6 mmol B₂O₃ (0,4180 g) ve 25 mmol Mg (0,6000 g) alınarak bir havan içerisinde öğütülerek karıştırılmıştır. Ardından bir porselen kroze içerisinde nüve marka MF 120 model kül fırınına konulmuş ve sıcaklık ilk olarak 600 °C'ye ayarlanmıştır. 4 saat sonunda kül fırınından çıkarılan numuneye hızlı soğutma uygulanmıştır. Soğutma işlemi sonrasında numune 50 ml derişik hidroklorik asit ile 24 saat liç işlemine tabi tutulmuştur. Ardından derişik hidroklorik asit dekante edilmiş ve siyah çökelek bu kez de 1 M nitrik asit ile 24 saat liç edilmiştir. Liç işlemi sonrasında numune süzölmüş ve destile su ile 3 kez yıkanmıştır. Etüvde 100 °C'de 15ıl işleme tabi tutularak kurutulmuştur. Numunenin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. T=600 °C'deki reaksiyon numunesinin derişik HCl ve 1 M nitrik asit ile muamelesine ait EuB₆ XRD spektrumu.

XRD spektrumunda görülen kırmızı pikler beklenen, siyah pikler deneysel sonuçlardır, mavi pikler ise safsızlık pikleridir. Bu safsızlıklar Mg₃(BO₃)₂, H₃BO₃, MgO, Eu₂O₃ olabilir. Numunede safsızlık bulunması üzerine son liç işleminde 1M'lık nitrik asit yerine derişik nitrik asit kullanılarak tekrar XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 4.3).

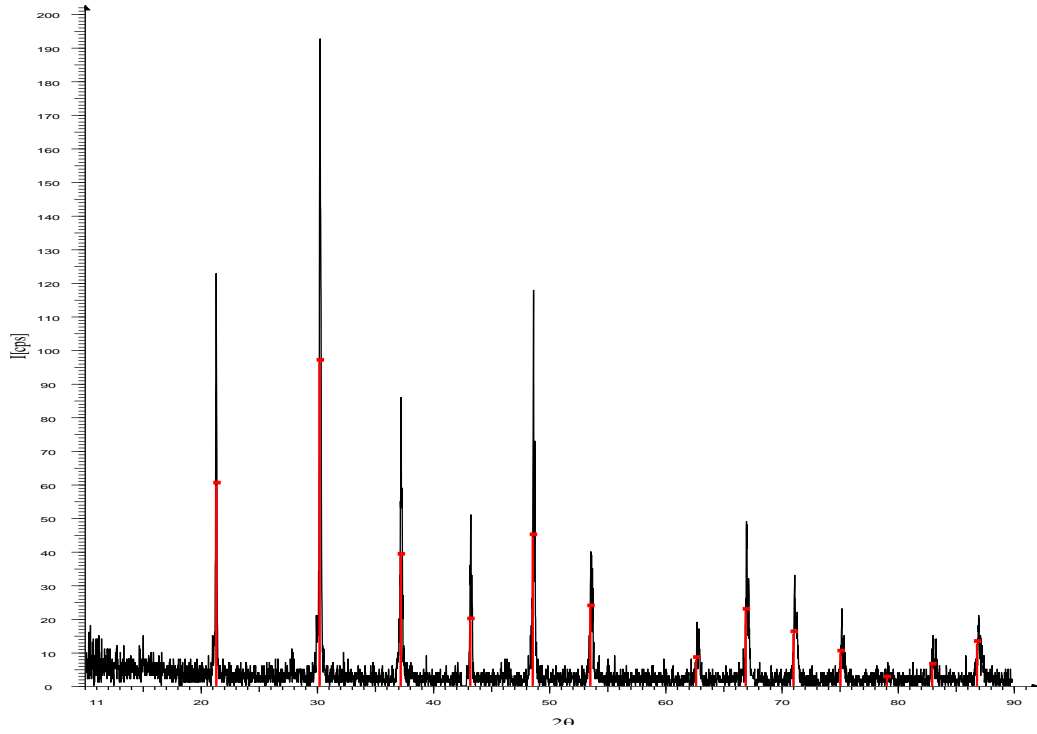


Şekil 4.3. T=600 °C’deki EuB₆ numunesine ait XRD spektrumu

600 °C’de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu saf EuB₆’nın sentezlendiğini Şekil 4.3’deki XRD spektrumu göstermektedir. XRD CuK α (1.5406 Å) indislenmiştir.

700 °C’deki bulgular:

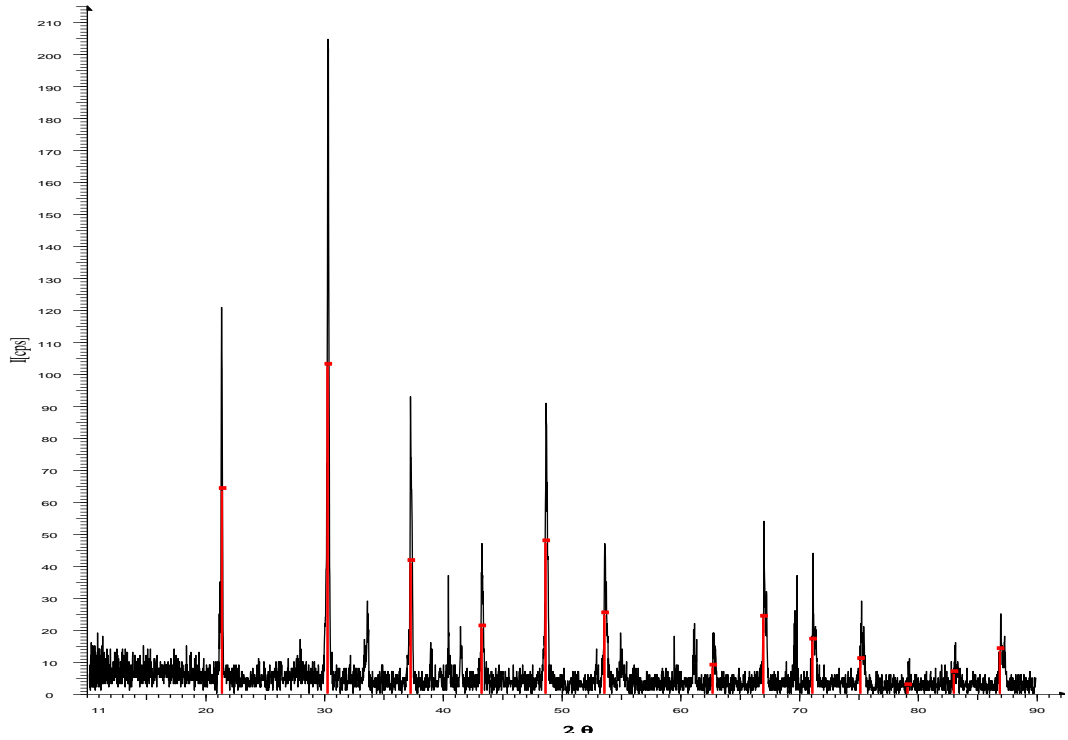
1 mmol Eu₂O₃ (0.35192 g), 6 mmol B₂O₃ (0.4176 g) ve 25 mmol Mg (0.6000 g) alınarak bir havan içerisinde öğütülerek karıştırılmıştır. Ardından bir porselen kroze içerisinde nüve marka MF 120 model kül fırınına konulmuş ve sıcaklık ilk olarak 700 °C’ye ayarlanmıştır. 4 saat sonunda kül fırınından çıkarılan numuneye hızlı soğutma uygulanmıştır. Soğutma işlemi sonrasında numune 50 ml derişik hidroklorik asit ile 24 saat liç işlemine tabi tutulmuştur. Ardından derişik hidroklorik asit dekante edilmiş ve siyah çökelek bu kez de derişik nitrik asit ile 24 saat liç edilmiştir. Liç işlemi sonrasında numune süzölmüş ve destile su ile 3 kez yıkanmıştır. Etövde 100 °C’de ısıl işleme tabi tutularak kurutulmuştur. Numunenin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. T=700 °C'deki EuB₆ numunesine ait XRD spektrumu

800 °C'deki bulgular:

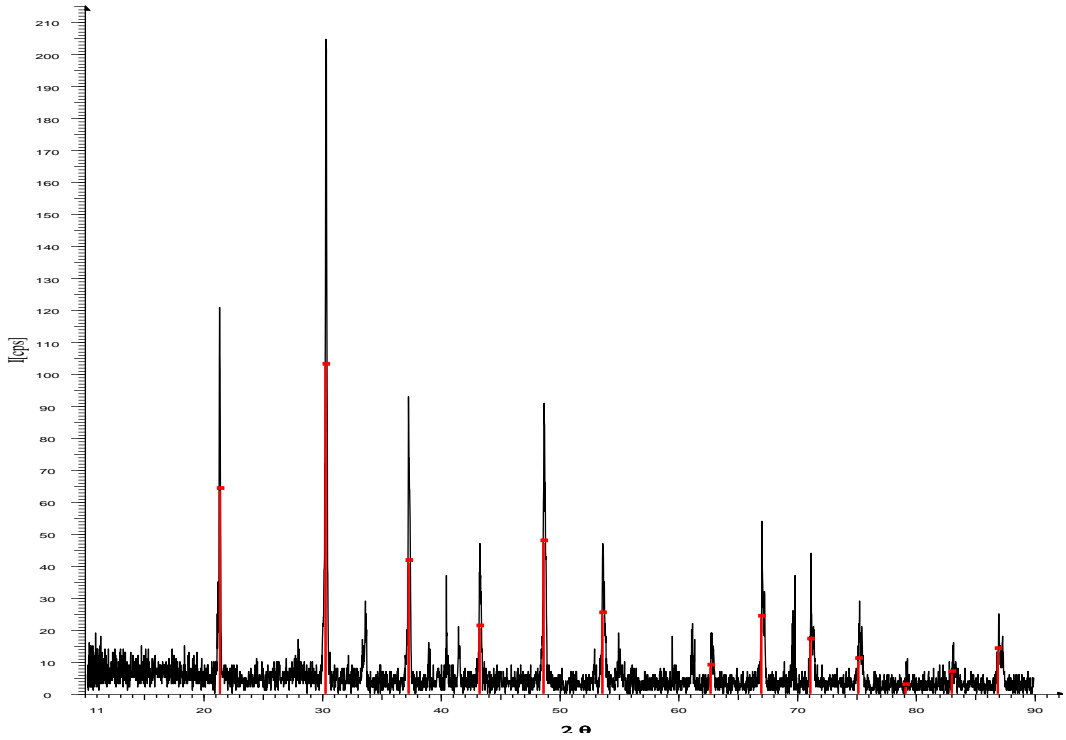
1 mmol Eu₂O₃ (0.3520 g), 6 mmol B₂O₃ (0.4176 g) ve 25 mmol Mg (0.6000 g) alınarak bir havan içerisinde öğütülerek karıştırılmıştır. Ardından bir porselen kroze içerisinde nüve marka MF 120 model kül fırınına konulmuş ve sıcaklık ilk olarak 800 °C'ye ayarlanmıştır. 4 saat sonunda kül fırınından çıkarılan numuneye hızlı soğutma uygulanmıştır. Soğutma işlemi sonrasında numune 50 ml derişik hidroklorik asit ile 24 saat liç işlemine tabi tutulmuştur. Ardından derişik hidroklorik asit dekante edilmiş ve siyah çökelek bu kez de derişik nitrik asit ile 24 saat liç edilmiştir. Liç işlemi sonrasında numune süzölmüş ve destile su ile 3 kez yıkanmıştır. Etüvde 100 °C'de ısıl işleme tabi tutularak kurutulmuştur. Numunenin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. T=800 °C'deki EuB_6 numunesine ait XRD spektrumu

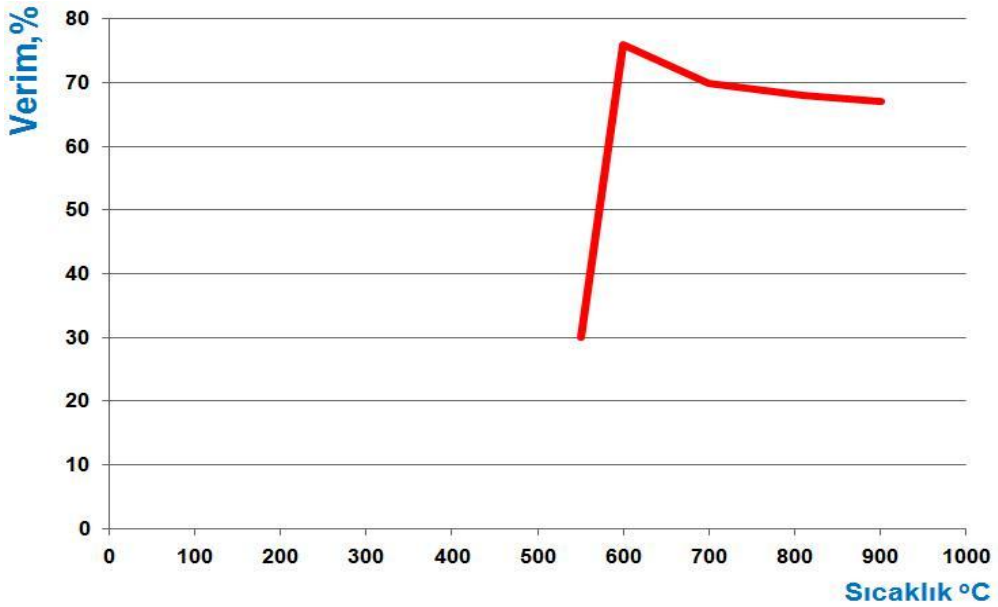
900 °C'deki bulgular:

1 mmol Eu_2O_3 (0.35192 g), 6 mmol B_2O_3 (0.4180 g) ve 25 mmol Mg (0.6000 g) alınarak bir havan içerisinde öğütülerek karıştırılmıştır. Ardından bir porselen kroze içerisinde nüve marka MF 120 model kül fırınına konulmuş ve sıcaklık ilk olarak 900 °C'ye ayarlanmıştır. 4 saat sonunda kül fırınından çıkarılan numuneye hızlı soğutma uygulanmıştır. Soğutma işlemi sonrasında numune 50 ml derişik hidroklorik asit ile 24 saat liç işlemine tabi tutulmuştur. Ardından derişik hidroklorik asit dekante edilmiş ve siyah çökelek bu kez de derişik nitrik asit ile 24 saat liç edilmiştir. Liç işlemi sonrasında numune süzölmüş ve destile su ile 3 kez yıkanmıştır. Etövde 100 °C'de ısıl işleme tabi tutularak kurutulmuştur. Numunenin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 4.6).



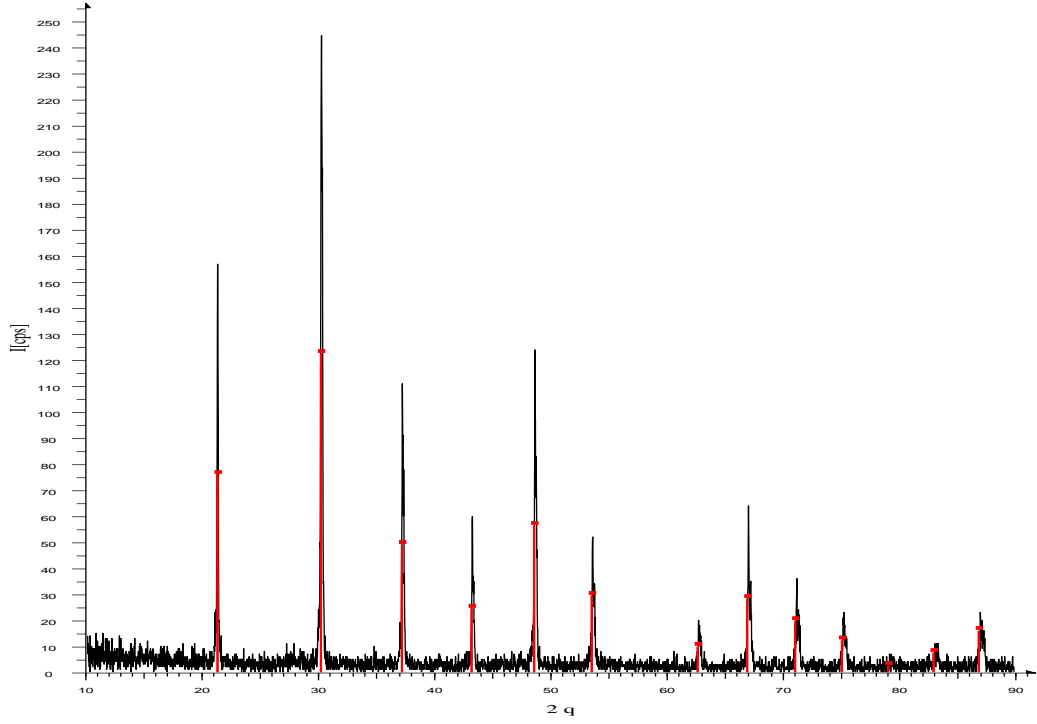
Şekil 4.6. T=900 °C'deki EuB_6 numunesine ait XRD spektrumu

Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen verim grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi 500 °C ile 900 °C arasında yapılan deneylerde en yüksek verim 600 °C'de elde edilmiştir.

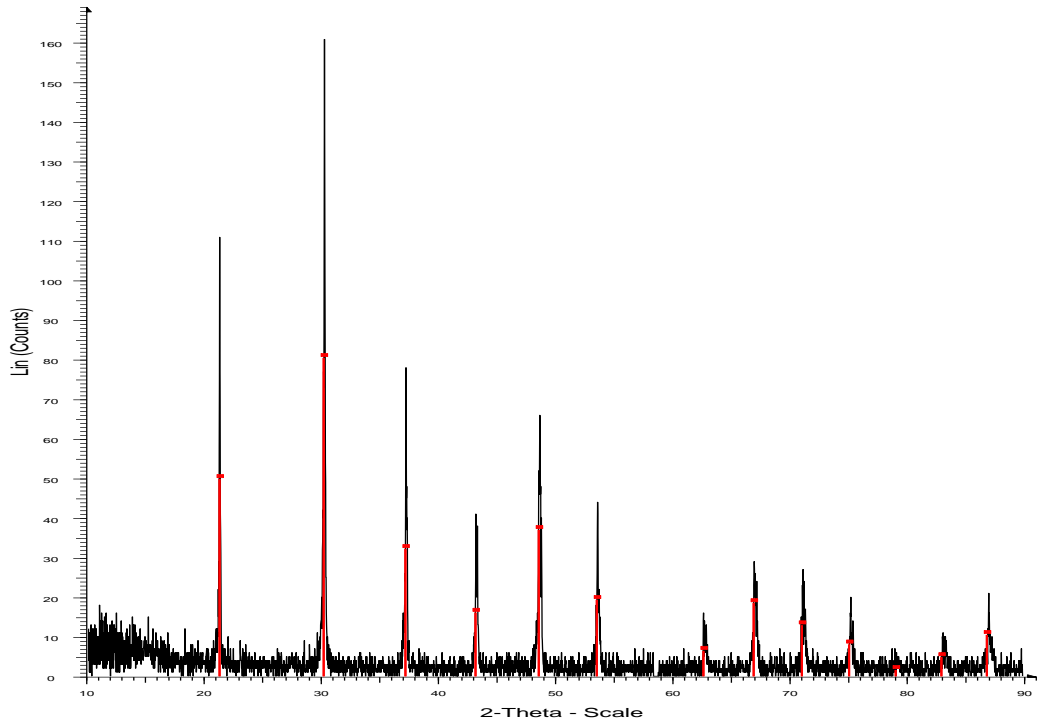


Şekil 4.7: Sıcaklık ile verim değişimi

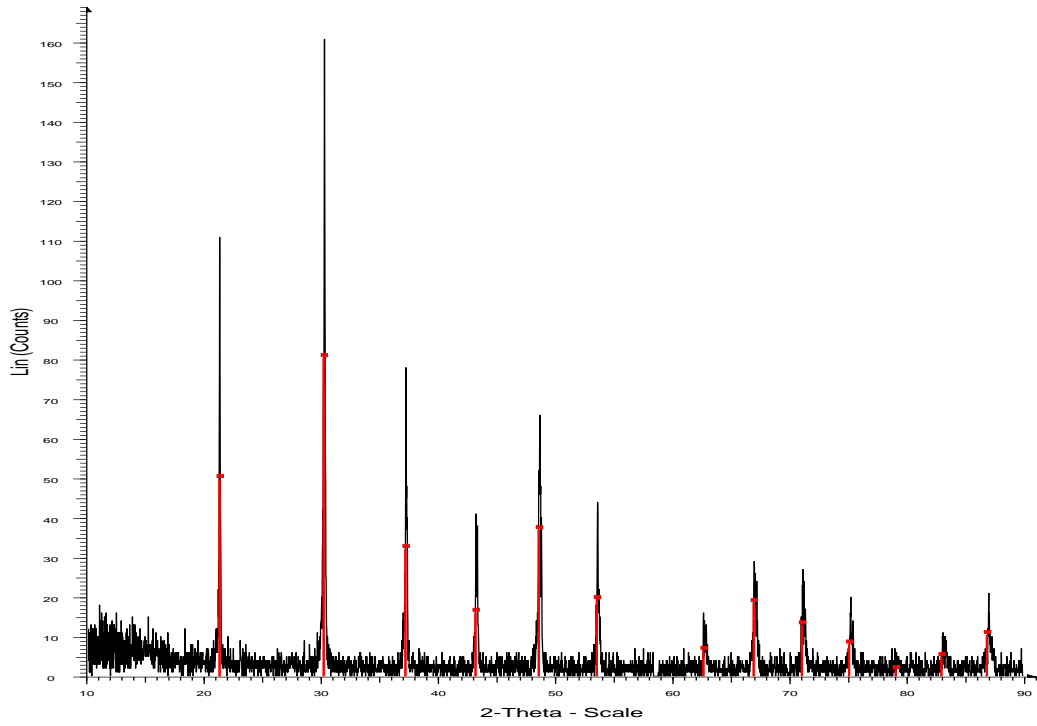
Sonraki aşamada 1-20 saat arasındaki optimum reaksiyon zamanını bulmak için reaksiyon süresi parametrik olarak değiştirilmiştir. Şekil 4.8 – Şekil 4.12’de 600 °C de t=4 saat, t=8 saat, t=12 saat, t=16 saat, t=20 saat gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen örneklere ait XRD spektrumları verilmiştir.



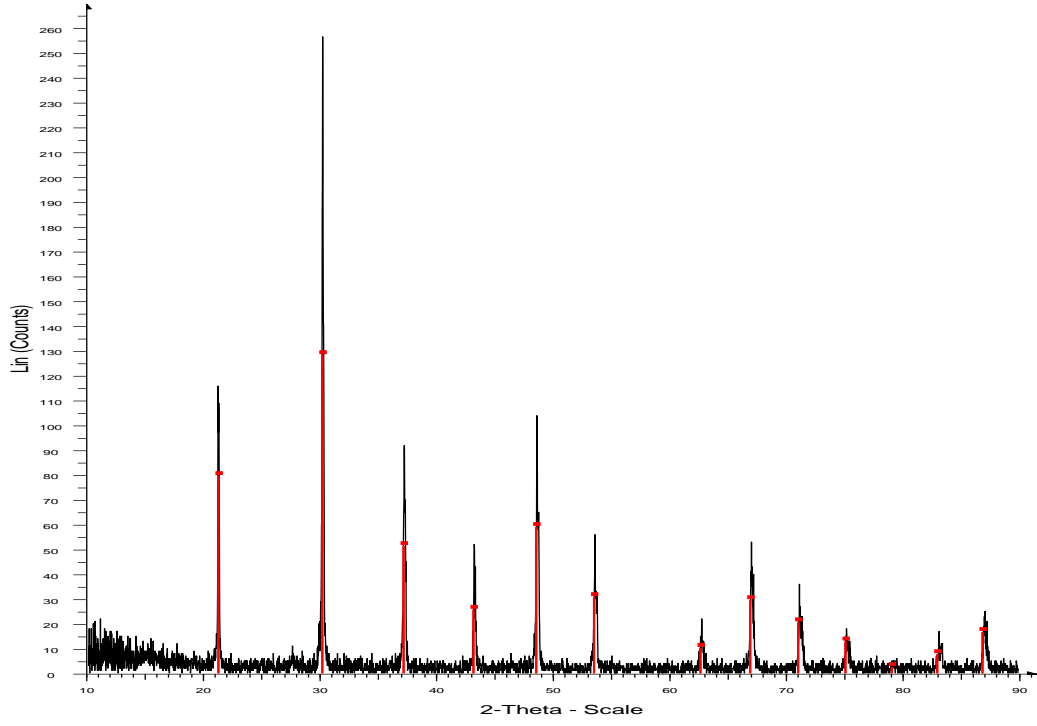
Şekil 4.8. T=600 °C ve t=4 saat için EuB₆ ait XRD spektrumu



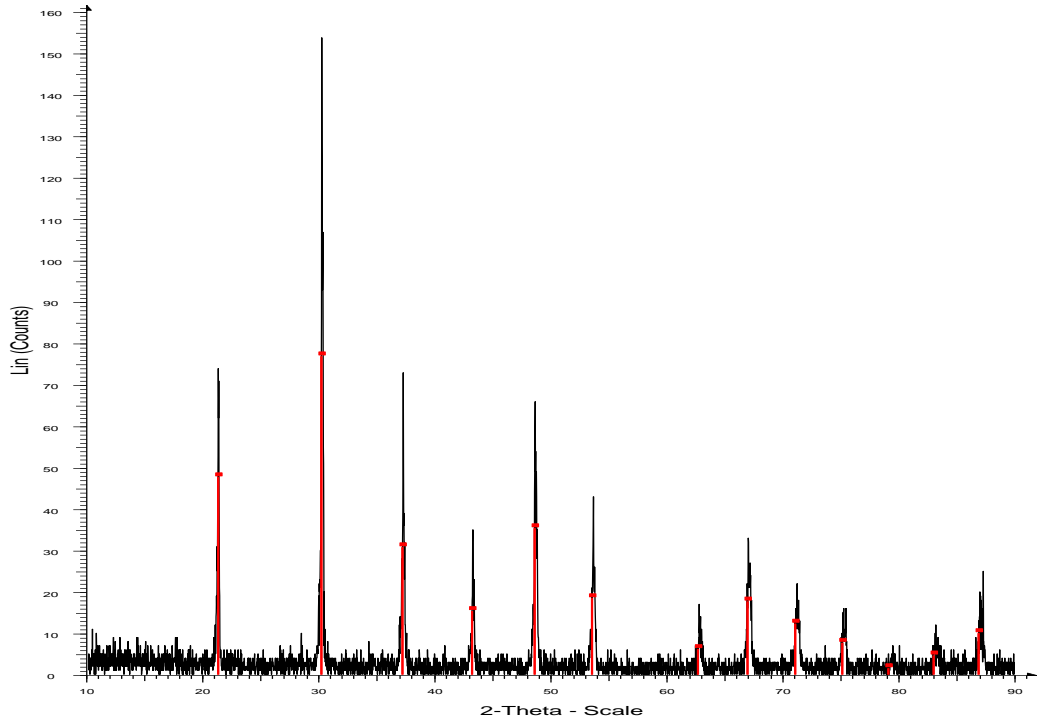
Şekil 4.9. T=600 °C ve t=8 saat için EuB₆ ait XRD spektrumu



Şekil 4.10. T=600 °C ve t=12 saat için EuB₆ ait XRD spektrumu



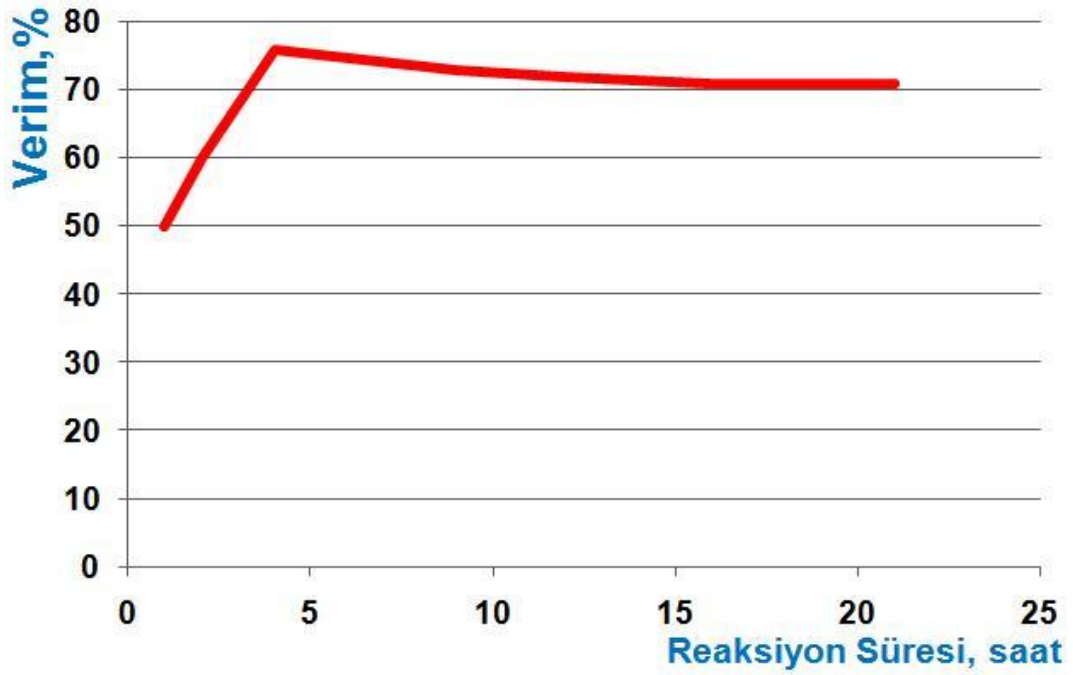
Şekil 4.11. T=600 °C ve t=16 saat için EuB₆ ait XRD spektrumu



Şekil 4.12. T=600 °C ve t=20 saat için EuB₆ ait XRD spektrumu

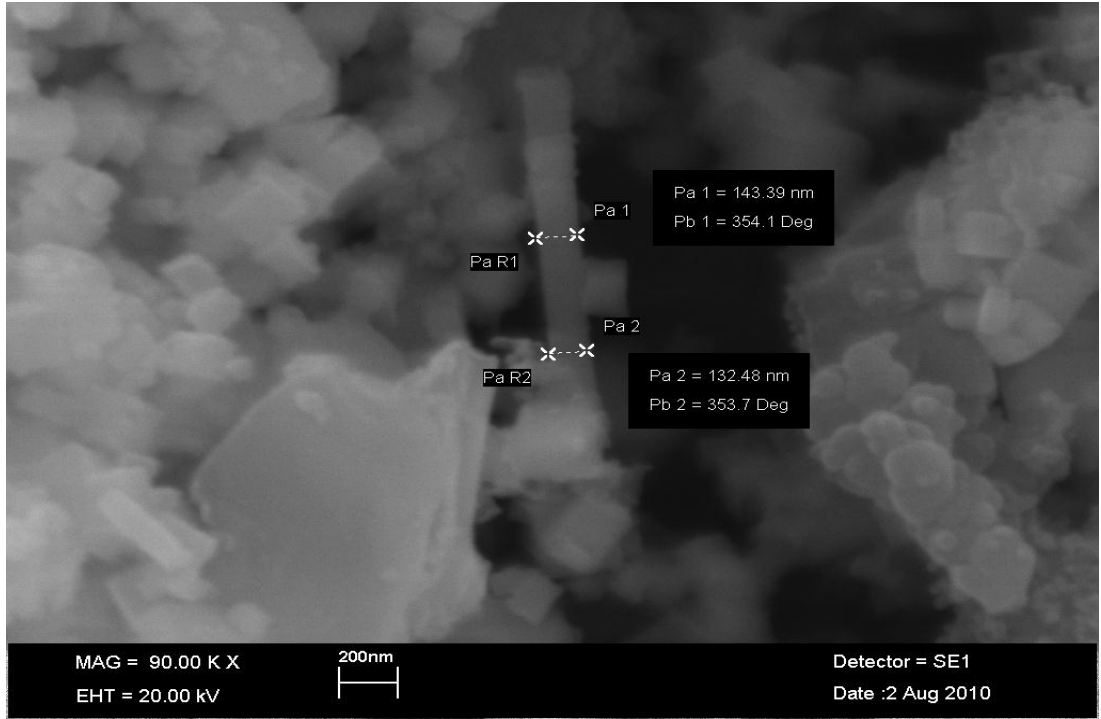
Şekil 4.8 - Şekil 4.12 XRD spektrumlarında kırmızı pikler beklenen, siyah pikler ise deneysel sonuçlardır. Görüldüğü üzere çalışılan beş farklı sürede de saf EuB_6 sentezlenmiştir.

Ayrıca bu zaman dilimlerinde verim hesaplanmıştır. Şekil 4.13’de görüldüğü gibi ideal reaksiyon zamanı 4 saat olarak hesaplandı.

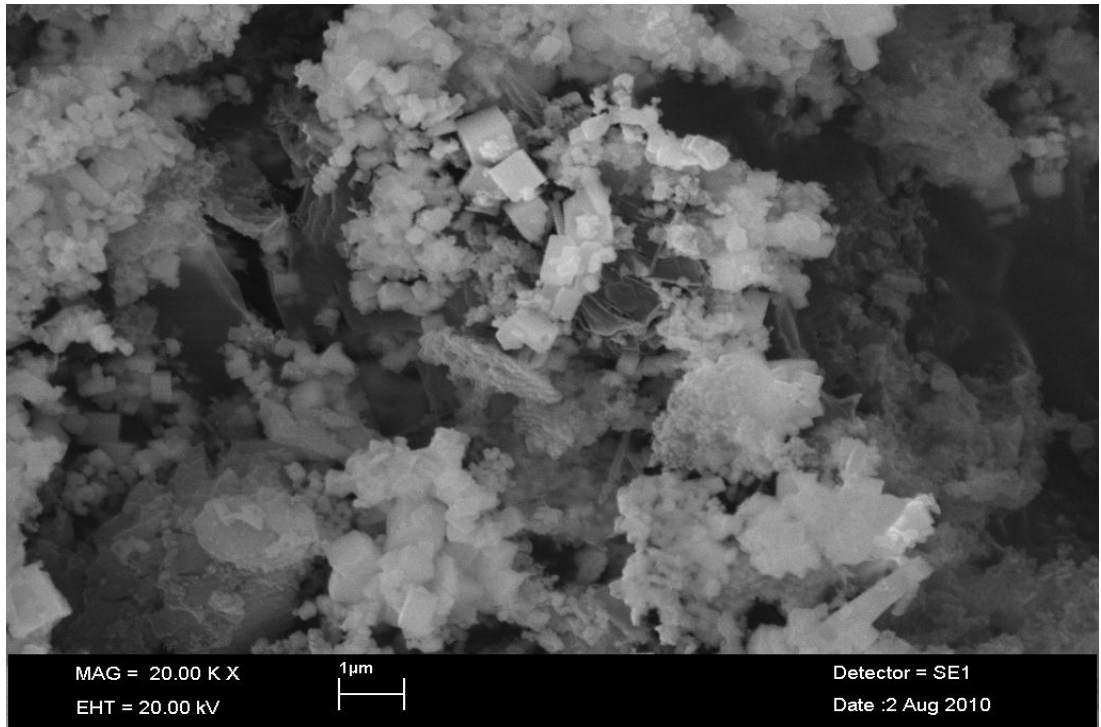


Şekil 4.13. $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki reaksiyon zamanı ile verim değişimi

Şekillerde (Şekil 4.14 – 4.22) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki her reaksiyon süresi parametresi için elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. EuB_6 örneklerinin heterojen yapılarda olduğu görülmüştür. Şekillerde kübik, prizmatik ve tel yapıların karışımı görülmüştür. $t=4$ saat için nano ve mikro boyutlu küplerin baskın olduğu görüldü (Şekil 4.14, 4.15).

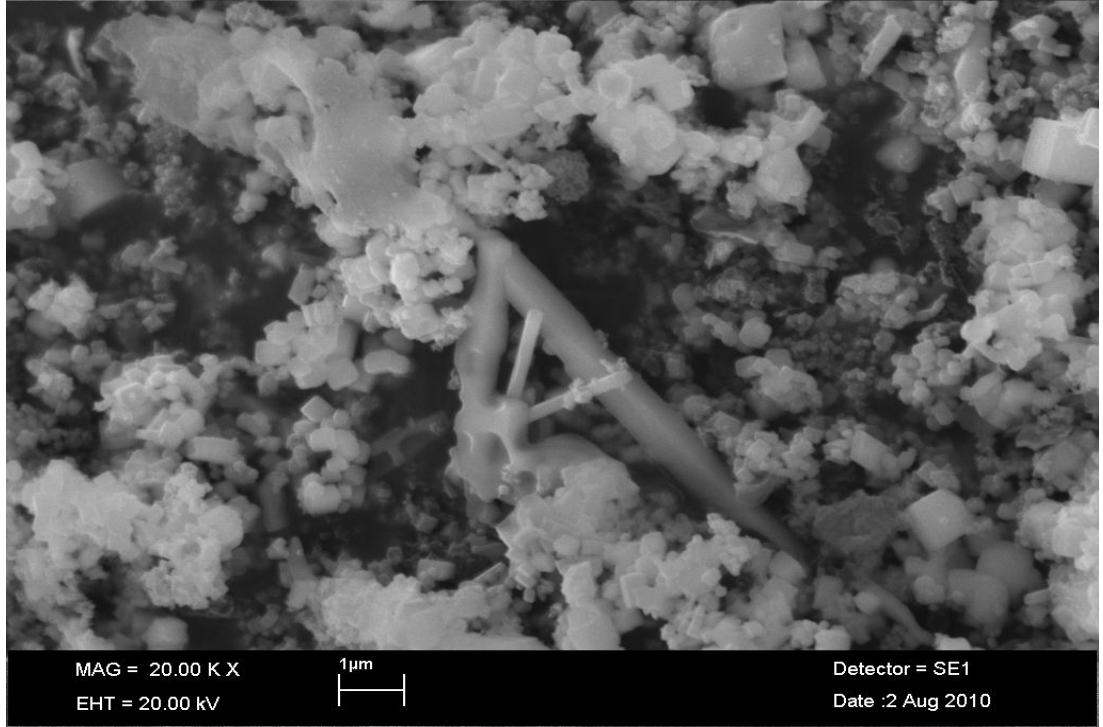


Şekil 4.14. T=600 °C ve t = 4 saat için EuB₆'nın SEM görüntüleri

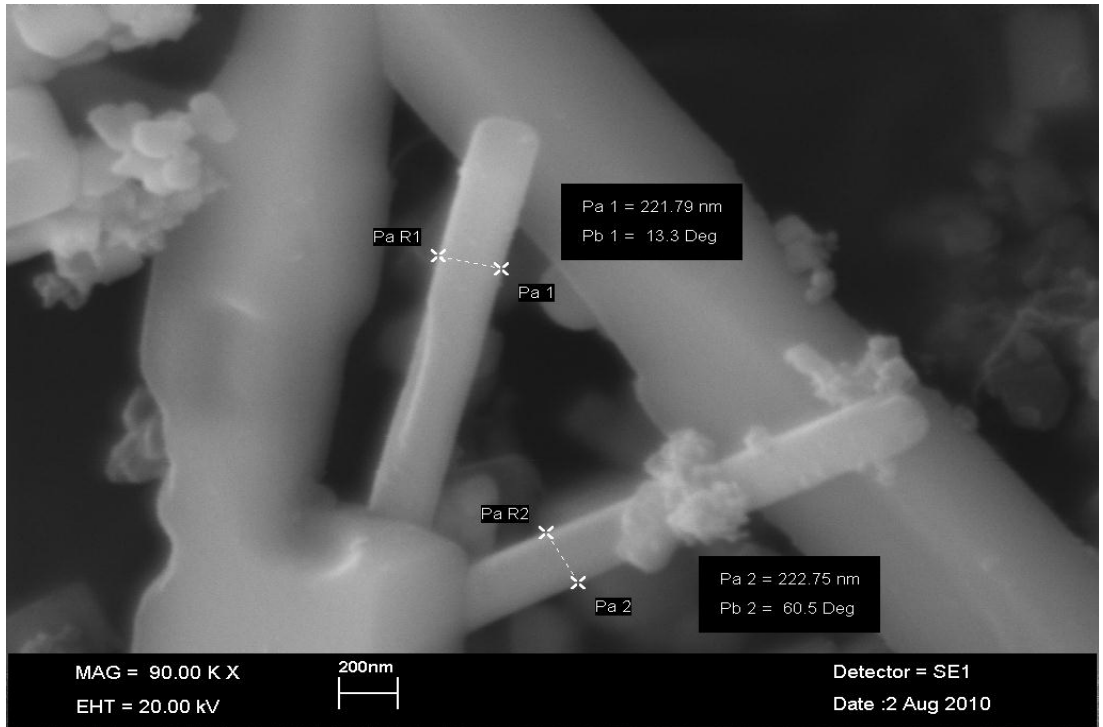


Şekil 4.15. T=600 °C ve t = 4 saat için EuB₆'nın SEM görüntüleri

Mikro boyutlu tel oluşumu ve heterojen hal t=8 saat için gözlemlendi (Şekil 4.16, 4.17).

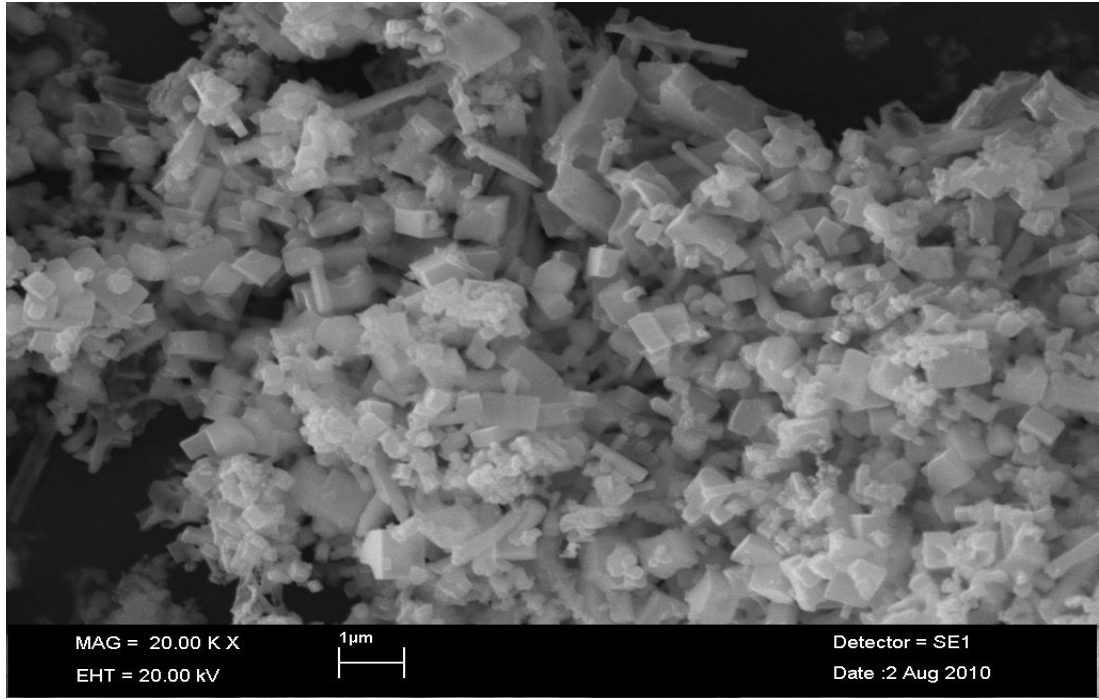


Şekil 4.16. T=600 °C ve t = 8 saat için EuB₆'nın SEM görüntüleri

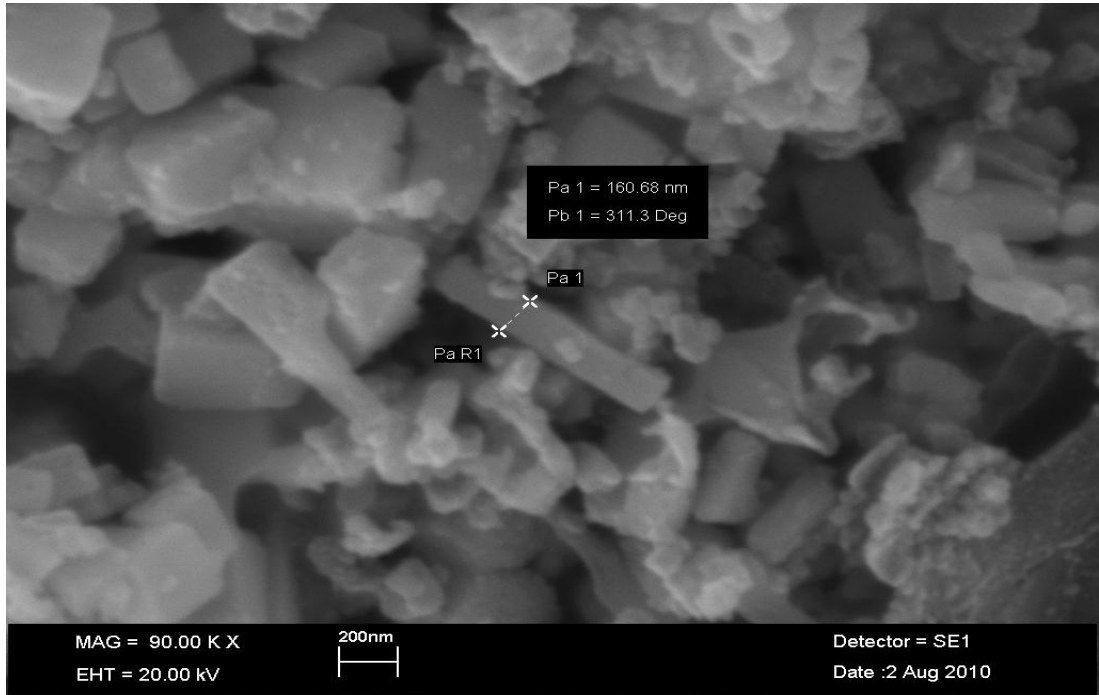


Şekil 4.17. T=600 °C ve t = 8 saat için EuB₆'nın SEM görüntüleri

t=12 saat için mikro boyutlu prizmatik hal baskındı (Şekil 4.18, 4.19).

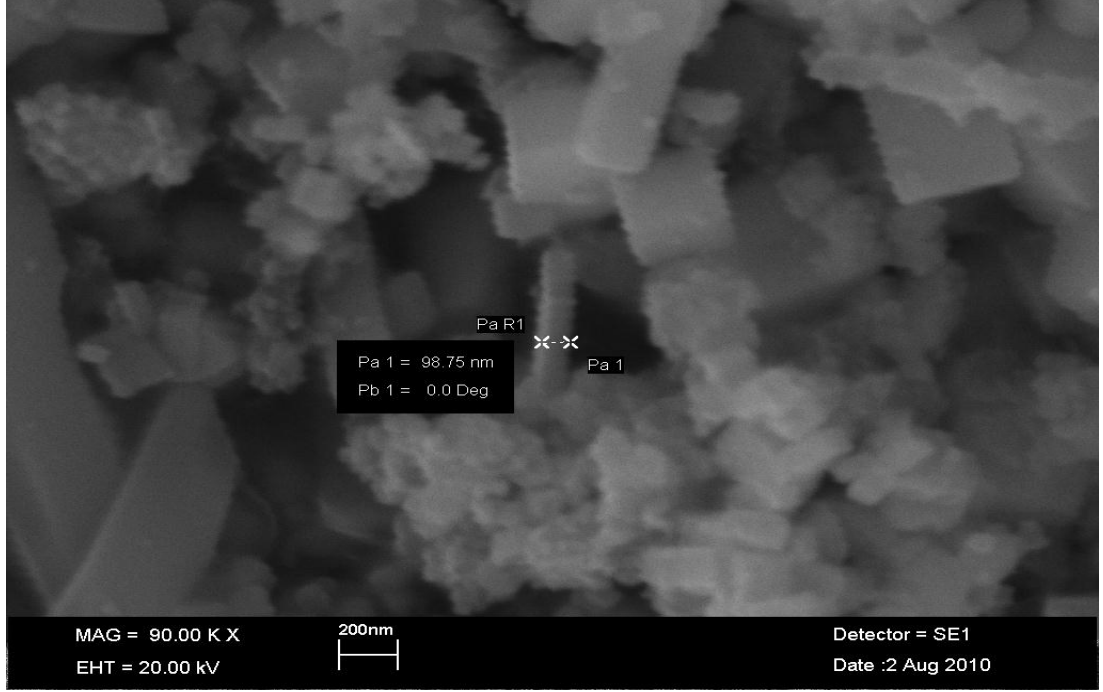


Şekil 4.18. T=600 °C ve t = 12 saat için EuB₆'nın SEM görüntüleri



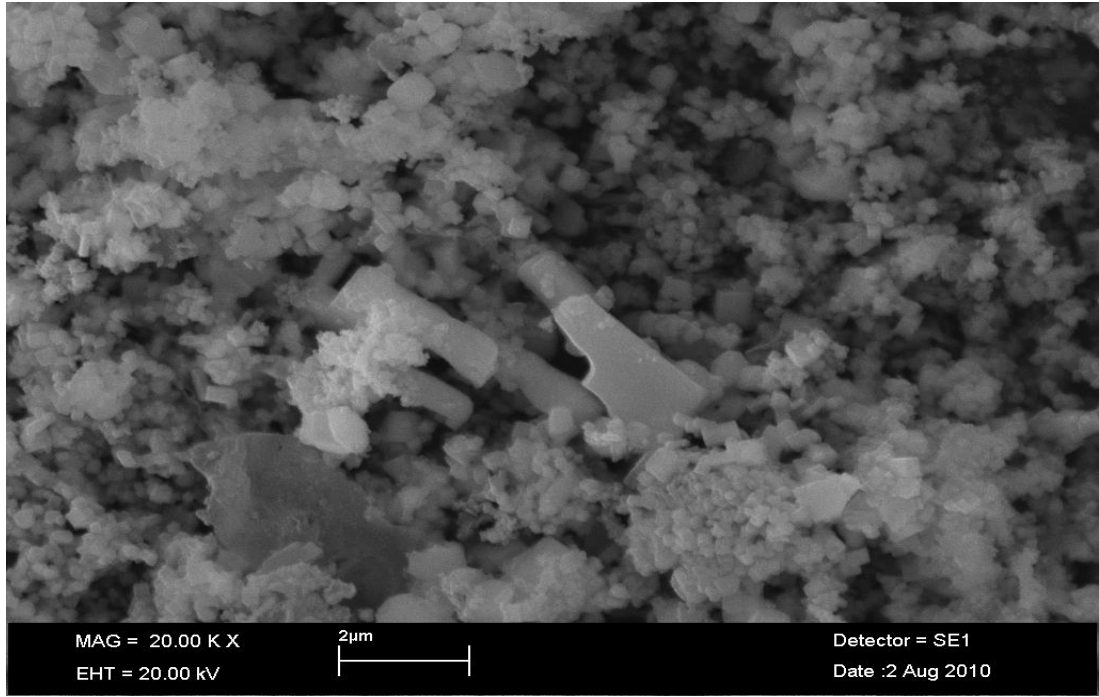
Şekil 4.19. T=600 °C ve t = 12 saat için EuB₆'nın SEM görüntüleri

t=16 saat için 98 nm kalınlıktaki nano boyutlu tel oluşumu belirgindi ve mikro boyutlu küp hali gözlemlendi (Şekil 4.20).

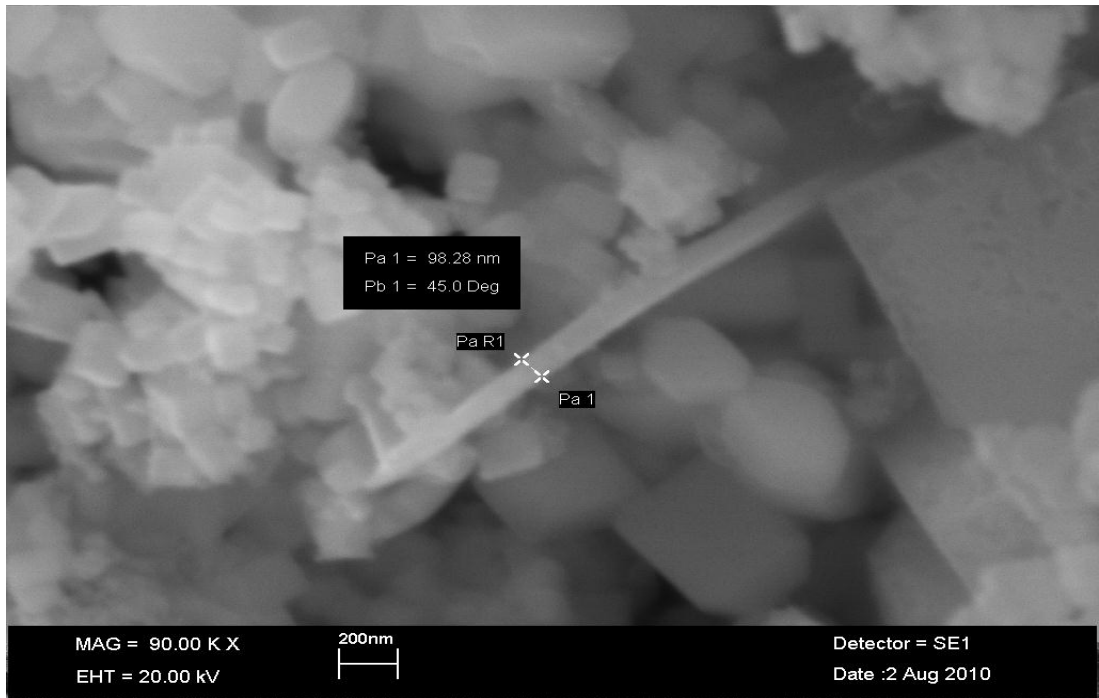


Şekil 4.20. T=600 °C ve t = 16 saat için EuB₆'nın SEM görüntüleri

98 nm kalınlığında nano boyutlu tel hali t=20 saatte de gözlemlendi, heterojen yapıların sürdüğü görüldü (Şekil 4.21, 4.22).



Şekil 4.21. T=600 °C ve t = 20 saat için EuB₆'nın SEM görüntüleri

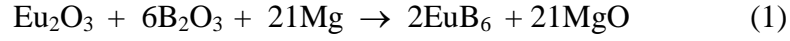


Şekil 4.22. T=600 °C ve t = 20 saat için EuB₆'nın SEM görüntüleri

Reaksiyon sıcaklığı son ürünün şeklini belirlemede önemli rol oynamıştır [4]. Ayrıca, çekirdekleşme, kinetik kontrol ve kapatma moleküllerini kullanarak yüzeyin seçimli aktivasyon enerjisi modülasyonunun anizotropik büyüme için çok önemli olduğu bulunmuştur. Bu parametreler kontrol edilerek ve ince balans yapılarak nanokristallerin şekillerini kontrol etmek mümkündür [25]. Sıcaklık ve reaksiyon süresi parametrelerin daha dikkatli kontrolü ile yeni nano yapılar ileri düzeyde araştırmaya açık hale gelirler.

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

EuB₆ kristallerinin oluştuğu reaksiyon şematik olarak aşağıda verilmiştir.



Numunelerin X-ışınları spektrumu saf EuB₆ oluşumunu kanıtladı. Nano ve mikro boyutlu saf EuB₆ başarıyla sentezlendi. Reaksiyon koşulları açık havada 600 °C ve 4 saattir. İstenmeyen borat yapılarının giderilmesi aşamasında hidroklorik asit (HCl) ile liç işlemi gerçekleştirildi ancak başarısız olundu. Bütün yabancı maddelerin temizlenmesi için 1 M nitrik asit ile liç işlemi yapıldı ve tekrar safsızlıklara rastlandı (Şekil 4.2). Bunu üzerine son ürünler derişik nitrik asit ile manyetik karıştırıcıda 24 saat liç edildiğinde istenilen saflıkta madde elde etmek mümkün oldu (Şekil 4.3). Nitrik asit bütün yabancı maddeleri bertaraf edecek kadar yüksek oksidasyon potansiyeline sahip bir asittir. Mineral asitlerinde çözünmeyen saf EuB₆ örnekleri başarıyla sentezlendi.

Lantanitlerin borürleri hakkındaki sentez önerilerine ilave olarak açık havada ve orta derecede düşük sıcaklıkta sentezin gerçekleştirilmesi çalışmanın önemini artırmaktadır. Literatürde daha ziyade kimyasal buhar depolama (CVD) ve fiziksel buhar depolama (PVD) teknikleri kullanılmıştır [37]. Hâlbuki CVD ve PVD teknikleri düşük basınç, yüksek sıcaklık, inert gazlar ve pahalı kimyasallar gibi gereksinimleri nedeniyle oldukça pahalı üretim teknikleridir. Bu çalışmada orta derecede düşük sıcaklık, açık hava ve başlangıç maddeleri olarak sadece oksitler kullanıldı. Bu çalışmada üretilen EuB₆ numunesi, malzeme olarak herhangi bir yüzeyden bağımsız olarak üretilmektedir. EuB₆'nın kullanıldığı yerler giriş bölümünde belirtilmiş idi. Ayrıca, elde edilen numunelerin nano ölçekte yapılar içerdiği kanıtlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı belirlenirken magnezyumun sıvı olduğu bir sıcaklık tercih edilmiştir (e.n. 649 °C). Buradaki amaç, magnezyumun reaktivitesinin artırılmasıdır. Bilinen katı hal reaksiyonu meydana gelirken reaksiyon süresinin azaltılması ortamdaki reaktiflerden birisinin sıvı olması ile mümkündür. Mekanokimyasal tekniklerde katı hal reaksiyonu ince öğütme ve kimyasalların katı halde temas yüzeylerinin artırılması ile yapılmaktadır. Bu çalışmada önerilen

teknikte ise numune hareketsizliğinden dolayı temas yüzeyinin düşmesi etkisini bertaraf etmek amacı ile magnezyumun sıvı olduğu bir sıcaklık tercih edilmiştir. Aynı zamanda kullanılan magnezyum stokiometrik oranına göre daha fazla kullanılmıştır. Bundaki amaç ise buharlaşma ve aynı zamanda hava oksijeni ile reaksiyon neticesinde meydana gelecek olan MgO'ten meydana gelen kayıp nedeniyle verimin düşmesini engellemektir. Hızlı soğutmanın kristal büyüklükleri üzerinde negatif bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Hızlı soğutma küçük kristal oluşumuna neden olmaktadır. Bu çalışmada, kül fırınında yüksek sıcaklıkta reaksiyonun gerçekleşmesinden sonra hızlı soğutma uygulanmıştır ve küçük kristaller ve hatta nano ölçekte teller elde edilmiştir. Açık havada magnezyotermik indirgeme reaksiyonu lantanit borürlerin yüksek verimle eldesi için uygun görünmektedir. Bu yöntem ekonomik ve diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha kolaydır [24]. Aşağıda magnezyotermik yöntemi ile diğer yöntemlerin özellikleri tablo halinde kıyaslanmıştır.

Yöntem	Özellikler
Kimyasal Buhar Depolama (CVD)	Pahalı kimyasallar Pahalı yüksek sıcaklık reaksiyon zinciri (900 – 1100 °C civarı) Vakum ortamı
Fiziksel Buhar Depolama (PVD)	Pahalı kimyasallar Yüksek enerji Yüksek basınç ortamı
RAPET	Yüksek sıcaklık Otojenik basınç ortamı
Magnezyotermik İndirgeme	Ucuz kimyasallar Düşük sıcaklık (500 – 800 °C civarı) Açık hava atmosferi Basit yöntem

Sanayi üretimi söz konusu olduğunda kimyasalların üretim maliyeti malzeme maliyetini doğrudan etkilediği için oldukça önemlidir. Nispeten daha ucuz olan yöntemleri bulunması önem kazanmaktadır. İşte bu nedenle önerilen metot sanayi ölçeğinde üretim için uygun görünmektedir.

Çalışma sonucunda, lantanit elementlerinden olan evropyum elementinin borca zengin borürleri oldukça ekonomik bir yöntem olan magnezyotermik indirgeme reaksiyonu ile açık hava atmosferinde oldukça düşük bir sıcaklıkta sentezlenmiştir. Ülkemizde fazlaca bulunan bor elementinin türevlerinin sanayi üretimine müsait bir prosedür ile üretilmesini önermekteyiz. Ayrıca, söz konusu metallerin borca zengin türevlerinin nano ölçekte tel oluşturmaya meyilli olmaları nedeniyle konu ile ilgili ileri çalışmalar yapılarak nanotel ya da nanotüp üretimi mümkün olan lantanit hekza borürler üzerinde detaylı çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Acemiođlu, B., ALMA, M.H., Türkiye'nin Bor Kaynakları Kullanım Yerleri ve Orman Ürünleri Endüstrisi, Fen ve Mühendislik Dergisi, cilt 4, sayı 2, s.62–72, 2001.
2. Akgün, B., Formation of Zirconium Diboride and Other Metal Borides by volume Combustion Synthesis and Mechanochemical Process, Y.Lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 2008.
3. Aksu, M., Koyuncu, U. and M. Erol, Middle-east J. Scientific Research, 5(2), 106-111, 2010.
4. Aksu, M., Aydın, E., Nano and Microsized EuB_6 via Magnesiothermic Reduction, Turkish-Italian Workshop on Frontiers in Nanomaterial Research and Applications, 2010.
5. Alkan, M., Demircan, U., Derin, C.B., Şahin, F., Yücel, O., Metalotermik Prosesle TiB_2 Tozu Üretimi, II. Ulusal Bor Çalıştayı, MTA, Ankara, 17–18 Nisan 2008.
6. Ankara Ticaret Odası, Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeđi, 57-169, 2001
7. Ayyıldız, F., İyon Değiştirici Membranlarla Bor Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2004.
8. Bor Maden İşletmeleri web sitesi, <http://www.boren.gov.tr/icerik.php?id=24>, erişim tarihi 20.02.2011.
9. Demir, C., Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi , Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2006.
10. Dokuz Eylül Üniversitesi web sitesi, <http://www.deu.edu.tr/DEUWEB/Icerik/Icerik.php?KOD=2183>, erişim tarihi 25.03.2011.
11. DPT 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Kimya Sanayi Hammaddeleri, DPT:2608-ÖİK:619 2: 5-40,2001.

12. Dursun, H., Probertit Minarelinin Titriplex-III Çözeltilerinde Çözünürlüğünün İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2007.
13. Erdoğan, Y., Türkiye Bor Kaynaklarının Önemi ve Değerlendirilmesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 218, 2004.
14. Etibor A.Ş. web sitesi, <http://www.etimaden.gov.tr>, Haziran, 2009.
15. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2010 Yılı Bor Sektör Raporu, Mart, 2011.
16. Gazi, M., Yeni Multi-Hidroksi Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi ve Seçimli Bor Bağlayıcı Olarak Kullanılması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
17. Güney, B., Bor Oksitten Elementel Bor Tozu Üretim Parametrelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2007.
18. Gürler, B., İyon değiştirici Membranlar Kullanılarak Sulu Ortamdan Bor'un Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2007.
19. Habashi, F., Boron in Handbook of Extractive Metallurgy, Wiley-VCH, Vol:4, Pp:1985, 1997.
20. Helvacı, C., Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası, 5. Endüstriyel Hammadde Sempozyumu, İzmir, 11-27, May 13-14, 2004.
21. Helvacı, C., Türkiye Borat Yatakları Jeolojik Konumu Ekonomik Önemi ve Bor Politikası, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, cilt 5, sayı 1, s. 4-41, 2003.
22. Iijima, S., Nature, sayı 354, 56-58, 1991.
23. Kamaludeen, M., Selvaraj, I., Visuvasam, A., Jayavel, R., LaB₆ Crystals from Fused Salt Electrolysis, Journal of Materials Chemistry, 8(10), 2205-2207, 1998

24. Koyuncu, U., Aksu, M., Erol, M., Fast and Low-cost synthesis of LaB₄-LaB₆ Nanowires, 2009.
25. Lee, S.M., S.N. Cho, J. Cheon, *Advanced Materials*, 15(5), 441-444, 2003
26. Mengi, T.E., Bor Madeni ve Türkiye Açısından Önemi, Yüksek Lisans Tezi, Atılım Üniversitesi, Ankara, 2005.
27. Mitterer, C., *J. Solid Stat Chem.* 133(1), 279-291, 1997.
28. Özkan, Ş.G., Çebi, H., Delice, S., Doğan, M., Bor Minerallerinin Özellikleri ve Madenciligi, 2.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 224-228, October 16-17, 1997.
29. Poslu, K., Arslan, İ.H., Dünya Bor Mineralleri ve Bileşikleri Üretiminde Türkiye'nin Yeri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 33-42,Nisan 21-22 , 1995.
30. Selvan, R.K., Genish, I., Perelshtein, I., Moreno, Calderon J.M., Gendanken, A., Single Step, Low-temperature Synthesis of Submicron-sized Rare Earth Hexaborides, *J.Phys.Chem*,112,1795-1802, 2008.
31. Sertkaya, G., Kolemanit Atıklardan Biyoliç Yöntemi ile Borik Asit Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2007.
32. Tekin, G., Kalsine Uleksit'in Amonyum Klorür Çözeltileri İçinde Çözünürleştirilmesi Kinetiği, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, cilt 6, sayı 1, s.100-114, 2004.
33. Xu, J.Q., X.L. Chen, Y.M. Zhao, C.Y. Zou, Q.W. Ding, J.K. Jian, *J. of Cryst. Growth.* 303, 466-471, 2007.
34. Yalaz, N., Kocakşak, S., Kalafatoğlu, E., İnorganik Bileşiklerin Kaynak araştırması Metal Borürler, Tübitak Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümü, Yayın no 202, İstanbul, 1985.
35. Yılmaz, Ayşegül., Her Derde Deva Hazinemiz Bor, *Bilim ve teknik dergisi*, s.38-48, Mayıs, 2002.

36. Zhang, X., S. Molnar, Z. Fisk, and P. Xiong, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 167001, 2008.
37. Zhang, H., Q. Zhang, J. Tang, L.C. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2862-2863, 2005
38. Zhang, M., J. Ying, G. Xu, P. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1289-1294, 2010
39. Zorlu, S., Kırka(Eskişehir) Bor Yatakları Çevresindeki Biyojeokimyasal Anomalilerin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2006.
40. Zou, C.Y., Y.M. Zhao, J.Q. Xu, Synthesis of single-crystalline CeB₆ nanowires *J. Crystal Growth.* 291, 112-116, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

1981 Yılında Trabzon'da doğan Esra AYDIN, orta ve lise öğrenimini sırasıyla; Süleyman Çelebi İlköğretim okulu ve İnegöl Lisesinde tamamlamıştır. 1997 yılında kazandığı Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2001 yılında başarıyla bitirmiştir. Evli ve bir çocuk annesidir.

2008 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Yrd. Doç.Dr. Mecit AKSU danışmanlığında hazırladığı “Magnezyotermik İndirgeme İle EuB₆ Sentezi” başlıklı teziyle 2011 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres : TOKİ Polis Lojmanları
D/27 Blok Daire:5
MERKEZ / YOZGAT

Telefon : (505) 366 08 52

E-posta : esraydin2@hotmail.com