

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

**Yüksek Lisans Tezi**

**BAZI METAL BORÜRLERİN SENTEZİ**

**UMUT KOYUNCU**

**Tez Danışmanı**

**Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU**

**Yozgat 2009**

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

**Yüksek Lisans Tezi**

**BAZI METAL BORÜRLERİN SENTEZİ**

**Umut KOYUNCU**

**Tez Danışmanı**

**Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.**

**Yozgat 2009**

**T.C**  
**BOZOK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEZ ONAYI**

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 7011010010 numaralı öğrencisi Umut KOYUNCU 'nun hazırladığı "**Bazı Metal Borürlerin Sentezi** " başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI , Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 29/09/2009 Salı günü saat 10:00 'da yapılmış, tezin onayına OY ÇOKLUĞU/ OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Yüksel TUFAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Orhan HAZER

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun .....tarih ve .....  
sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../2009

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Cengiz SOYKAN

# **BAZI METAL BORÜRLERİN SENTEZİ**

**Umut KOYUNCU**

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

**2009; Sayfa: 75**

**Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Mecit AKSU**

## **ÖZET**

Bu çalışmada, direkt magnesyotermik indirgeme ile açık hava da iyi verimle  $LaB_4$  ve  $LaB_6$  karışımı ve  $GdB_6$  sentezlenmiştir. Magnezyum, bor(III) oksit ile lantan(III) oksit reaksiyonu  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kül fırınında gerçekleştirilmiştir.  $CrB$  alkali metal borhidrür ile indirgeme reaksiyonu ile tetrahidrofuran (THF) ve metil alkol (MeOH) çözücüleri içerisinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin morfolojilerinin ve yapılarının karakterizasyonu için X-ışınları kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizleri kullanılmıştır. X-ışınları kırınımı analizleri  $LaB_4$  ve  $LaB_6$  karışımı,  $GdB_6$  ve  $CrB$ 'ün sentezlendiğini göstermiştir.  $LaB_4$  ve  $LaB_6$  karışımı için iki tip nano ölçekte tel varlığı ve  $GdB_6$  için bir tip nanotelin varlığı tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Bor, Metal borür, Magnesyotermik indirgeme, Nanotel

# **SYNTHESIS OF SOME METAL BORIDES**

**Umut KOYUNCU**

**Bozok University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry**

**M.Sc.Thesis**

**2009; Page :75**

**Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mecit AKSU**

## **ABSTRACT**

In this study, we synthesized  $\text{LaB}_4$  and  $\text{LaB}_6$  mixture and  $\text{GdB}_6$  with direct magnesiothermic reduction at  $700^\circ\text{C}$  in open air in good yield. Reaction of magnesium, boron(III) oxide and lanthanum(III) oxide was carried out in a muffle furnace at  $700^\circ\text{C}$ .  $\text{CrB}$  was synthesized via reduction with alkalimetal borohydride in tetrahydrofuran(THF) and methanol(MeOH) solvents. X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis were used to characterize morphologies and structures of the samples. XRD analysis proved that  $\text{LaB}_4$  and  $\text{LaB}_6$  mixture,  $\text{GdB}_6$  and  $\text{CrB}$  were synthesized. The formation of two types of nano sized wires for  $\text{LaB}_4$  and  $\text{LaB}_6$  mixture and one type for  $\text{GdB}_6$  was proved by SEM.

**Keywords:** Boron, Metal boride, Magnesiothermic reduction, Nanowire

## Önsöz

### Tezin amacı:

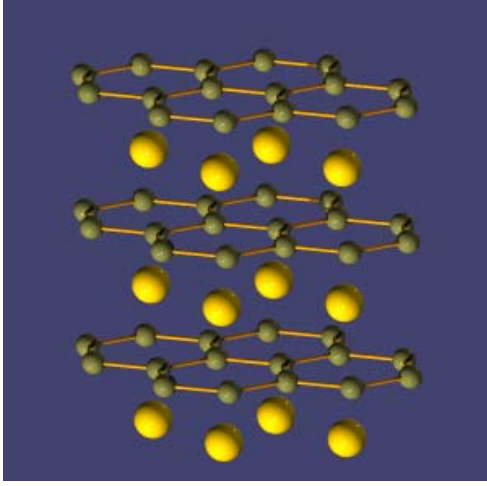
Tez çalışmasının amacı, metal borürlerin daha ekonomik olan bir yöntem ile sentezlenmesi ve sentezlenen bileşiklerden nanotel yada nanotüp üretim olanaklarının araştırılmasıdır.

### Tezin konusu ve önemi:

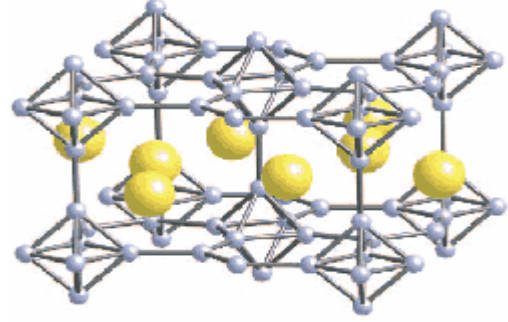
Bu çalışma, çokça bilinen bir konu olan metal borürler hakkındadır. Metal borürler, iki sınıfta incelenebilir, bunlardan ilki metalce zengin olanlar ( $M_xB_y$ ,  $x>y$ ) ve ikincisi borca zengin olanlardır ( $M_xB_y$ ,  $x<y$ ). Metal borürler bulunduğu sınıfa göre çok çeşitli geometrilere sahip olabilmektedirler. Geometrileri de malzeme olarak davranış özelliklerini belirlemektedir. Örneğin metalce zengin olan metal borürler fazlaca sayıda metal atomuna karşın az sayıda bor içeren küme bileşikleridir. Bu tür bileşikler yüzey sertliği, aşınma dayanımı gibi özellikleri ön plana çıkarmaktadır. Borca zengin olan bileşikler ise daha farklı geometrilere sahip küme bileşiklerini oluşturmaktadır. Borun bileşikteki fazlalığı ise termiyonik özelliklerin artmasına, iş fonksiyonunun azalmasına neden olmaktadır. Bor elementlerinin birbiri ile bağlanması ile adeta bor kümeleri olarak adlandırılabilen kadar iyi istiflenmiş yapılar meydana gelmektedir (şekil 1).  $MgB_2$  molekülünün süper iletken özelliğe sahip olması kısmen de olsa molekül geometrisi ve istiflenmesine bağlıdır. (Şekil 2)  $LaB_6$  molekülü için teorik hesaplamalar ile oluşturulmuş model Lantan elementinin ve bor elementinin belli doğrultuda istiflenme halinde olduklarını göstermektedir. Bu haliyle bilinen en iyi termiyonik elektron yayıcısı olmasına şaşmamak gerekir.



Şekil 1.  $LaB_6$  ve  $LaB_4$  moleküller



Şekil 2. MgB<sub>2</sub> modeli



Şekil 3. LaB<sub>6</sub> modeli

Çalışma konusu, lantan, gadolinyum ve krom elementleri ile sınırlıdır. Bu elementler ile metal borürlerin sentezlenmesi gerçekleştirilmiş ve planlanan bileşiklerin nanotel veya nanotüp olarak eldesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Nadir toprak elementleri bor ile genellikle, MB<sub>4</sub>, MB<sub>6</sub> gibi borca zengin ürünler oluşturmaya yatkındırlar. Tez kapsamında hedeflenen bileşikler, borca zengin olanlarıdır (M<sub>x</sub>B<sub>y</sub>, x<y). Ancak, sentezlenen bileşiklerden olan CrB bileşiğinde ise bor metal sayısı eşit olmuştur. Yüksek lisans tezinin Bilimsel Araştırma Projeleri fonu tarafından desteklenmesi talep edilmiş ancak aradan geçen uzun zaman içinde destek ulaşmamıştır. Üniversitemizin kısıtlı imkânları nedeniyle küçük bir destek alınmıştır, böylece çalışma konusu yukarıda belirtilen elementlerin borürleri ile sınırlandırılmıştır. Analizler, Erciyes Üniversitesi ve Harran Üniversitesi laboratuvarlarında yaptırılmıştır.

Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU 'nun danışmanlığında hazırlanarak Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur. Tez çalışmalarım süresince ve tezimin bitimine kadar olan her aşamada, sonsuz desteğini, ilgisini ve yardımlarını gördüğüm Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU 'ya çok teşekkür eder, saygı ve sevgilerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen Sevgili aileme minnettar olduğumu belirtir, en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Umut KOYUNCU  
Ekim 2009

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
TABLO LİSTESİ.....	xii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Bor'un Tarihçesi.....	3
1.1.1. Dünyada ve Türkiyede Bor madenciliğinin Tarihsel gelişimi.....	5
1.2. Bor Elementi.....	6
1.3. Bor Mineralleri.....	9
1.3.1. Kristal Suyu İçeren Boratlar.....	10
1.3.2. Bileşik Boratlar (Hidroksit ve diğer tuzlar ile ).....	11
1.3.3. Susuz Boratlar.....	11
1.3.4. Borosilikat Mineralleri.....	12
1.4. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri.....	12
1.4.1. Boraks (tinkal ).....	13
1.4.2. Kernit (razorit).....	14
1.4.3. Kolemanit.....	14
1.4.4. Pandermit.....	15
1.4.5. Uleksit.....	15
1.4.6. Probertit.....	16
1.4.7. Hidroborasit.....	16



1.5. Türkiye ve Dünya'daki Bor Rezervleri.....	18
1.6. Türkiye ve Dünya'daki Bor konumları.....	21
1.6.1. Açık Ocak Yöntemi.....	21
1.6.2. Kapalı Ocak Yöntemi.....	22
1.6.3. Çözelti Madenciliği Yöntemi.....	22
1.7. Bor' un Kullanım Alanları.....	24
1.8. Metal Borürler.....	27
1.8.1. Bor Zincirli Yapılar.....	27
1.8.2. İki Boyutlu Bor Ağları.....	28
1.8.3. Metal Tetra Borürler.....	28
1.8.4. Metal Hekza Borürler.....	28
1.8.5. Metal Dodeka Borürler.....	29
1.8.6. Yüksek Borürler.....	29
1.8.7. Borürlerin Özellikleri.....	29
1.8.7.1. Fiziksel Özellikleri.....	29
1.8.7.2. Kimyasal Özellikleri.....	30
1.8.8. Metal Borürlerin Kullanım Alanları.....	31
1.9. Metal Borürlerin Üretim Yöntemleri.....	33
1.9.1. Elementlerinden.....	33
1.9.2. Metal Oksitin Bor ile İndirgenmesiyle.....	33
1.9.3. Hidrojenle Birlikte İndirgeme.....	33
1.9.4. Boron Halojenürlerin Metalle İndirgenmesi ile.....	33
1.9.5. Metal Oksitlerin Bor Karbür ile İndirgenmesi ile.....	33
1.9.6. Karbon, Alüminyum ya da Magnezyum ile İndirgeme.....	33
1.9.6.1. Karbotermik Yöntem.....	33
1.9.6.2. Alüminotermik Yöntem.....	34
1.9.6.3. Magnesiotermik Yöntem.....	34
1.9.7. Ergimiş Tuzlardan Elektrolitik Kaplama ile.....	34
1.9.8. Alkali Metal Bor Hidrürleri ile İndirgeme.....	34
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ.....</b>	<b>35</b>
2.1. $GdB_6$ .....	35
2.2. $CrB$ .....	39
2.3. $LaB_4$ - $LaB_6$ .....	43

<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>49</b>
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	49
3.2. Kimyasal Malzemeler.....	50
3.3. Yöntem.....	50
3.3.1. LaB <sub>4</sub> - LaB <sub>6</sub> .....	50
3.3.2. GdB <sub>6</sub> .....	51
3.3.3. CrB.....	52
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>53</b>
4.1. LaB <sub>4</sub> –LaB <sub>6</sub> Sentezi.....	53
4.2. GdB <sub>6</sub> Sentezi.....	58
4.3. CrB Sentezi.....	62
<b>5. TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>66</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>70</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>75</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.	Bor Elementinin genel görünüşü 7
Şekil 1.2.	Bor Elementinin kimyasal yapısı 7
Şekil 1.3.	Boraks ( Tinkal ) görüntüsü 13
Şekil 1.4.	Kernit ( Razorit ) görüntüsü 14
Şekil 1.5.	Kolemanit görüntüsü 14
Şekil 1.6.	Pandermit ( Preiseit ) görüntüsü 15
Şekil 1.7.	Uleksit görüntüsü 15
Şekil 1.8.	Probertit görüntüsü 16
Şekil 1.9.	Hidroborasit görüntüsü 16
Şekil 1.10.	Kırka, Bigadiç ve Emet Bor Madenlerinin Yer Bulduğu Haritası 20
Şekil 2.1.	CrB'nin SEM görüntüsü 42
Şekil 2.2.	LaB <sub>6</sub> 'nın Nanotel TEM görüntüsü 45
Şekil 2.3.	LaB <sub>6</sub> Nanotel ve Nanobelikslerin SEM görüntüleri 45
Şekil 2.4 .	LaB <sub>6</sub> Nanotüplerinin TEM görüntüsü 46
Şekil 2.5.	LaB <sub>6</sub> Nanotelinin SEM görüntüsü 46
Şekil 4.1.	LaB <sub>4</sub> (2) + LaB <sub>6</sub> (1) karışımına ait x-ışını kırınımı spektrumu 53
Şekil 4.2.	LaB <sub>4</sub> ve LaB <sub>6</sub> Karışımına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 54
Şekil 4.3.	LaB <sub>4</sub> ve LaB <sub>6</sub> Karışımına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 54
Şekil 4.4.	LaB <sub>4</sub> ve LaB <sub>6</sub> karışımına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 55
Şekil 4.5.	LaB <sub>4</sub> ve LaB <sub>6</sub> karışımına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 55
Şekil 4.6.	LaB <sub>4</sub> ve LaB <sub>6</sub> karışımına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 56
Şekil 4.7.	LaB <sub>4</sub> ve LaB <sub>6</sub> karışımına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 56
Şekil 4.8.	LaB <sub>4</sub> ve LaB <sub>6</sub> karışımına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 57
Şekil 4.9.	LaB <sub>4</sub> ve LaB <sub>6</sub> karışımına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 57
Şekil 4.10.	GdB <sub>6</sub> ya ait X-ışını kırınımı spektrumu 59
Şekil 4.11.	GdB <sub>6</sub> 'ya ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 59
Şekil 4.12.	GdB <sub>6</sub> 'ya ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 60
Şekil 4.13.	GdB <sub>6</sub> 'ya ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 60
Şekil 4.14.	GdB <sub>6</sub> 'ya ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 61
Şekil 4.15.	GdB <sub>6</sub> 'ya ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 61
Şekil 4.16.	CrB' ye ait X-ışınları kırınımı spektrumu 63

<b>Şekil 4.17.</b>	CrB'ye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	63
<b>Şekil 4.18.</b>	CrB'ye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	64
<b>Şekil 4.19.</b>	CrB'ye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	64
<b>Şekil 4.20.</b>	CrB'ye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	65
<b>Şekil 4.21.</b>	CrB'ye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	65

## TABLULAR LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
<b>Tablo 1.1.</b>	Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri	6
<b>Tablo 1.2.</b>	Bor'un Tabiattaki Dağılımı	9
<b>Tablo 1.3.</b>	Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri	13
<b>Tablo 1.4.</b>	Dünya Bor Rezervleri	18
<b>Tablo 1.5.</b>	Ticari Bor Mineralleri ve Bileşiklerinin Üretim Yöntemleri	23
<b>Tablo 1.6.</b>	Bor Tüketim Alanlarının Dünyadaki Bölgesel Dağılımı	25
<b>Tablo 1.7.</b>	Bor Zincir Borürler	28
<b>Tablo 2.1.</b>	Gd-B faz Diyagramındaki Özel Noktalar	37
<b>Tablo 2.2.</b>	Gd-B Kristal Yapı Verileri	37
<b>Tablo 3.1</b>	Kullanılan kimyasal maddelerin listesi	50

## KISALTMALAR LİSTESİ

BCL	Borax Consolidated Limited
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskobu
FESEM	Yüksek Çözünürlüklü Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Frouier Transform Infrared Spektroskopi
XRD	X-Işını Kırınım Spektroskopisi
CVD	Kimyasal Buhar Depolama Metodu
TEP	Termoelektrik Güç
T <sub>N</sub>	Nèll Sıcaklığı ( 15,1 °K )
ppm	Herhangi Bir Derişimin Milyonda Biri
°A	Angstrom, 1°A = 10 <sup>-10</sup> m
nm	Nanometre, 1nm = 10 <sup>-9</sup> m
µm	Mikrometre, 1µm = 10 <sup>-6</sup> m
t/y	ton/yıl

## 1. GİRİŞ

Maden kaynakları bakımından dünyanın zengin ülkeleri arasında yer alan ülkemiz birçok madende dünyanın en büyük rezervlerine sahiptir. Bugün ülkemiz madencilik sektöründe, 53 farklı maden ve mineral üretimi yapılmaktadır ve bunların çoğu da yurtdışına ihraç edilmektedir. Bor, üstün özellikleri nedeniyle dünyada en çok kullanılan elementlerden biridir. Bor mineralleri ve ürünlerinin çok geniş kullanım alanları bulunmakta ve bu alanlar giderek artmaktadır[1].

Periyodik sistemin 3A grubunun başında bulunan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. B sembolüyle tanınan bor elementi çok az miktarlarda olmak üzere, yer kabuğu ve dolayısıyla bitki, hayvan ve insanların yaşadığı ortamlarda bulunan bir ametaldir. Doğal koşullarda serbest değil, oksijenle bağlanmış olarak bulunur, böyle bir bileşiğe borat adı verilir. Bor elementi yer kabuğunda % 0.001 oranında, deniz suyunda ise 3-5 ppm düzeyinde bulunmaktadır[2].

Türkiye, dünya bor rezervlerinin %72'sine sahip olup, birinci sırada yer almaktadır. Gelişmiş ülkeler, ülkemizden aldıkları ham cevher ve ana ürünlerden yüzlerce kimyasal madde ve yüksek teknolojide kullanılan kompozit malzemeler üretmektedir. Türkiyede bor endüstrisi gittikçe gelişme göstermektedir. Ayrıca, borla ilgili yapılan yeni çalışmalar ve gelişmeler izlenmekte olup, borun enerji üretimindeki ve kanser tedavisindeki rolü araştırılmaktadır[3]. 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 malzemede 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.

Bor sadece ülkemiz için değil, tüm dünya için önem arz eden ve geleceğin petrolü olarak değerlendirilebilecek bir elementtir. Arap ülkelerinin petrolü, Rusya'nın doğalgazı onlar için ne ifade ediyorsa, bor da Türkiye için aynı anlamı ifade etmektedir[4]. 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[5]. Borürler çok çeşitli stokiyometrik yapıda ve 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 dayanıklılık 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 üretilirler. Bunlar:

- \* Element haldeki metalin bor ile katı hâl reaksiyonu,
- \* Ergimiş tuzlardan elektrolitik kaplama,
- \* Metal oksiti bor ile indirgeme,
- \* Metal ve bor halojenürü hidrojenle indirgeme,
- \* Boron halojenürleri metal ya da metal oksit ile indirgeme,
- \* Metal oksitleri bor karbür ile indirgeme,
- \* Metal oksit ve bor oksit karışımını karbon, alüminyum veya magnezyum ile İndirgeme

-Karbitermik yöntem

-Alüminotermik yöntem



-Magnesiotermik yöntem

\* Alkali metal borhidürleri ile indirgeme yöntemidir.

Magnesiotermik indirgeme yöntemi diğer yöntemler ile kıyaslandığında daha Ekonomik ve daha kolaydır. Bu yöntemle fazlaca miktarda madde sentezlenebilmektedir. Sentezlenen maddenin amorf olma ihtimali olmakla beraber genellikle kristalin malzeme sentezlendiği de bilinmektedir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda yapılan alkali metal bor hidrürleri ile indirgeme yöntemi, CrB gibi geçiş elementlerinin kristalin ve nispeten daha küçük kristal boyutlarında sentezlenmesini mümkün kılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; metal borürlerin daha ucuz ve daha kolay bir yöntem ile sentezlenmesi ve sentezlenen bileşiklerde nanotel ve nanotüp yapılarının araştırılmasıdır. Çalışmamızda lantan, gadolinyum ve krom elementleri üzerinde durulmuştur. Bu elementler ile metal borürlerin sentezlenmesi gerçekleştirilmiş ve planlanan bileşiklerin nanotel veya nanotüp eldesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Direkt magnesiotermik indirgeme yöntemi ile açık havada iyi verimle LaB<sub>4</sub>-LaB<sub>6</sub> karışımı ve GdB<sub>6</sub> sentezlenmiştir. Ayrıca alkali metal bor hidrür indirgeme yöntemi kullanılarak CrB sentezi gerçekleştirilmiştir.

## 1.1. BOR'UN TARİHÇESİ

Bor, kelime kökeni itibari ile Arapça bir kelime olup Burah isminden gelir. Farklı kullanım alanları ve yararları bulunan bor minerali, uygarlığın ilk zamanlarından itibaren kullanılmıştır. Kuyumcular tarafından akışkanlığı arttırmak ve seramikçiler tarafından ise sırlama işinde kullanılmıştır. Ayrıca mikrop öldürme özelliğinden dolayı Mısırlılar tarafından yine tedavi amaçlı ve mumyalama işlerinde, Antik Yunanlılar tarafından ise temizlik maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ancak bor mineralinin kullanım alanlarına dair ilk yazılı kaynağa 762 senesinde Arap yerleşimleri çevresinde rastlanmaktadır. Bu tarihten kısa bir süre sonra kimyaya ilişkin Arapça dilinde yazılan kaynakların çevrilmesi sonucu Çin 'e sonrasında da 12.

ve 13. yy da Avrupa ya taşınmıştır. 15. yy gelindiğinde, boraks ticareti Venediklilerin eline geçmiş ve 200 yıl kadar onlar tarafından devam ettirilmiştir. 17. yy da Hollandalılar ticareti üstlenmiş, işlenmesi konusunda da oldukça fazla bir bilgi birikimine sahip olmuşlardır. 1900 'lü yıllara gelindiğinde İtalya da keşfedilen doğal borik asit, Avrupa pazarının ihtiyacını büyük oranda karşılamıştır. Bu tarihten sonra dünyanın çeşitli yerlerinde borat yatakları keşfedilmiştir.

Elementel bor 1808 yılında Fransız kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. Modern bor endüstrisi ise 13. yy da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupaya getirilmesiyle başlamıştır. 1852'de Şili de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresinde ki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir[1].

Türkiye de ilk borat yatakları batı Anadolu da bulunmuştur. 13. ve 14. yy da Balıkesir-susurluk-sultançayırı, pandemit yataklarının Romalılar tarafından işletildiği bilinmektedir. 1861 yılında çıkarılan ilk "Maadin Nizamnamesi" hükümlerine uygun olarak bu madenin işletilme imtiyazı Osmanlı imparatorluğu tarafından 1865 yılında Fransız " Desmazes" şirketine verilmiştir.

Bu yatakları Fransız şirket 20 yıl sürekli olarak işletmiştir. 1887 yılında bor yatakları işletme hakkı 65 yıl süreli olarak İngilizlerin eline geçmiştir. 1955 yılında 6224 sayılı "Yabancı sermayeyi teşvik kanunu" ile 1309 sayılı "maden kanunu" hükümlerinden yararlanmak için bu tekel %94 payı kendisinin %2' si yerli, %4 'ü İngiliz ortaklarının olan Türk Boraks A.Ş adlı paravan bir şirket kurulmuştur.

1950 yılında Bigadiç ( Balıkesir) ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa (Bursa) yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet'te Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka'da boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde 1955 yılların da %3 olan payını, 1962'de %15, 1977'de %39 düzeyine yükseltmiştir ve giderek artan üretimi nedeniyle de günümüzde ABD'nin en önemli rakibi haline gelmiştir[4].

### **1.1.1. DÜNYADA VE TÜRKİYEDE BOR MADENCİLİĞİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ**

**1702;** Borik asit'in ilk kez İtalya da laboratuvar ölçeğinde üretimi

**1830;** İtalya da ilk borik asit üretimi

**1861;** İlk Osmanlı maden yasasının çıkarılması

**1864;** Kaliforniya da ilk ticari bor üretimi

**1865;** Aziziye/ Susurluk bölgesindeki pandemit adlı kalsiyum boratın işletme hakkının Compaigne Industrielle Desmazures şirketine verilmesi, böylelikle Türkiye de ilk bor madenciliğinin başlaması, şirketin Türkiye orijinli madeni kullanarak Fransa da bir boraks rafineri tesisi kurması.

**1887;** Sultançayır rezervinin Charles Hanson & Co. Şirketi tarafından işletmeye alınması

**1935;** Türkiye de maden arama ve işletme faaliyetlerini yapmak üzere Etibank ve MTA 'nın kurulması

**1954;** BCL'nin Türkiye deki madencilik faaliyetlerini geliştirmek amacıyla Türk Boraks Madencilik A.Ş'yi kurması

**1954;** Sultançayırı maden ocağının kapatılması

**1958;** Etibank Emet yataklarından ilk cevherin üretimi

**1964;** Etibank'ın 20.000 ton/yıl boraks dekahidrat kapasiteli ilk tesisini işletmeye alınması

**1968;** Bakanlar Kurulu kararı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş nin tüm maden arama ve işletme haklarının Etibank' a devri

**1968;** Etibank'ın 6.000 t/y kapasiteli ilk borik asit tesisinin devreye alınması

**1975;** Bandırma Sodyum Perborat Tesisinin işletmeye alınması

**1978;** 2172 Sayılı yasa ile Bor rezervlerinin tüm madencilik ve işletme haklarının Etibank' a verilmesi

**1984;** Kırka I. Bor Türevleri Tesisinin işletmeye alınması

**1987;** Bandırma II. Borik asit Tesisinin işletmeye alınması

**1996;** Kırka II. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması

**2001;** Kırka III. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması

**2004;** Emet Borik asit Tesisinin devreye alınması[6].

## 1.2. BOR ELEMENTİ

Periyodik sistemde 3A grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopa sahiptir. Kimyasal sembolü B olup, periyodik cetvelin 3A grubunun metal olmayan tek elementidir. Bor madeni, ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup; çok sert ve ısıya dayanıklıdır. Doğada serbest element olarak değil, bileşikleri şeklinde bulunur. Bor elementinin amorf toz halindeki rengi koyu kahverengi, çok gevrek ve sert yapılı mono klinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Karbonun bir allotropu olan elmadan sonra en sert elementtir.

**Tablo 1.1:** Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri

Sembolü		B
Atom numarası		5
Atom Ağırlığı		10,811
Elektron dizilişi		$1s^2 2s^2 2p^1$
Yükseltgenme Basamağı		+ 3
Sınıfı		Ametal
Proton ve elektron sayısı		5
Nötron sayısı		6 ve 5
Erime noktası		$2300\text{ C}^0, (2573\text{ K}^0)$
Kaynama noktası		$4002\text{ C}^0, (4275\text{ K}^0)$
Fiziksel hali		Katı ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ve 1 atm)
Kristal yapısı	HK	Rohmbohedral
Knoop sertliği		2100-2580
Mohs sertliği(elmas-15)		11
Vickers sertliği	HV	5000
Yoğunluğu( $300\text{ K de}$ )	$\text{g/cm}^3$	2,34
Atomik Yarıçapı	$^0\text{A}$	0,98 nm
Kovalent Yarıçapı	$^0\text{A}$	0,82 nm
Elektronegativitesi		2,04
Asit-Baz özellikleri		Hafif asidik
Kararlı izotopların sayısı		2
Keşif tarihi		1808
Keşfeden		Sir Humphry Davy, J.L.Gay-Lussac

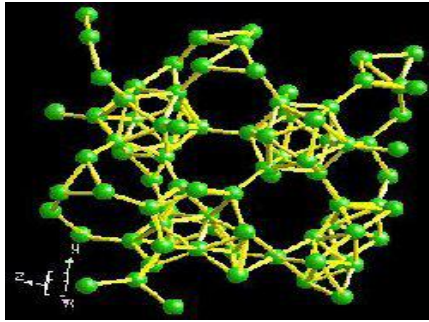


(a)

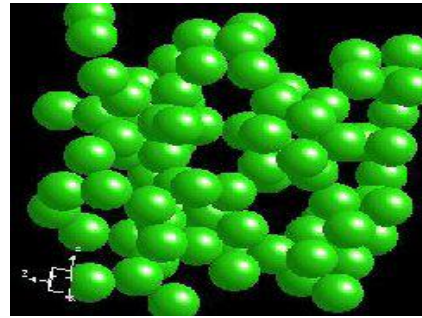


(b)

Şekil 1.1: Bor madeninin (a) görünüşü, (b) bor elementinin toz hali



(a)



(b)

Şekil 1.2: Bor Elementinin kristal yapısı (a, b)

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 azot 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 elementi, oksijenle bağ yapmaya yatkın olduğundan bor elementel halde doğada bulunmayıp yerkabuğunda oksijenli bileşikleri halinde bulunmaktadır.

Bor-oksijen bileşiklerine “borat” adı verilmektedir. Borun, tabiatta yaklaşık 200’ ün üzerinde minerali vardır.

Bileşiklerinde borun yükseltgenme basamağı genelde (+3) ‘dür. Aynı grupta bir alt sırada yer alan alüminyumun aksine bor, doğada üç değerlikli katyon 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 ( $\text{BF}_3$ ) de koordinasyon sayısı 3 ‘dür. Tetrafloroborat anyonunda ( $\text{BF}_4^-$ ) ise, bor 4 flor atomu ile birleşmiş olup koordinasyon sayısı 4 olmaktadır.

Doğada nisbeten ender olarak bulunan borun yer kabuğundaki 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, sulara genellikle borik asit ( $\text{B(OH)}_3$ ) veya alkali metal boratları halinde bulunur. pH değerinin 8,7 den küçük olması halinde, sulara  $\text{B(OH)}_3$  halinde bulunur. Bu pH’nın üstünde ise borat formu daha baskındır. Yeryüzündeki suların bor içeriği bölgeden bölgeye[14], mevsimden mevsime Değişmekle birlikte deniz suyunda 4.52 ppm, tatlı sulara 0.01 ppm nehir ve akarsularda 0.01-0.02 ppm sedimentler sulara 0.2 ppm, jeotermal sularda 0.005–2000 ppm ve tuz gölleri ve boraks göllerinde 0,5- 9000 ppm konsantrasyonlardadır.

Karadeniz’de bor miktarı 2ppm’e düşerken Akdenizde 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[8].

**Tablo 1.2:** Borun Tabiattaki Dağılımı[9].

<b>Bulunduğu yer</b>	<b>% Ağırlık</b>
Yer kabuğu	$1 \times 10^{-3}$
Kayalarda	$1 \times 10^{-4}$
Asit kayalar	$1,5 \times 10^{-3}$
Sedimenter kayalar	$1,2 \times 10^{-2}$
Topraklarda	$1 \times 10^{-2}$
Granit	$1-10 \times 10^{-2}$
Denizsel kil	$5 \times 10^{-2}$
Demir cevheri(deniz)	$5 \times 10^{-2}$
Demir cevheri (normal)	$5 \times 10^{-4}$
Kireç taşı	$5 \times 10^{-4}$
Göktaşı	$3 \times 10^{-4}$
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	$(7-57) \times 10^{-4}$

### **1.3. BOR MİNERALLERİ**

Yeryüzündeki borat yataklarının yaklaşık 30 milyon yıl önceki (neojen) dönemde oluştuğu bilinmektedir. Dünyamızın en büyük bor yataklarının, göllerden çökmeyle meydana geldiği düşünülmektedir. Güney Amerika'nın volkanik olarak etkin bölgelerindeki sıcak su kaynaklarından borat çökmesi bu düşünceyi desteklemektedir. Doğada 200'den fazla farklı bor minerali bulunmasına rağmen, bunların ekonomik değere sahip rezervler meydana getirdikleri bölgeler sayılıdır[8].

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[10]. Bor elementinin oksijene karşı ilgisi 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 4 ana gurup altında toplamak mümkündür.

### 1.3.1. Kristal Suyu içeren 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	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Inyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
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	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Inderit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Inderborit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
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	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 1.3.2. 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	$\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borosit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	$\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_3$
Suseksit	$\text{MnBO}_3\text{H}$
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	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5 (\text{OH}, \text{Cl})_4$

### 1.3.3. Susuz Boratlar

Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
Nordenskioldine	$\text{CaSnB}_2\text{O}_6$
Varvikit	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$
Ludvigite	$(\text{Mg}, \text{Fe}_2^+) 2\text{Fe}_2^+\text{BO}_5$
Paygeit	$(\text{Fe}_2^+, \text{Mg}) 2\text{Fe}_3^+\text{BO}_5$
Pinakiolit	$\text{Mg}_3\text{Mn}_2^+\text{Mn}_{23}^+\text{B}_2\text{O}_{10}$
Hulsit	$(\text{Fe}_2^+\text{Mg}_2^+, \text{Fe}_3^+, \text{Sn}_4^+) 3\text{BO}_3\text{O}_2$

### 1.3.4. 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 türüdür.
Danburit	$CaB_2Si_2O_8$
Datolit	$CaBSiO_4OH$
Dumortiyerit	$Al_7O_3 (BO_3) (SiO_4)_3$
Grandidiyerit	$(Mg, Fe) Al_3 BSiO_9$
Homilit	$(Ca, Fe)_3B_2Si_2O_{10}$
Hovlit	$Ca_2B_5SiO_9 (OH)_5$
Hyalotekit	$(Pb, Ca, Ba)_4 BSi_6O_{17} (OH, F)$
Kornerupin	$Mg_3Al_6 (Sr, Al, B)_5O_{21} (OH)$
Manondonit	$LiAl_4 (AlBSi_2O_{10}) (OH)_8$
Melanoserit	$Ce_4CaBSiO_{12} (OH)$
Safirin	$Mg_3, 5Al_9Si, 5O_2$
Searlesit	$NaBSi_2O_6H_2O$

### 1.4. TİCARİ AÇIDAN ÖNEMLİ OLAN BOR MİNERALLERİ

Bor elementi, doğada 200'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda önemli olan bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olanlardır. 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 1.3'te verilmektedir.

**Tablo 1.3:** Ticari öneme sahip bor mineralleri

Yapı	Mineral adı	Kimyasal Formül	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulunduğu yer
Sodyum borat	Tinkal	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	36,5	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
	Kernit	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .4H <sub>2</sub> O	51,0	Kırka, A.B.D, Arjantin
Kalsiyum borat	Kolemanit	Ca <sub>4</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .5H <sub>2</sub> O	50,8	Emet, Bigadiç A.B.D
	Pandermit	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> .7H <sub>2</sub> O	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Sodyum-kalsiyum borat	Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
	Probertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Magnezyum-kalsiyum borat	Hidroborasit	CaMgB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .6H <sub>2</sub> O	50,5	Emet

#### 1.4.1. Boraks (Tinkal) (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>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. Sertliği 2-2.5 kg/mm<sup>2</sup> özgül kütlesi 1.7g/cm<sup>3</sup>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği %36.5'dir. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir.

#### 1.4.2. 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. Sertliği  $3 \text{ kg/mm}^{-2}$ , özgül kütlesi  $1.95 \text{ g/cm}^3$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Naborat kütlesinin alt kısımlarındadır. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur

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



**Şekil 1.5:** Kolemanit görüntüsü

Sertliği  $4-4.5 \text{ kg/mm}^{-2}$ , özgül kütlesi  $2.42 \text{ g/cm}^3$  dür.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %50.8'dir. Suda yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Isıtıldığında parçalanır. Özellikle cam yünü ve borik asit üretiminde kullanılır. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında ve A.B.D.'de bulunur.

#### 1.4.4. 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.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %49.8'dir.

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



**Şekil 1.7:** Uleksit görüntüsü

Tabiatta masif, karnabahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir.  $\text{B}_2\text{O}_3$ , içeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde ve Arjantin'de bulunmaktadır.

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



Şekil 1.8: Probertit görüntüsü

Kirli beyaz, hafif sarımsı renklere sahip ısınsal ve lifsi şekilli kristaller halinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %49.6'dır. Kestelek yataklarında uleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdekoy bölgesinde kalın tabakalı olarak bulunur.

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



Şekil 1.9: Hidroborasit görüntüsü

İğne şeklindeki kristallerin rasgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %50.5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki bileşenlere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklere (arsenik içeriğine göre) kolemanit, uleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Türkiyede en çok Emet, Doğanlar, İğde köy ve Kestelek'te oluşmuştur[4].

Borat oluşumlarına, görsel ortamlar dışında, deniz ortamında oluşan tuz yatakları içinde de rastlanıyor. Ancak bu tür ortamlarda meydana gelen boratlar çoğunlukla ekonomik değerlere sahip değil. Deniz ortamında oluşmuş olup ekonomik değeri olan borat yataklarına bugüne kadar yalnızca doğu Avrupa da rastlanmıştır. Bor mineralleri, bundan başka yeraltındaki magmanın yeryüzüne doğru yükselirken kristalleşmesi sonucunda oluşmaktadır[11].

Bor yataklarının özellikleri genel olarak aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- \* Türkiye bor yatakları genelde Miyosen yaşlı playa-göl ortamlarında oluşmuştur.
- \* Yatakların tümünde bor elementinin kökeni volkanik aktivite ve hidrotermal sistemlerdir.
- \* Yataklarda bor mineralleri; çamur taşı, kil taşı, şeyil, tuf ve ince bantlı kireçtaşları gibi tortul kayalar içinde gelişmiştir.
- \* Bor yatakları, tortul kayalar içinde mercekli yapılar sunar.
- \* Bor yataklarında bor minerallerinden önce ve sonra yaygın olarak kireçtaşı ve kilaşı çökelişi gerçekleşmiştir.
- \* Bor yataklarında, bor çökelişinden önceki evrede değişik boyutlarda kömür yatakları gelişmiştir.
- \* Yataklarda bor minerallerinin çökeliş istifi Ca-boratlar ile başlar ve sırasıyla Ca-Na ve Na-boratlar olarak devam eder.
- \* Türkiye, dünyada ekonomik (Na-borat) olarak en çok kullanılan boraks, üleksit (Na-Ca borat) ve kolemanit (Ca-borat) yataklarına sahiptir[12].

## 1.5. TÜRKİYE VE DÜNYADAKİ BOR REZERVLERİ

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eşdeğerlikli olarak tahmin edilmektedir. Bu değerlere muhtemel ve mümkün rezervler de eklendiğinde dünya bor rezervlerinin 2004 genel toplamı 1.176.000.000 ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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[1].

**Tablo 1.4:** Dünya bor rezervleri( Bin ton – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> )[13].

Ülke	Görünür Ekonomik rezerv	Muhtemel Mümkün rezerv	Toplam Rezerv	Toplam rezervdeki Pay ( % )
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72.20
A.B.D	40.000	40.000	80.000	6.80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8.50
Çin	27.000	9.000	36.000	3.10
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0.80
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1.60
Şili	8.000	33.000	41.000	3.50
Peru	4.000	18.000	22.000	1.90
Kazakistan	4.000	1.000	15.000	1.30
Sırbistan	3.000	0	3.000	0.30
Toplam	369.000	807.000	1.176.000	100.00



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 bölge de 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 boyutta ki bor yataklarına 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 Adaların da rastlanmıştır.

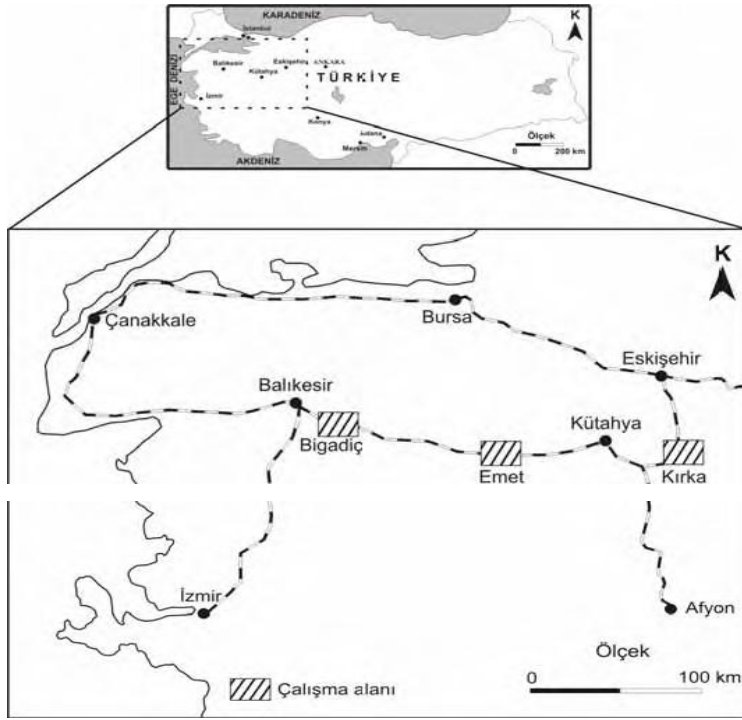
Dünyada bilinen bor yatakları için çeşitli jenetik sınıflamalar yapılmıştır. Bu sınıflama bor yataklarının üç farklı ortamla ilişkili olduklarını öne sürmektedir. Bunlar ;

- 1- Derinlik kayaları ile ilişkili yataklar
- 2- Volkanik etkinliklerle ilgili yataklar
- 3- Denizel tortullarla ilgili yataklar

1 ve 2 türündeki yataklar ekonomik bakımdan en önemli olanlardır. Rusya ve Türkî Cumhuriyetlerindeki 1 tipinde, Türkiye ve Amerika da 2 tipinde yataklar önemlidir. 3 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 boratlardır.

Türkiye'deki borat yataklarının tümü Batı Anadolu da yer almaktadır. Günümüze kadar saptanmış olan bor yatakları Marmara Denizi nin güneyinde, doğu-batı doğrultusun da yaklaşık 300 Km lik ve kuzey-güney doğrultusun da ise 150 Km lik bir alan için de Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek ,Emet ve Kırka bölgelerin de bulunmaktadır. Borat yataklarını oluşturan playa göllerde ki tortulların litolojisi , birbirlerinden az çok farklılıklar göstermesine karşın genellikle çakıltaşı, kumtaşı , tüf , tüfit, kıltaşı marn ve kireçtaşlarından oluşur[12].



**Şekil 1.10:** Kırka (Eskişehir), Bigadiç (Balıkesir) ve Emet (Kütahya) Bor Madenlerinin haritasıdır [14].

## 1.6. TÜRKİYE VE DÜNYADAKİ BOR KONUMLARI

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[15].

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

**1.6.1. 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.

**1.6.2. 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 türdendir. Amerika (Billie Madeni, Death Valley) ve Çin (Lioning)'de bu yöntem kullanılmaktadır.

**1.6.3. Çözelti Madenciliği Yöntemi:** Diğer bir yöntem olan çözelti madenciliği ise sulara 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 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren kolemanit üretilmektedir. Amerika Searles Lake, Kaliforniya ve Cin-Qinghai Basın'de ticari bor üretimi bu yöntemle yapılmaktadır. Ülkemizde ise ocaklardan çıkarılan boraks-kernit cevherleri kırılıp yıkandıktan sonra, parça büyüklüğüne göre ayrılıp kullanım yerine göre direkt paketlenip gönderilebilirken 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 da kullanılmaktadır. Kolemanit ve Üleksit cevherleri ise ocaklardan alındıktan sonra kırılmakta, yıkanmakta ve sınıflandırılarak konsantr olarak yurtiçi veya yurt dışı pazarda hammadde veya doğrudan ürün olarak kullanılmaktadır.

**Tablo 1.5:** Ticari Bor mineralleri ve bileşiklerinin üretim yöntemleri[4].

<b>Bor Bileşiği</b>	<b>Üretim Yöntemi</b>	<b>Kullanım Alanı ve Özelliği</b>
Bor (amorf, 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 nitür, hekzagonal	BA/BO +NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl/CN Bileşikleri + ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme, yüksek elektrik direnci
Bor nitür, kübik	HBN + ısı + basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme, yüksek ısıl iletkenlik
Borlu mıknatıslar	Toz metalürjisi yöntemleriyle	Manyetik enerjisi ve demagnetizasyon dayanımı yüksek malzeme
Sodyum borhidrür	Na + H <sub>2</sub> + borat Esterleri / boratlar Borosilikat + H <sub>2</sub> + indirgen İyon selektif membranlı elektroliz	Özellik artırım kimyasalları Selüloz ağartma Metal yüzeylerin temizlenmesi Hidrojen depolama
Bor halojenürler	BO + C + ısı +halojenür BO +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> BF <sub>3</sub> +AlBr <sub>3</sub>	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Çeşitli özellikli sodyum boratlar		Fotoğrafçılık,kimyasalları yapıştırıcılar, tekstil apre bileşikleri
Fluoroborik asit	BF <sub>3</sub> + HF	Kaplama banyoları
Borat esterleri	BA + MeOH / EtOH /BuOH	Polimerizasyon katalizörleri, alev almayı geciktiriciler
<sup>10</sup> B	BF <sub>3</sub> 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 dünya da 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 işletmeleri genel müdürlüğü / Türkiye'dir. 1970 yılında  $B_2O_3$  bazın da 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[5].

## **1.7. BOR'UN KULLANIM ALANLARI**

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 kullanmışlardır. Pers'ler ve Arap'lar da boraksı 2000 yıl önce kullanmışlardır[16].

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 teknolojiye, sert ve ısıya dayanıklı malzemelerin üretiminde, yüksek kalitede çelik üretiminde cam ve seramik endüstrilerinde giderek önem kazanmaktadır[17].

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, diğer 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[18].

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

**Tablo 1.6:** Bor Tüketim Alanlarının Dünyadaki Bölgesel Dağılımı  
(1000 ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1998) [8].

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, Dialetrik 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

**Tarım sektörü:** Gübreler, böcek - bitki öldürücüler[19].



## 1.8. METAL BORÜRLER

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. X ışınları difraksiyonu analizi ve yapı ile ilgili diğer fiziksel tekniklerin gelişmesiyle son otuz yıldır bu bileşikler hakkında ki bilgide 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 ( $ZrB_2$ ) ve titanyum diborür ( $TiB_2$ ) 'ün elektriksel ve ısıl iletkenliği, metallerininkinden birkaç kat yüksektir ve erime noktaları da metallerinin erime noktalarından 1000 °C daha yüksektir. Nadir toprak hekzaborürler bilinen en iyi "termiyonik emitter" lerdir. Metalce zengin borürler genellikle 5-10 grubu elementleriyle, borca zengin borürler ise genellikle alkali, toprak alkali metaller, 13. Grup, 4. grup elementleri, lantanitler ve aktinitler gibi elektropozitif metallerle oluşur.

**1.8.1. Bor Zincirli Yapılar;** Bor atomlarının oranı arttıkça, bor-bor bağlarının oluşma olasılığı artmaktadır. 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 1.7: Bor Zincirli Borürler**

Bileşik	Yapı Tipi	Kristal Sistemi	Uzay Grubu	Birim H. Molekül sayısı	Birim hücre Boyutları A <sup>0</sup>			c/a	Yoğunluk g.cm <sup>-3</sup>	
					a	b	c		Deney	Hesap
Cr <sub>6</sub> B <sub>2</sub>	-	tetragonal	I4/mcm	4	5.46	-	10.64	1.95	6.12	6.12
Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	-	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	5.45	8.3	8.77
WB	MoB	Tetragonal	I4/amd	8	3.115	-	16.93	5.43	15.3	16.0
PtB	Anti	Hekzagonal	P6 <sub>2</sub> /m mc	2	3.36	-	4.06	1.21	-	-

**1.8.2. İki Boyutlu Bor Ağları;** Borürler içinde, iki boyutlu bor ağları olan bu tip bileşikler en iyi elektrik iletkenliğine, en yüksek erime noktasına, en yüksek sertliğe ve en yüksek refraktör özelliğine sahiptirler. Gruptaki borürler genelde MB<sub>2</sub> tipindedir ve hekzagonal AlB<sub>2</sub> yapısındadırlar. Diborürlerin pek çoğu çok kararlıdır ve uygun miktarlarda metal ve metal tozu karıştırılıp ısıtıldığında hızla oluşurlar.

**1.8.3. Metal Tetra Borürler;** MB<sub>4</sub> yapısal olarak kıvrımlı hekzagonal MB<sub>2</sub> gerçekten üç boyutlu kovalent bor ağları olan MB<sub>6</sub> fazları arasında bir geçiştir. Yapı genelde büyük kalsiyum, itriyum, lantanitler ve aktinitler gibi elektropozitif metallerin borürlerinde gözlenir.

**1.8.4. Metal Hekzaborürler;** Bütün nadir toprak metalleri ve kalsiyum, stronsiyum, baryum, toryum ve plutonyum kübik hekzaborürler oluştururlar (MB<sub>6</sub>). Kristal yapıda birim hücre kübiktir. MB<sub>6</sub> 'daki bor ağının rijitliği küçük ısıl genleşme katsayıları ile gözlenebilir.

**1.8.5. Metal Dodeka borürler;**  $MB_{12}$  yapısındaki bileşikler , büyük elektropozitif metallerde görülür. Kristal yapıda birim hücre kübiktir ve 4 birim içerir.

**1.8.6. 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; Metal borürlerindeki bağlar, elektronların bor atomlarınınca mı yoksa metal atomlarınınca mı alındığı ve bor iskeletindeki bağlanmanın karakteri açısından detaylı olarak incelenmiştir. Genel olarak, metale 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 edilmektedir. Diborürler ( $MB_2$ ) iki durum arasında geçişir ve her iki yönde de transfer öne sürülmektedir.

## **1.8.7. BORÜRLERİN ÖZELLİKLERİ**

### **1.8.7.1. Fiziksel Özellikleri**

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

Isıl genleşme katsayıları genelde çok düşüktür. Diborürlerin , hekzaborürlerin ve dodeka borürlerin ısı genleşme katsayıları bileşendeki metalinkinden çok daha düşüktür. Borürler sert malzemelerdir. Monoborürlerin Vickers sertlik sayıları  $2000-3600\text{kg/mm}^{-2}$  , diborürlerin  $2000-3400\text{kg/mm}^{-2}$  ve hekzaborürlerin  $2000-3000\text{kg/mm}^{-2}$  dir. Knoop sertlik sayıları ise genellikle diborürlerin  $1100-2600$ , hekzaborürlerin  $1650-2100$ , dodeka ve hektoborürlerin  $2300-2600$  sınırları içindedir.

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<sub>2</sub>) çoğu paramanyetiktir fakat zirkonyum diborür ( ZrB<sub>2</sub> ) diamanyetiktir. Diborürlerin ve hekzaborürlerin elektriksel özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Borürlerin elektriksel karakteristikleri tüm spektrumu kapsar. Be , Mg , Ca ,Eu , Al ve Si 'in MB<sub>6</sub> , MB<sub>12</sub> ve MB<sub>66</sub> fazları yarı iletken , TiB<sub>2</sub> , ZrB<sub>2</sub> ve transisyon metal borürlerin çoğu metalik iletken , NbB , YB<sub>6</sub> ve ZrB<sub>12</sub> süper iletkenidir.

Lantan hekzaborür ve diğer lantanit ve aktinit borürler ( YB<sub>6</sub>, ThB<sub>6</sub>, GdB<sub>6</sub> vb ) bilinen en iyi yüksek sıcaklık elektron yayıcılarıdır. Bu borürlerin çoğu renklidir, örneğin ZrB<sub>12</sub> pembe, GdB<sub>6</sub> mavi, LaB<sub>6</sub> mor ve ThB<sub>6</sub> parlak kırmızıdır.

### 1.8.7.2. Kimyasal Özellikleri

Borürler fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından karbürlere, nitrürlere , silisitlere ve fosfürlere benzerler. Grup 1, 2, 13 elementlerinin, lantanitlerin ve aktinitlerin borürleri su ile reaksiyona girerek metalik olmayan hidrürleri verirler, Grup 4-6 geçiş elementlerinin borürleri refrakter özellik gösterirler ve inerttirler. Borürler, özellikle oksitleyici olmayan aktiflerle reaksiyona girmezler. Oksitleyici şartlarda sertlik bor miktarının artması ile artar. Borürlerin reaktivliği 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
- Geçiş 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 , Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub> ve UB<sub>4</sub> gibi düşük borürlere HF asit etki eder fakat TiB<sub>2</sub> , VB<sub>2</sub> , Pt<sub>2</sub>B<sub>3</sub> , ThB<sub>6</sub> ve UB<sub>12</sub> gibi yüksek borürleri etkilemez.

Bütün borürler yükseltgen asit karışımlarında ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  ,  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  , vb) HF;  $\text{CaB}_6$ , TiB, MnB, MoB ile  $225\text{ }^\circ\text{C}$  'de HCl ;  $\text{MB}_6$  , CrB , MnB ve  $\text{MnB}_2$  ile kızıl derecede ,  $\text{ThB}_4$  ile oldukça yüksek sıcaklıkta reaksiyona girer. FeB 'nin  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ' 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 yükseltgenmeye dayanıklıdırlar. Yüksek sıcaklıklarda okside olurlar. Oksidasyon hızı borürün saflığına, parçacık büyüklüğüne, metal bileşenin özelliklerine koruyucu oksit ya da borat filminin oluşumuna bağlıdır. Reaksiyon sıcaklığı  $400\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$  arasındadır ve şu sıra verilebilir; ( $\text{CoB}$  ,  $\text{NiB}$ ) < ( $\text{FeB}$  ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  ,  $\text{WB}$ ), < ( $\text{MoB}$ ) < ( $\text{W}_2\text{B}$  ,  $\text{VB}_2$ ) < ( $\text{MB}_6$  ,  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$  ,  $\text{MoB}_2$ ) < ( $\text{TiB}_2$  ,  $\text{ZrB}_2$  ,  $\text{HfB}_2$ ) < ( $\text{CrB}$  ,  $\text{CrB}_2$ )

Borürlerin tüm tipleri azotla tepkimeye karşı dayanıklıdırlar. Toprak alkali borürler azot ve amonyağa  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ' e kadar dayanıklıdırlar. Bu koruyucu  $\text{Be}_3\text{N}_2$  tabakasının oluşmasıyla açıklanabilir. Cr, Fe ve W borürlerin nitrürleşmesi 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  $\text{Be}_2\text{C}$  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 bozulur. Bunun tek istisnası bor hidrürlerin oluşumudur.

### **1.8.8. Metal Borürlerin Kullanım Alanları**

Metal borürlerin endüstriyel kullanımı, çok yüksek sertlikleri, yüksek elektrik iletkenlikleri, buharlaşmaları ve kimyasal dayanıklılıkları gibi özellikleri nedeniyledir. Geçiş metal borürleri özellikle,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  ve  $\text{CrB}_2$  başlıca kullanım alanları

şunlardır; türbin kanalları, yanma hücresi kaplaması, roket memeleri, ablatif kalkanlar, magnetohidrodinamik güç üretiminde bazı parçalar. Erimiş 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[20]. 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 kullanımındır. %0,001' den az konsantrasyonlarda bor çeliğe sertleştirilebilme özelliği verir.

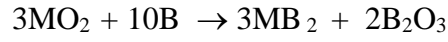
Diğer metallurjik uygulamalar (%5 tıtanla birlikte) alüminyum endüstrisinde "grain refining" ve yüksek iletkenlikli bakır üretiminde  $CaB_6$  veya bakır- bor alaşımlarının oksit giderici olarak kullanılmalarıdır. Özel mukavemeti yüksek, genişmesi düşük alaşımlar alüminyum içine %50'ye varan oranlarda  $TiB_2$  dağıtılmasıyla hazırlanmıştır. Lantanyumheksaborür, yüksek akım yoğunluklu elektron mikroskopu elektrotlarında, elektron ışını ocaklarında ve yüksek elektron yayını gerektiren diğer aletlerde uygundur.  $LaB_6$  elektrotlarının Tungsten katotlardan iki kat daha uzun ömürlü oldukları belirtilmiştir. 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 reaksiyonların da katalizör olarak kullanılırlar[20].

## 1.9. Metal Borürlerin üretim yöntemleri

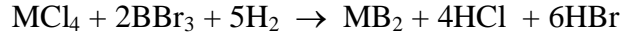
**1.9.1. Elementlerinden:** Metal ve bor'un katı hal reaksiyonu ya da metal hidrür ve bor'un yaklaşık 1000 °C deki reaksiyonudur.



**1.9.2. Metal oksitin bor ile indirgenmesiyle:** Metal oksitin bor tarafından indirgenmesi reaksiyonudur.



**1.9.3. Hidrojenle birlikte indirgeme ile:** Yaklaşık 1000–1300 °C de bor halojenür ve metal halojenürün hidrojen ile indirgenmesi reaksiyonudur.



**1.9.4. Bor halojenürlerin metalle indirgenmesi ile :** Bor halojenürlerin metal ya da metal oksit ve hidrojenle reaksiyonudur

**1.9.5. Metal oksitlerin bor karbür ile indirgenmesi ile:** Bu yöntemde metal oksit bor karpit tarafından indirgenir. Bu yöntemde bazen serbest karbon kullanılır.



**1.9.6. Bu yöntemde metal oksit ve bor oksit karışımı karbon, alüminyum yada Magnezyum tarafından indirgenir**

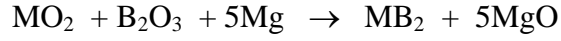
**1.9.6.1. Karbotermik yöntem:** Metal oksit ve bor oksit karışımı karbon tarafından indirgenir.



**1.9.6.2. Aluminotermik yöntem:** Metal oksit ve bor oksit karışımı alüminyum tarafından indirgenir.



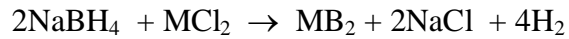
**1.9.6.3. Magnesiotermik yöntem:** Metal oksit ve bor oksit karışımı magnezyum tarafından indirgenir.



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.

**1.9.7. Erimiş tuzlardan elektrolitik kaplama ile :** Metal oksit veya bor oksit karışımının bir tuz eriğinde elektroliz edilmesi. Bu elektroliz hücresinde anot ve katot arasındaki sıcaklık yaklaşık 950–1100 °C dır[21].

**1.9.8. Alkali metal bor hidrürleri ile indirgeme:**





## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1. GdB<sub>6</sub>

Gadolonyum hekzaborür bileşiği GdB<sub>6</sub> şeklindedir. Gadolonyum hekzaborür hafif mor renkli toz kristal şeklindedir ve kokusuzdur. Suda çözünmez ve Erime noktası ise 2100 °C dir[22].

Gadolonyum ve Lantanyum; İlk Gadolinyuma ait veriler 1880 'lere dayanır. Bu yıllarda Jean Charles Galissard de Marignac, Gadolinite örnekleri içinde Gd'un spektral çizgilerini gözlemlemiştir. 1886 yılında Paul Emile Lecoq de Boisbaudran, Mosander's yttria dan Gadolonyum oksiti ayırmıştır. Saf element ise yakın zaman da izole edilebilmiştir. Serbest formdaki Gd biyolojik dokular için zehirlidir. Serbest Gd<sup>3+</sup> iyonları içeren bileşikler genellikle çözülebilir ve genellikle karbonat tuzları ve fosfat bileşikleri şeklindedir. Bazen dokularda geniş çapta birikir. Bu problemin farkında olan araştırmacılar; su ile hızlı değişim yapan, çinko transmetallion'na organometalik bileşiklerle bir çeşit kimyasal reaksiyon) karşı çok iyi bir kararlılığı olan yeni Gd komplekslerinin sentezi yönünde çalışmaktadırlar[23].

Nadir-toprak metal borürleri, ısıya dayanıklılığı, manyetik ve elektriksel özellikleri nedeniyle teknolojinin ilgisini çeken özel malzemelerdir. Bu metal borürler genellikle metalik iletkenliklere sahiptir. Bazı metal borürlerin iletkenliği ana (kurucu) metalin iletkenliğinden daha yüksektir ve çoğu yüksek derecede termoiyonik malzemelerdir. Nadir-toprak metalleri, birçok geçiş metalinin aksine metalce zengin formuna oranla borca zengin formuna daha eğilimlidirler. Metal borürlerde gözlenen yüksek kararlılık, sertlik ve yüksek erime noktasına boron polihedrada ki çok merkezli güçlü kovalent bağların katkıda bulunduğuna inanılır. Gadolinyum borür mükemmel manyetik bir metaldir ve ikili metal borürler arasında en güçlü mıknatıs özelliğine sahip olmandır[24].

GdB<sub>6</sub>'nın kullanım alanları G.V.Samsonov tarafından ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu bileşiğin varsayılan karakteristik termoemisyonu LaB<sub>6</sub> ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Yakın geçmişte 7 °K civarlarında tek kristal örneklerinin anormal spesifik elektriksel dirençleri saptanmıştır. GdB<sub>6</sub> elektronlarının çalışma işlemleri çoklu faz polikristalin örnekleri içinde ve 2.04 eV (  $A= 0.84 \text{ A.cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ ) da incelenmiştir[25].

2- 30 °K sıcaklıklarında GdB<sub>6</sub> 'nın elektriksel direnç ve termoelektrik güç (TEP) ölçümleri yapılmıştır. Bu bileşik Nèel sıcaklığında (  $T_N$  ) yani yaklaşık 15.1 °K de antiferromanyetiktir. Nadir-toprak hekzaborürleri çeşitli manyetik özellikler sergilerler. Gd<sup>3+</sup> 'nın etkin manyetik momenti 8.01  $\mu_B$  olarak bulunmuştur. Birçok araştırmacı tarafından GdB<sub>6</sub> 'nın fiziksel özelliklerini verilmiştir[26].

Nadir-toprak borürlerinden yapılan materyallerin kullanımı sanayide giderek artmaktadır. Gadolinyum hekzaborürler etkili termoiyonik katotlar olarak kullanılabilirler. Samsonov ve Paderno nadir-toprak borürlerinin özellikle de GdB<sub>6</sub> 'nın nükleer mühendislikte termik nötron absorplayıcı olarak kullanımının üzerine tartışmaktadırlar. GdB<sub>6</sub> yüksek sıcaklıklarda GdB<sub>4</sub> ve GdB<sub>2</sub> den daha karardır. Ürünler metal ve bor içerdikleri için, Spektral ve X-ışınları analizine tabi tutuldular[27].

Tablo 2.1 de Gd-B faz diyagramı değerlendirilmiştir, ve büyük ölçüde [72spe, 76 Bla,76Spe,77Spe] sonuçlarına dayandırılmıştır, özellikle de [79Bla]. Değerlendirilen diyagram sıvıyı kapsar L ; 2 elementel Gadolinyum polimorf (  $\alpha$  Gd), bir elementel (  $\beta$  Gd) ve beş kararlı borür bileşiğini kapsar. GdB<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, GdB<sub>4</sub>, GdB<sub>6</sub>, ve GdB<sub>66</sub>. GdB<sub>2</sub> İlk kez [76 Bla] tarafından tanımlanmıştır. O sadece 1280 °C üzerinde karardır.Gd<sub>2</sub>B<sub>5</sub> ve sıvı o sıcaklığın aşağısında ayrıştırılır. Gd<sub>2</sub>B<sub>5</sub> aynı zamanda ilk kez [76 Bla] ve [ 79 Bla] tarafından tanımlanmıştır[28].

**Tablo 2.1:** Gd-B faz diyagramındaki özel noktalar

Reaksiyon	Kompozisyon			Sıcaklık	Reaksiyon	Referans
	At. % B			°C	çeşiti	
$L \leftrightarrow \beta Gd$		0		1313	Melting	[Massalski2]
$L+(\beta Gd) \leftrightarrow (\alpha Gd)$	3.8	-0	-0	1235	Peritectic	[Massalski2]
$L \leftrightarrow (\alpha Gd)+Gd_2B_5$	8.0	-0	71.4	1180	Eutectic	[76Bla]
$GdB_2 \leftrightarrow L+Gd_2B_5$	66,7	10	71.4	1280	Metatectic	[76Bla]
$L \leftrightarrow GdB_2$		66.7		2050	Congruent	[76Bla]
$L \leftrightarrow GdB_2+Gd_2B_5$	69.0	66.7	71.4	1950	Eutectic	[76Bla]
$L+GdB_4 \leftrightarrow Gd_2B_5$	70.0	80	71.4	2100	Peritectic	[76Spe]
$L \leftrightarrow GdB_4$		80		2650	Congruent	[76Bla,79Bla]
$L+GdB_4 \leftrightarrow (GdB_6)$	89.0	80	85.7	2510	Peritectic	[68 mor]
$L \leftrightarrow (GdB_6)+GdB_{66}$	96.0	89.6	98.5	2005	Eutectic	[79Bla]
$L \leftrightarrow GdB_{66}$		98.5		2190	Congruent	[79Bla]
$L \leftrightarrow GdB_{66}+\beta B$	99.0	98.5	100	2030	Eutectic	[79Bla]
$L \leftrightarrow \beta B$		100		2092	Melting	[Massalski2]

**Tablo 2.2:** Gd-B kristal yapı verileri

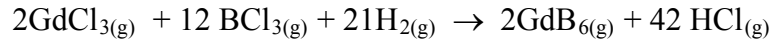
Phase	Kompozisyon	Pearson	Space	Yapısal	prototip	Referans
	At. % B	symbol	group	tanımlaması		
( $\alpha Gd$ )	0	hp2		A3	Mg	[Massalski2]
( $\beta Gd$ )	0	cl2		A2	W	[Massalski2]
$GdB_2$	66.7	hP3		C32	$AlB_2$	[76Bla]
$GdB_4$	80	tP20		$D1_e$	$ThB_4$	[56Pos,58Nes]
$GdB_6$	85.7 – 89.6	cP7		$D2_1$	$CaB_6$	[32All]
$GdB_{66}$	98.5	cF1880		....	$ThB_{66}$	[72Spe,72Sch]
( $\beta B$ )	100	hR8		....	$\beta B$	[Massalski2]

Galina A. Bukatova, et al. (2005),  $GdB_6$  nanotüplerinin elektrosentez yöntemi üzerine çalışmışlardır[29]. Bu çalışma;  $GdB_6$  nanotüplerinin sentezlenmesi açısından dünyada yapılan ilk bilimsel uygulamadır. Klorit ve Florit eriği içerisinde  $GdB_6$ 'yı elektrokimyasal sentez yöntemi ile aydınlatmak mümkündür. Erişik sistem

NaCl –KCl (1:1), NaF (10 wt %) –GdF<sub>3</sub> (0.5-2.5 wt %) , KBF<sub>4</sub> (0.5-3.0 wt %) 973-1023 °K sıcaklıklarında incelenmiştir. Bu çalışmada yüksek sıcaklığın gadolinyum borür'ün elektrokimyasal sentezinde uygulanabilirliği araştırılmıştır[29].

S.E.Luca, et al. (2004), GdB<sub>6</sub> ve TbB<sub>6</sub>'nın ilk nötron kırınımı çalışmasını yapmışlardır[30]. Bu çalışmada GdB<sub>6</sub> ve TbB<sub>6</sub>'nın sırasıyla 15 ve 20 °K de antiferromanyetik olduğu belirlenmiştir. Bundan başka GdB<sub>6</sub> T\* = 8 °K de kendiliğinden ikinci bir manyetik geçiş sunar. Nadir toprak hekzaborür kristalleri kübik CaB<sub>6</sub> yapısındadır. Bu basit yapıya rağmen bu Low-Carrier-density bileşiklerin şaşırtıcı elektronik ve manyetik özellikleri büyük ilgi çeker. Onların arasında S-state iyonu için GdB<sub>6</sub> çok ender özellikler sunar. Bu çalışmada GdB<sub>6</sub> ve TbB<sub>6</sub>'nın manyetik yayılım vektörlerini tanımlamak amacıyla sunulmuştur[30].

Han Zhang, et al. (2005), GdB<sub>6</sub> tek kristal nanotellerinin sentezi ve onların elektron yayılımlarının ölçümü üzerine çalışmalar yapmışlardır[31]. Yapılan sentez aşağıdaki tepkimeye göredir;



Tepkime CVD yöntemine benzer şekilde yürütülmüştür. Tepkime sonrasında nanotelleri incelemek için taramalı elektron mikroskobu donanımlı bir X-ışınları spektrometresi kullanılmıştır. Nanoteller yaklaşık 50 nm genişliğinde ve genişliğinden birkaç mikron daha uzunluğu sahip olan bir dikdörtgen kesite sahiptir. Sonuç olarak bu çalışmada üretilen GdB<sub>6</sub> nanotellerinin morfolojisini iyi tanımlayan bir CVD projesi geliştirilmiştir[31].

GdB<sub>6</sub> bileşiğinin fiziksel özellikleri hakkında birçok araştırmacı çalışma yapmıştır[32]. Örneğin; Coles and Giffiths 1961, Coles ve arkadaşları 1962, Fisk ve arkadaşları 1971, Glausinger 1976 et al. bunların dışında Hiroshi Nozaki et al. (1979), tek kristalli GdB<sub>6</sub>'nın düşük sıcaklıklardaki manyetik davranışları ve değişen yapısı üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada 15.4 °K de GdB<sub>6</sub> tek

kristallerinin manyetik özellikleri, manyetik dönme kuvveti ve duyarlılığı ölçülüp incelenmiştir.  $GdB_6$ 'nın oda sıcaklığında kübik olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda tetragonal yapıda olduğu belirlenmiştir.  $GdB_6$  diğer hekzaborürler ile benzer yapıdadır. Örneğin,  $GdB_6$  elektronik yapı olarak  $LaB_6$  ile benzerdir.  $GdB_6$ 'da ki her bir Gd iyonunun 4f orbitali yarı doludur[32].

## 2.2. CrB:

Cr-borürler tamamıyla metalik karaktere sahiptirler. Özellikle çok iyi elektriksel iletkenlikleri vardır. Ayrıca yüksek sertlik değeri ve ergime noktası gösterirler. Cr-borürler hemen hemen tungsten karbür kadar serttirler. Elmas yerine kullanılabilirler. E.N 2700 °C civarında ölçülmüştür. Birçok kimyasal reaktife karşı dayanıklıdırlar. Ancak erimiş  $Na_2O_2$  veya nitrat, karbonat karışımlarında çözülebilirler. Karbona karşı yüksek sıcaklıklarda bile dayanıklıdırlar. İlk olarak bir Cr-B karışımının elektrik arkı ocağında kızdırılmasıyla Moissan tarafından kristal yapıda bir Cr-borür elde edilmiştir[20]. 10 g krom, 2.1 g B, 6 dk. Elektrik fırınında ergitilmiş gri kristal yapıda ve kesilme yüzeylerinde metalik parlaklık gösteren ağırlıkça % 82 Cr içeren bir ürün elde edilmiştir ki bu da CrB'ye denk gelmektedir. Çeşitli oranlarda hazırlanan Cr-B karışımları yüksek frekans indüksiyon fırınında vakumda 1600 °C de sinterleştirildiğinde CrB,  $Cr_3B_2$ ,  $Cr_3B_4$  ve  $CrB_2$  fazları elde edilmiştir. Mg ve  $MgF_2$  ilave edilmiş  $Cr_2O_3$ - $B_2O_3$  karışımları 1000 °C de elektroliz edilmesiyle  $Cr_3B_2$  elde edilmiştir[20].

CrB bileşiği %17.22 (kütlece) B içerir. Bileşenlerinden termik indirgeme ile alüminatermik yolla ve eriyik elektrolizi ile elde edilir. Rombik kristal yapıdadır. İğne şeklinde kristaller oluştur. Kristaller rombik bipiramidal simetri gösterir. Kendine özgü kristal tipi vardır. Yoğunluk  $6.05 \text{ g/cm}^3$  olarak ölçülmüş,  $6.11 \text{ g/cm}^3$  olarak da kristal verilerinden hesaplanmıştır. Sertlik mohs olarak yaklaşık 8 olarak verilmiştir. Erime noktası  $1550 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $2000 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak verilmiştir. Zayıf ferromanyetikdir. Spesifik elektrik direnci yaklaşık  $64 \text{ } \mu\text{ohm.cm}$  dir[20].

CrB Kimyasal reaktiflere karşı  $Cr_3B_2$  gibi davranır ancak biraz daha kolay etkilenir. Havadan etkilenmez.  $O_2$  akımında ısıtılmasında pratik olarak değişmez ancak hafif renk değişimi gösterir. CrB 'ün asitlere karşı davranışlarında ki bilgiler genelde birbirinden ayrılır bu da muhtemelen çeşitli araştırmacılar tarafından elde edilen örneklerin içindeki safsızlıkların farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Tucker'e göre CrB sıcak asitlerden biraz etkilenir.  $H_2F_2$ ,  $HCl$  ve  $H_2SO_4$  çözeltilerinden yavaş etkilenir[20]. Andreux'a göre CrB diğer Cr- borürlerde olduğu gibi  $HCl$  ve  $H_2SO_4$  ile hafifçe parçalanır. Wedeking'e göre CrB,  $H_2F_2$  çözeltilisinde çözülmez,  $HCl$  ve  $H_2SO_4$  den çok az etkilenir ve konsantre  $H_2SO_4$  de ısıtıldığında  $SO_2$  çıkışı ile birlikte indirgenir.  $HNO_3$  den etkilenmez. Konsantre  $HNO_3$  den pratik olarak, seyreltik  $HNO_3$  den hiç etkilenmez.  $HNO_3$  ve altın suyu yavaş etkiler.  $H_2F_2$ ,  $HNO_3$  karışımları CrB'ü hiç çözmez. Perklorik asitten yavaş etkilenir. Perklorik asit CrB'ü çözen yegâne asittir. Alkali çözeltilerden hiç etkilenmez. Ergimiş  $Na_2O_2$  ve nitrat-karbonat karışımları tamamen çözer. CrB ergimiş  $Na_2O_2$  de gümüş kapsül içinde çözülebilir ki bu esnada alev görünümünde Cr(VI) borat oluşur. CrB ergimiş alkali reaktantlarla hafifçe parçalanır. Wedeking'e göre CrB,  $KOH$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaNO_3$  ve  $KClO_3$ 'tan ergimiş durum da biraz etkilenir. Ergimiş kükürt CrB ile reaksiyona girerek tamamen bor sülfür ve krom sülfürlere dönüşür[20].

Krom borür sisteminde CrB,  $Cr_2B$ ,  $Cr_5B_3$ ,  $Cr_3B_4$ ,  $Cr_2B_3$ ,  $Cr_2B_2$  ve  $CrB_4$  sentezlenmiştir. Krom borürler şu yöntemlerle sentezlenebilir.

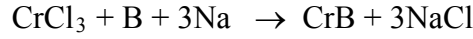
- a) Elementel Bor ve Krom tozlarının reaksiyonu ile
- b)  $Cr_2O_3$  'ün borotermik yöntem ile indirgenmesi ile
- c)  $Cr_2O_3$  'ün borkarbit ile indirgenmesi ile
- d)  $B_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  'ün metalotermik indirgenmesi ile

Literatürde birkaç alternatif yöntem daha belirtilmiştir. Örneğin; Ma ve arkadaşları CrB nanorodları  $650\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta eriyik susuz  $AlCl_3$  tuzunun bulunduğu bir otoklav içerisinde indirgeme-Boronasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir[34]. Qin vd.  $600\text{ }^\circ\text{C}$  de katı-katı reaksiyon yöntemi ile  $CrCl_3$ ,  $MgB_2$  ve reaktif olarak Mg kullanarak nanokristal CrB elde etmişlerdir[36]. Kuznetsov vd.  $CrCl_3$ 'ün alkali metal borhidürleri tarafından indirgenmesi ile krom borür'ü termal olarak elde

etmişlerdir. Bu çalışmada CrB<sub>2</sub>'nin sentezi üzerine araştırma yapılmıştır. Bu yöntemde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün bor karbürü indirgemesiyle CrB<sub>2</sub> elde etmiştir. Reaksiyon aşağıda ki gibidir[33].



Jianhua Ma et al. (2003), CrB'yi eriyik tuzun bulunduğu bir otoklav içerisinde 650 °C de kendi gerçekleştirdikleri bir metotla sentezlemişlerdir[34]. Yapılan sentez aşağıdaki tepkimeye göre gerçekleşir.



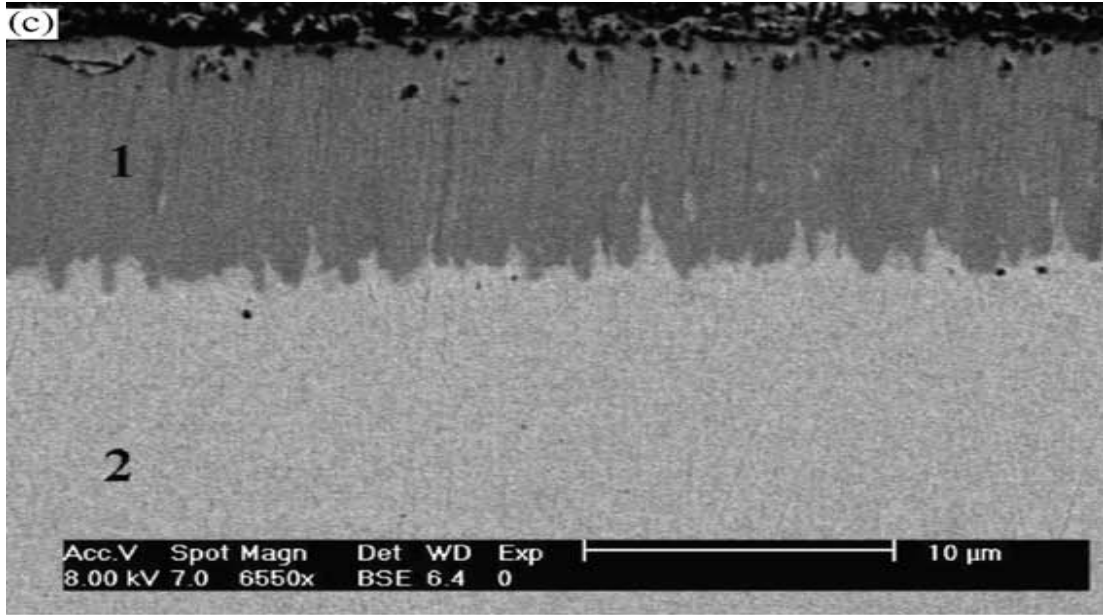
Elde edilen ürün, elektron mikroskobu tarafından analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda numunenin 10 – 30 nm çapı ve maksimum 1.5 µm uzunluğunda tek kristalli nanorodlardan oluştuğu tespit edilmiştir. X-ışınları cihazında yapılan analizler sonucunda ise numunenin ortorombik CrB olduğu belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları ürünün 630 °C altında çok iyi anti- oksidan özelliğe sahip olduğunu göstermiştir.

CrB, yüksek erime noktası, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek sertlik ve kuvvet gibi özelliklerinden dolayı bugünlerde büyük teknolojik öneme sahiptir. Bu sebeple yapı malzemelerinde de uygulama alanı bulmaktadır. CrB'nin yaklaşık 900 °C de sentezlendiği bilinmektedir[34].

Metin Usta et al. (2006), 940 °C sıcakta, 2,4 ve 8 saat'lik işlem sürelerinde saf Nb,W ve Cr elementlerini borürleri haline getirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada saf Nb, saf W, ve saf Cr yüzeyinde oluşan borür tabakalarının bazı mekaniksel özelliklerini incelemişlerdir. Borürlerine çevrilen bu metaller, diğer bir ifadeyle yüzeyinde borür tabakaları oluşan bu metaller XRD, SEM ve Microsertlik ile test edilmiştir. X-ışınları çalışması NbB<sub>2</sub>, WB, CrB 'nin varlığını göstermiştir. Ardından Nb,W ve Cr yüzeyinde oluşan borür katmanlarının sertlik dereceleri ölçülmüştür. Ölçülen sertlik dereceleri sırasıyla 2500 HV, 2500 HV ve 1700 HV iken saf Nb, W

ve Cr sertlik dereceleri ise sırasıyla 110 HV, 445 HV ve 115 HV dir. Daha sonra tabaka ( borür) kalınlığı ölçümleri yapılmıştır. Tabaka kalınlıkları ise şöyledir; NbB<sub>2</sub> tabaka kalınlığı 8µm den 22µm'e , WB tabaka kalınlığı 10µm den 42µm' e , CrB tabaka kalınlığı 4µm den 12µm'e ulaşmıştır. Yapılan bu ölçüm işlemlerinden sonra WB 'ün tabaka kalınlığının diğer iki borür tabakasından daha kalın olduğu görülmüştür. Saf Nb, W, Cr borürlerinin tanımlamaları Literatürde bulunmasına rağmen bu çalışma saf refrakter elementlerin yararlı olacağını anlaşılmasını sağlamıştır.

SEM incelemeleri, Nb, Wb ve Cr'un neredeyse pürüzsüz ve sıkı biçimli borür kaplamasını ortaya koymuştur. 8 saat'lik çalışmada elde edilen ürünlerin SEM görüntüsü aşağıda ki gibidir[35].



**Şekil 2.1;** CrB' nin SEM görüntüsü

1. Bölge CrB görüntüsü
2. Bölge borondan etkilenmemiş olan temel materyalin olduğu bölgedir.

Li Qin et al. (2006), 600 °C de kendi geliştirdikleri yeni bir yöntem ile CrB nanokristallerini başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Sentez bir otoklav içerisinde ve aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.





Bu sentez bir otoklav içerisine  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MgB}_2$  ve  $\text{Mg}$  konularak gerçekleştirilmiştir. X-Işınları kırınım cihazı ile  $\text{CrB}$  örneğinin ortorombik yapıda olduğu belirlenmiştir. Çekilen TEM görüntüleri ise ince tüy şeklindeki tipik  $\text{CrB}$  kristallerinin yaklaşık 50–100 nm uzunluğa ve 10 nm den daha küçük çap a sahip olduğunu göstermiştir.

Termogravimetrik analiz sonucunda  $\text{CrB}$  nanokristallerinin oksitlenme direncinin,  $\text{CrB}$ 'nin kütlesinden (Bulk ) çok daha düşük olduğu görülmüştür. Geleneksel olarak metal borürler çeşitli yüksek sıcaklık reaksiyonları ile hazırlanırlar. Örneğin; yüksek sıcaklıklarda metal elementlerin bor ile doğrudan birleşmesi, eriyik tuz banyolarında elektroliz işlemi ya da çeşitli termik indirgeme prosesleri gibi. Son zamanlarda düşük sıcaklıklardaki, metal borür sentez reaksiyon prosedürlerini basitleştirmek için çeşitli çalışmalar vardır. Örneğin, Y.Gu ve arkadaşları  $\text{TiB}_2$ ' nin nanokristallerini 400 °C de titanyum tetraklorür'ün metalik sodyum ve amorf bor ile termal benzen reaksiyonunda hazırlamıştır.

Geçiş metallerinin borürleri; yüksek erime noktaları, göze çarpan sertlikleri, düşükyoğunlukları, yüksek kimyasal kararlılıkları, iyi aşınma dirençleri ve bunun gibi birçok çekici özelliklerinden dolayı geniş uygulama alanı bulurlar. Örneğin; yüksek sıcaklık malzemeleri, yüzey koruma malzemeleri olarak kullanımı gibi[36].

### 2.3. $\text{LaB}_6$ - $\text{LaB}_4$ :

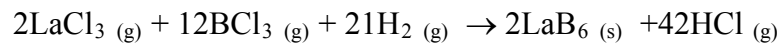
Nadir-toprak hekzaborür ve dekaborürleri sahip oldukları olağanüstü manyetik, elektronik ve yapısal özelliklerinden dolayı bilimsel ve teknolojik yönden büyük ilgi çekmektedir. Hekzaborürlerin ısıya dayanıklı malzemeler oldukları düşünülür. Ancak  $\text{MB}_6$ 'nın elastik özellikleri hakkındaki veriler oldukça azdır.  $\text{MB}_6$  ve  $\text{MB}_{12}$  bileşiklerinin yapısındaki bağların iyonik, metalik ve kovalent bağın bir karışımı olduğu düşünülür[37].  $\text{LaB}_6$  merkezinde La atomu, köşelerinde oktahedral bor küpleri bulunan basit bir kübik yapıya sahiptir [38]. Lantanyum hekzaborür bileşiği

LaB<sub>6</sub> şeklinde formülüne edilir. Lantanyum heksaborür hafif mor renkli toz kristal şeklindedir ve kokusuzdur. Suda ve HCl de çözünmez. Erime noktası 2210 °C dir[22].

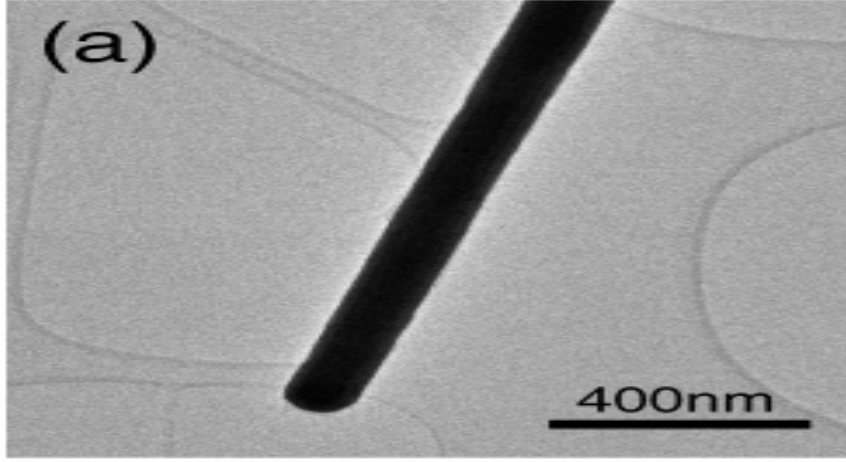
Nadir toprak elementlerinin heksaborürleri, teknolojik öneme sahip maddelerdir. Bu malzemelerin önemi göz önüne alındığında birçok araştırmacının heksaborürlerin üretimi için farklı metotlar geliştirdiği görülebilir. Örneğin; son zamanlarda Zhang et al. Tek kristalli LaB<sub>6</sub>, GdB<sub>6</sub> ve CeB<sub>6</sub> nanotellerini CVD metodunu kullanarak 1150 °C de sentezlemeyi başarmışlardır[40]. Bir başka çalışmada Xu et al. Benzer metotlar izleyerek LaB<sub>6</sub> nanotel ve nanotüplerini sentezlemişlerdir[42]. Kamaluden et al ise LaB<sub>6</sub> kristallerini eriyik tuz elektrokimyasal depolama metodu ile elde etmişlerdir[45]. Yapılan çalışmalar bunlarla sınırlı kalmayıp daha farklı sentez yöntemleri de geliştirilmiştir. Bunlardan biride Ramakrishnan et al. Yaptığı çalışmadır[39].

Ramakrishnan Kalai Selvan et al. (2007), nano boyutlardaki nadir toprak elementlerinin düşük sıcaklıktaki tek basamaklı sentezi için kolay hazırlanabilir bir metot geliştirmiştir[39]. Bu çalışma da başlangıç maddeleri olarak nadir toprak asetatları ve NaBH<sub>4</sub> kullanılmıştır. Reaksiyon 900 °C sıcaklıkta ve 3 saat de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrasında elde edilen toz ürün seyreltik HCl ve destile su ile yıkanmıştır. Ardından etanol ile yıkanıp vakum altında kurutulmuştur. Reaksiyon sonrası da elde edilen ürünlerin yapı analizi için XRD, XPS Morfolojik özelliklerin analizi için ise TEM, HRTEM ve FESEM cihazları kullanılmıştır[39].

Han Zhang et al. (2004), Morfolojisi iyi tanımlanmış LaB<sub>6</sub> nanotellerini başarılı bir şekilde üreten bir CVD metodu geliştirmiştir[40]. Bu sentez aşağıdaki kimyasal reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Bu reaksiyon 1 atm'lik (H<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gaz karışımı) basınç altında ve 1150 °C de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanotellerin çapları 100 nm den küçüktür. Uzunlukları ise birkaç on mikrometre civarındadır[40].

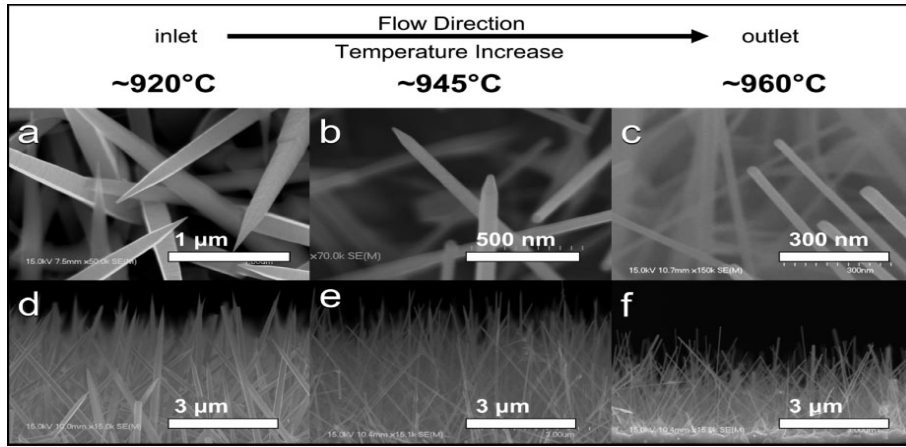


Şekil 2.2: LaB<sub>6</sub> nanotel TEM fotoğrafı

Joseph Reese Brewer et al. (2007), tek kristalli LaB<sub>6</sub> nanotellerini ve piramit biçiminde uç yükseklikleri olan Nanobeliksleri CVD yöntemiyle sentezlemişlerdir[41]. Bu sentez aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir.



Bu sentez 1000 °C sıcaklıkta 160 mtorr basınçta ve 13 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Bu sentez Nanobelisk biçimindeki LaB<sub>6</sub> nano yapılarının yüksek yoğunluk büyümesi ile yapılan ilk sentezdir. Bu sentez sonucunda elde edilen ürünlerin analizlerinde SEM, TEM, X-RAY ve STEM cihazları kullanılmıştır[41].

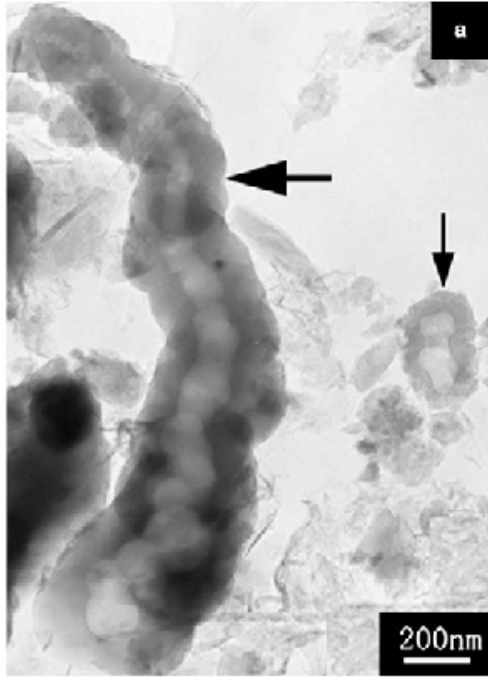


Şekil 2.3: LaB<sub>6</sub> nanobelisklerin ve nanotellerin SEM görüntüleri

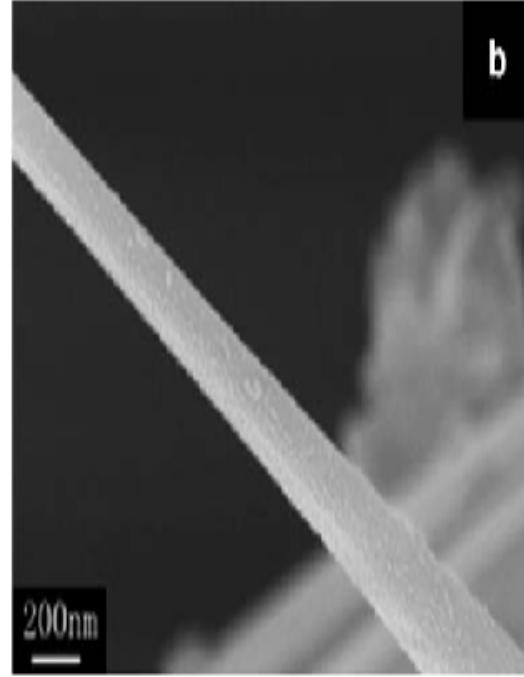
Junqi Xu et al. (2006), Self-Catalyst metodunu kullanarak LaB<sub>6</sub> nanotel ve nanotüpleri başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir[42]. Bu yöntemde LaB<sub>6</sub> nanotüp ve nanotellerin büyümesi Self-Catalyst metodu ile herhangi bir katalizör kullanılmadan doğrudan substratlar üzerinden Gerçekleştirilmiştir. Bu sentez aşağıdaki kimyasal reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Elde edilen nanoteller 20-200 nm çapında ve birkaç mikrometre uzunluğundadır. Elde edilen nanotüpler ise 200–400 nm çapında ve yaklaşık 1 mikrometre uzunluğundadır. Bu deneydeki nanotüpler ilk kez gözlemlenmiştir[42].



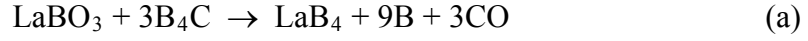
**Şekil 2.4:** LaB<sub>6</sub> Nanotüplerinin TEM görüntüsü



**Şekil 2.5:** LaB<sub>6</sub> Nanotelinin SEM görüntüsü

Toprak metal borürlerin hazırlamasında birçok yöntem uygulanır. Örneğin; Eriyik tuz elektrolizi, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç yöntemi, çözelti metodu ve Karbonotermik yöntem gibi.

Wu Wenyuan et al. (2006), Karbonotermik yöntemi kullanarak LaB<sub>4</sub> ve LaB<sub>6</sub> sentezlemişlerdir[43]. Bu sentez aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir.

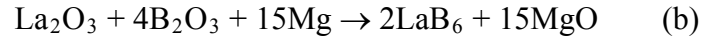
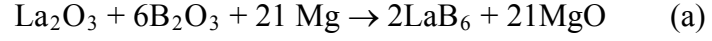


Bu sentez 1450–1500 ° C sıcaklıkta ve 4 saat' de gerçekleştirilmiştir. Karbonotermik yöntem nadir-toprak borürlerinin üretimini kolaylaştıran bir metot'dur. LaB<sub>6</sub>'nın bu yöntemle hazırlanması bu yöntemin kullanılabilirliğini kanıtlamaktadır[43].

J.a.deacon ve S.e.r.hiscocks (1971). Yapılan çalışmada LaB<sub>4</sub> tek kristallerinin özelliklerini incelemiş ve kristallerin büyümesi için yeni bir metot geliştirmişlerdir[44]. Yapılan bu çalışmada LaB<sub>4</sub> kristallerinin kafes parametreleri, yaklaşık termal genleşme katsayısı X-ışınları teknikleri ile tespit edilmiştir. Yapılan incelemelerde LaB<sub>4</sub>'ün elektron yayıcı özelliğinin LaB<sub>6</sub> 'ya çok benzer olduğu görülmüştür. Kristal boyutunu büyütme çalışmasında ise Lantanyum eriği içerisine konulan LaB<sub>4</sub> yüksek sıcaklık fırınında 1700 °C kadar ısıtılmış ve kontrollü olarak 1250 °C düşürülmüştür. Daha sonra yapılan işlemler sonucun da elde edilen kristaller, X-ışınları cihazları tarafından analiz edilmiş ve LaB<sub>4</sub> tek kristalleri olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen kristallerin çoğunluğu 5–8 mm boyutunda bulunmuştur[44].

M. Kamaludeen et al. (1998),Yaptıkları çalışmada 2500 °C erime noktası olan mor renkli kübik LaB<sub>6</sub> kristallerini eriyik tuz elektrolizi yöntemi ile 850 °C gibi düşük bir sıcaklıkta sentezlemişlerdir[45]. Kübik LaB<sub>6</sub> kristallerinin sentezi N<sub>2</sub> gazı atmosferi altında ve içerisinde yüksek yoğunluklu grafit kabın bulunduğu bir elektrolitik hücre de gerçekleştirilmiştir. LaB<sub>6</sub> kristallerinin, kontrollü elektrodepolama prosesin de büyüdüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen kristallerin kimyasal analizleri, XRD çalışmaları ve diğer fiziksel ölçümleri yapılmıştır[45].

Yapılan çalışmada LaB<sub>4</sub> ve LaB<sub>6</sub> nanotellerini magnesyotermik indirgeme yöntemini kullanarak açık havada iyi verimle, çok daha hızlı ve düşük maliyet’de sentezlemişlerdir[46]. Bu sentez 700 °C de ve 2 saat’lik bir sürede gerçekleştirilmiştir. Bu sentezin temel aldığı kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Bu sentez sonucunda elde edilen numunelerin morfolojilerinin ve yapılarının karakterizasyonu için, X-ışınları kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Çalışma sonucunda LaB<sub>4</sub> ve LaB<sub>6</sub> karışımı için iki tip nano ölçekte tel varlığı ispat edilmiştir[46].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar

**Kül Fırını:** Isıl işlem gerektiren bütün reaksiyonlar da Nüve MF 120 cihazı kullanılmıştır.

**Santrifüj Cihazı:** Tüm santrifüj işlemlerinde Nüve NF 800 cihazı kullanılmıştır.

**Manyetik Karıştırıcı:** Bütün liç işlemlerinde Elektro-Mag M221 cihazından yararlanılmıştır.

**Etüv:** Reaksiyon sonun da yapılan kurutma işlemleri Nüve FN 500 cihazı yardımıyla ve ortalama 100 °C de yapılmıştır.

**IR Cihazı:** LaB<sub>4</sub> ve LaB<sub>6</sub>'ya ait IR spektrumu için Jasco FT/IR-460 plus cihazından yararlanılmıştır

**Taramalı Elektron Mikroskobu ( SEM):** LaB<sub>4</sub>-LaB<sub>6</sub> ve GdB<sub>6</sub> örneklerinin SEM ölçümleri Leo 440 model taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

CrB örneğinin SEM ölçümleri Zeizz-evo 50 model taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

**X-Ray Diffraction (XRD):** LaB<sub>4</sub>-LaB<sub>6</sub> ve GdB<sub>6</sub> örneklerinin XRD Ölçümleri Bruker AXS D8 model X-Ray Diffraction cihazı ile yapılmıştır.

CrB örneğinin XRD ölçümleri X-rigaku utima 3 model X-Ray Diffraction cihazı ile yapılmıştır.

### 3.2. Kimyasal Malzemeler

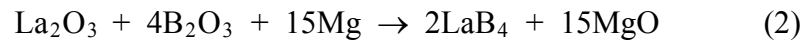
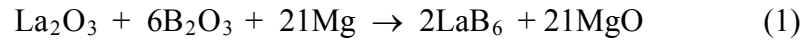
**Tablo 3.1 :** Kullanılan kimyasal madde listesi

Kimyasal madde	Formülü	Markası	
Krom( III) klorür hekza hidrat	CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Riedel, (saflık)	> 96 %
Lantanyum oksit	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich, (saflık)	> 99 %
Gadolinyum oksit	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fluka, (saflık)	> 99,9 %
Bor oksit	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich, (saflık)	> 99 %
Magnezyum	Mg	Merck, (saflık)	> 98,5 %
Tetrahidrofuran	THF	Carlo Erba, (saflık)	> 99,5 %
Metil alkol	CH <sub>3</sub> OH	Merck, (saflık)	> 99,9 %
Hidroklorik asit	HCl	Carlo Erba, (saflık)	> 37 %

### 3.3 Yöntem:

#### 3.3.1. LaB<sub>4</sub>-LaB<sub>6</sub>:

LaB<sub>4</sub>- LaB<sub>6</sub> sentezi için magnesiotermik indirgeme yöntemi kullanılmıştır. LaB<sub>4</sub> ve LaB<sub>6</sub> kristallerinin oluştuğu reaksiyon şematik olarak aşağıda verilmiştir.



0.33 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 mmol), 0.42 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6 mmol) ve 0.6 g Mg (25 mmol ) bir havan içerisine alınarak karıştırılmıştır. Ardından bir porselen kroze içerisinde kül fırınına konulmuş ve fırın 700 °C'ye ayarlanmıştır.



İdeal reaksiyon sıcaklığının bulunması için bir dizi reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon açık hava atmosferinde ve 2 saatlik bir sürede 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 ile 1 gün boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Ardından derişik Hidroklorik asit dekante edilmiş ve numune bu kez de manyetik karıştırıcıda 1 M' lık Hidroklorik asit ile 1 gün boyunca liç edilmiştir. Liç işlemi sonrasında numune süzölmüş ve saf su ile 3 kez yıkanmıştır. Etüvde 100 °C üzerinde ısıl işleme 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.

### 3.3.2. GdB<sub>6</sub>:

GdB<sub>6</sub> sentezi için magnesiotermik indirgeme yöntemi kullanılmıştır. GdB<sub>6</sub> kristallerinin oluştuğu reaksiyon şematik olarak aşağıda verilmiştir.



0.30 g Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( 1 mmol ), 0.42 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( 6 mmol ) ve 0.6 g Mg (25 mmol ) bir havan içerisine alınarak karıştırılmıştır. Ardından bir porselen kroze içerisinde kül fırınına konulmuş ve fırın 800 °C'ye ayarlanmıştır. İdeal reaksiyon sıcaklığının bulunması için bir dizi reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon açık hava atmosferinde ve 2 saatlik bir sürede 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 ile 1 gün boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Ardından derişik Hidroklorik asit dekante edilmiş ve numune bu kez de manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 M' lık Hidroklorik asit içerisinde 1 gün boyunca liç edilmiştir. Liç

işlemi sonrasında da numune süzölmüş ve saf su ile 3 kez yıkanmıştır. Etüvde 100 °C üzerinde ısıtılma tabi tutularak kurutulmuştur.

### 3.3.3. CrB sentezi:

CrB, çözelti ortamında Cr<sup>+3</sup> iyonlarının NaBH<sub>4</sub> ile indirgenmesi yöntemi ile sentezlenmiştir. Reaksiyon susuz ortam da metanol ve tetrahidrofuran çözücöleri içerisinde -15 °C ile -20 °C aralığında sentezlenmiştir. CrB kristallerinin oluştuğu reaksiyon şematik olarak aşağıda verilmiştir.

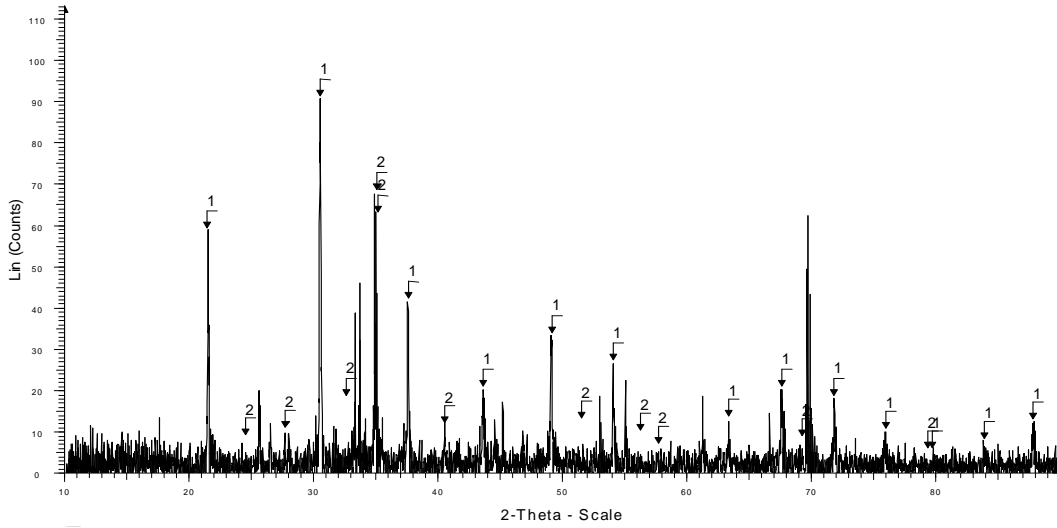


0.27 g CrCl<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O ( 1 mmol ) 250 mL' lik bir beher içerisine alındı ve üzerine 30 mL metanol ilave edilerek çözüldü. 0.037 g NaBH<sub>4</sub> ( 1 mmol ) 250 mL 'lik bir beher içerisine alındı ve üzerine 20 mL Tetrahidrofuran (THF) ilave edilerek çözme işlemi gerçekleştirildi. Çözme işlemi sonrasında da CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O'nun bulunduğu beher önceden hazırlanmış yaklaşık -20 °C sıcaklığındaki tuz-buz karışımı içerisine konuldu. Soğuma işlemi için bir süre beklendikten sonra tuz-buz karışımı içerisinde bulunan CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisi elektromanyetik karıştırıcı üzerine konularak karıştırılmaya başlandı. Karıştırma işlemiyle birlikte NaBH<sub>4</sub> çözeltisi damla damla CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisine ilave edildi. Bu işlem yaklaşık 30 dk sürdü. İlave işlemi sonrasında içerisinde çökelek bulunan çözeltinin karışma işlemi 30 dk daha devam etti. Ardından beher buzdolabı içerisine konularak 1 gün dinlendirildi. Daha sonra çökelek ve çözeltiyi birbirinden ayırmak için santrifüj cihazın da ( 2000 devir/dk ) 5 dk boyunca santrifüj işlemi uygulandı. Çözeltisinden ayrılan numune etüv içerisinde 100 °C üzerinde ısıtılma tabi tutularak kurutuldu. Daha sonra numunenin XRD ve Elektron mikroskobu ile görüntü analizi yapılmıştır.

## 4. BULGULAR

### 4.1. LaB<sub>4</sub> + LaB<sub>6</sub> sentezi:

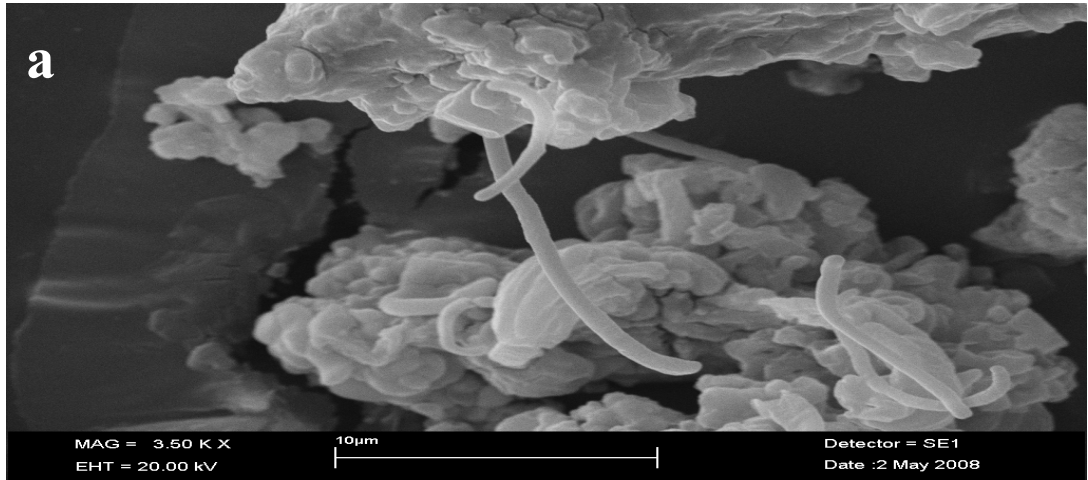
Magnesiotermik indirgeme reaksiyonu yöntemler bölümünde belirtildiği gibi yapıldı. Gerekli reaksiyon sıcaklığının bulunması için bir seri reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı kül fırınında ani sıcaklık değişimi ve reaksiyon numunesinde meydana gelen kabarma ile saptanmıştır. Ani sıcaklık değişimi metal borür oluşumu esnasında meydana gelen reaksiyonun ekzotermik olması nedeniyle gözlenmektedir, ayrıca ekzotermik reaksiyon neticesinde reaksiyon numunesi üzerinde belirgin bir kabarma oluşmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 700 °C olarak saptanmıştır X-ışınları kırınımı ile maddenin sentezlendiği görülmüştür.



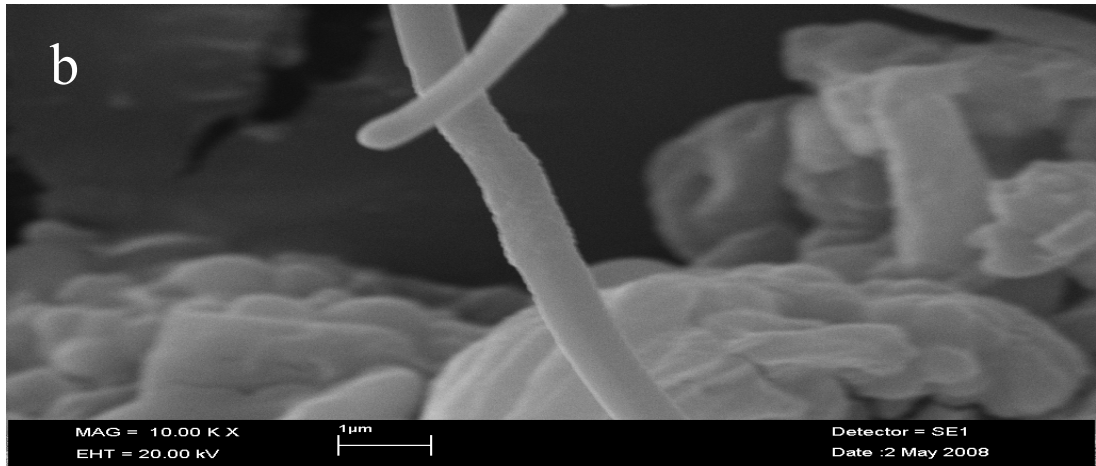
Şekil 4.1; LaB<sub>4</sub> (2) ve LaB<sub>6</sub> (1) karışımına ait X-ışını kırınımı spektrumu

Şekil 4.1'deki spektrumda LaB<sub>4</sub> ve LaB<sub>6</sub>'nın karışım halinde sentezlendiği görülmektedir. Spektrumda küçük safsızlıklar olduğunu andıracak miktarda kirlenme olmakla birlikte numunenin büyük oranda saf halde sentezlendiği anlaşılmaktadır. X-ışınları kırınımı sonuçları EVA software programı ile analiz edilmiştir.

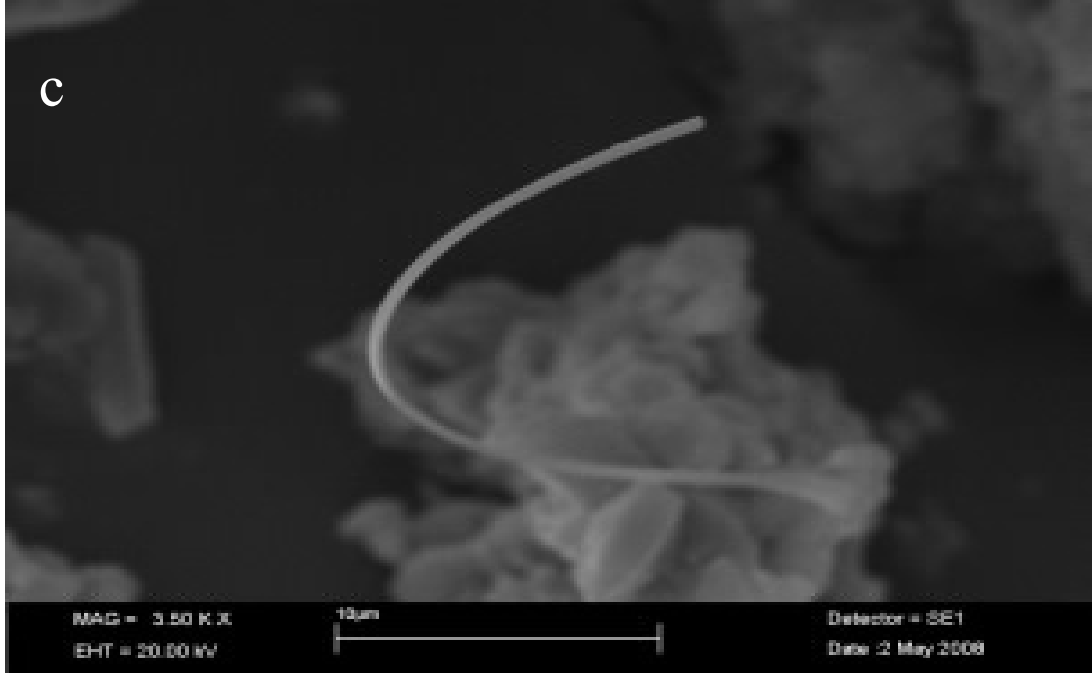
Numune içerisinde reaksiyon artığı olarak bulunması beklenen  $MgO$ ,  $H_3BO_3$ ,  $B_2O_3$  ya da diğer oksitler görülmemiştir. Bu da HCl asit ile bir gün muamele etmenin faydalı bir yaklaşım olduğunu göstermektedir. Çünkü konu olan safsızlıklar ya da yan ürünler HCl asit içerisinde çözülmüştür. Bunun yanında  $LaB_4$  ve  $LaB_6$  mineral asitlerde çözünmemesi nedeniyle saf olarak elde edilmiştir.  $LaB_6$  kübik kristal sistemindedir, birim hücre parametreleri  $a = 4.15690$ ,  $b = 4.15690$ ,  $c = 4.15690$  ve  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ .  $LaB_4$  tetragonal kristal sistemindedir, birim hücre parametreleri  $a = 7.32300$ ,  $b = 7.32300$ ,  $c = 4.18100$  ve  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ . Numunenin görüntüsü Taramalı Elektron Mikroskobu ile yapılmıştır. Elde Edilen resimlerin bir kısmı aşağıda verilmiştir.



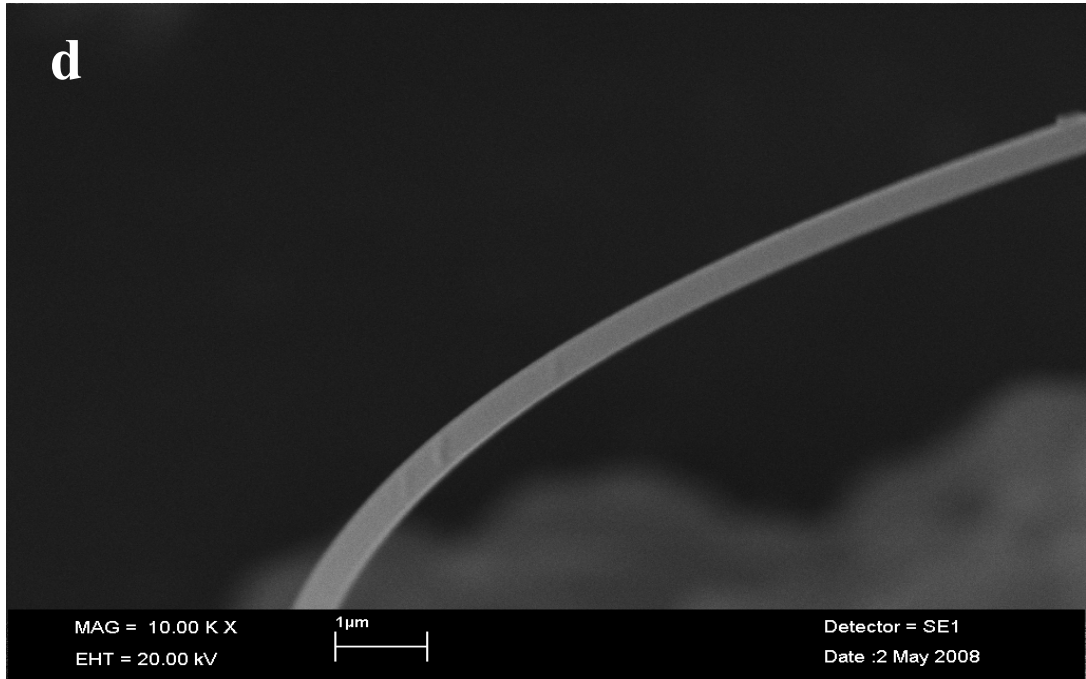
Şekil 4.2:  $LaB_4$  and  $LaB_6$  karışımına ait Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



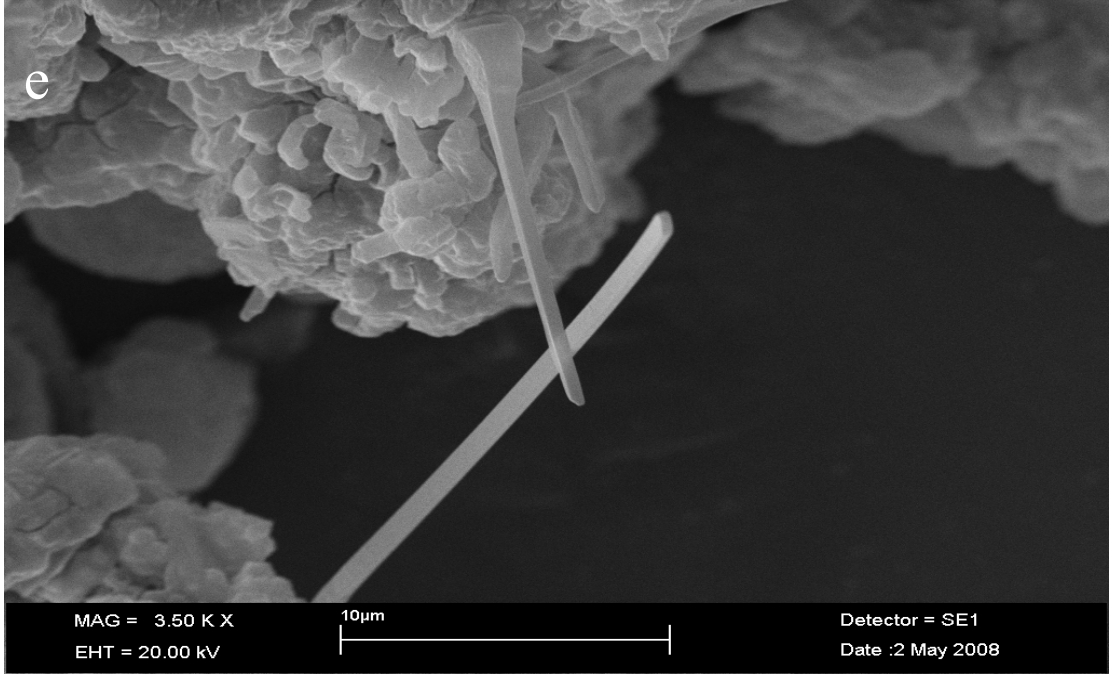
Şekil 4.3:  $LaB_4$  and  $LaB_6$  karışımına ait Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



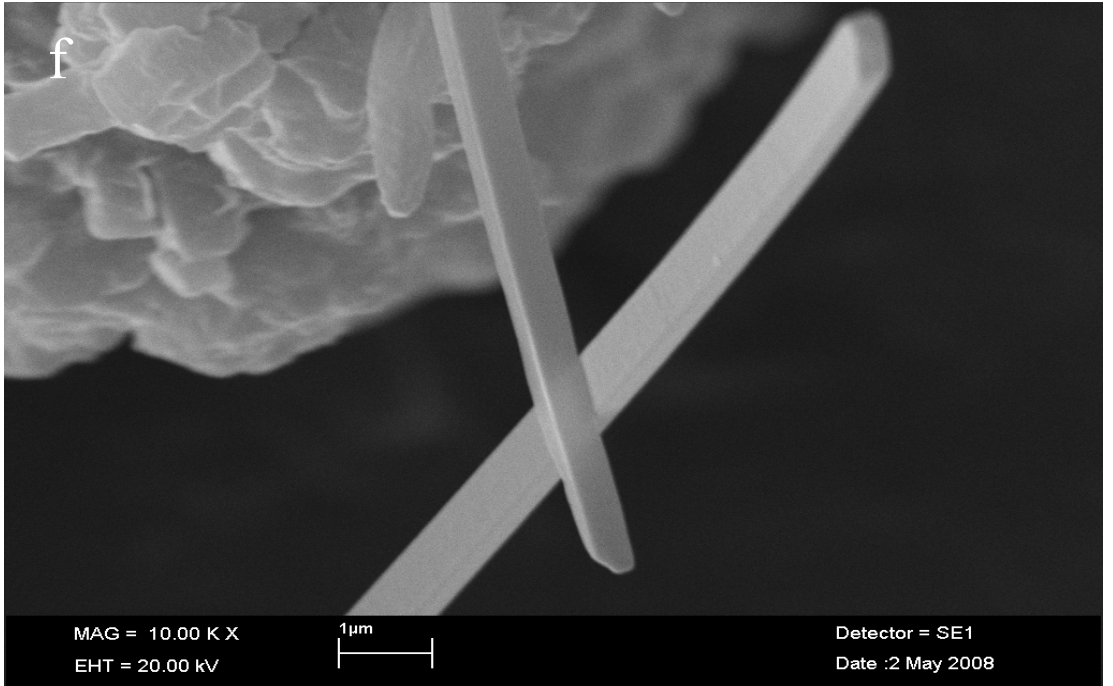
Şekil 4.4: LaB<sub>4</sub> and LaB<sub>6</sub> karışımına ait Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



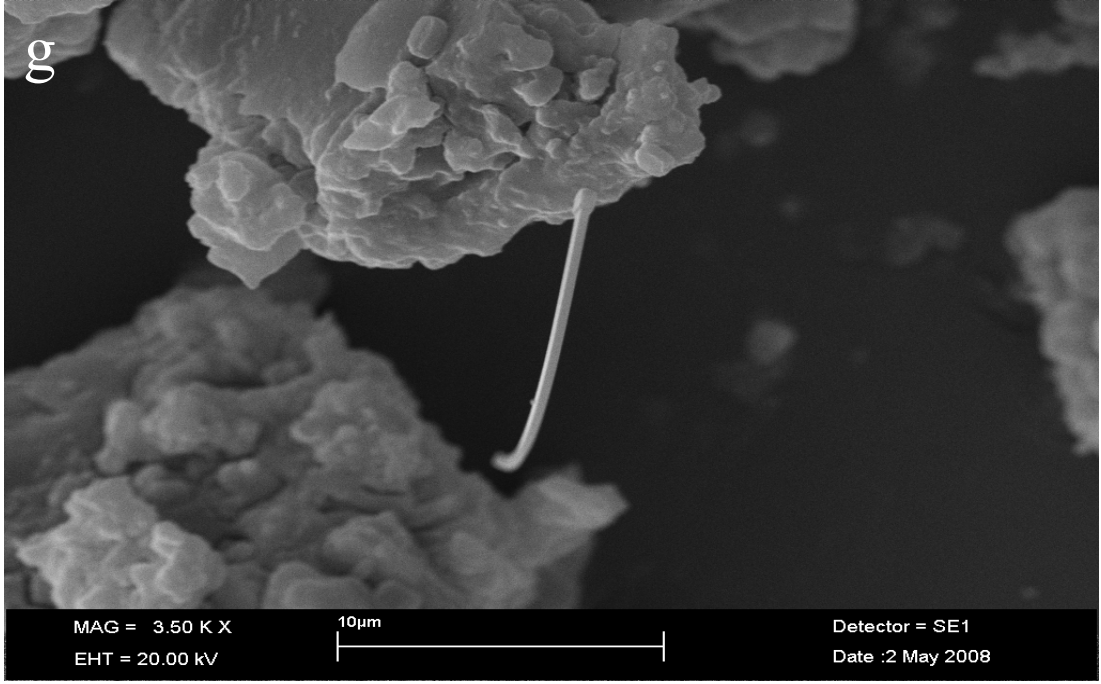
Şekil 4.5: LaB<sub>4</sub> and LaB<sub>6</sub> karışımına ait Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



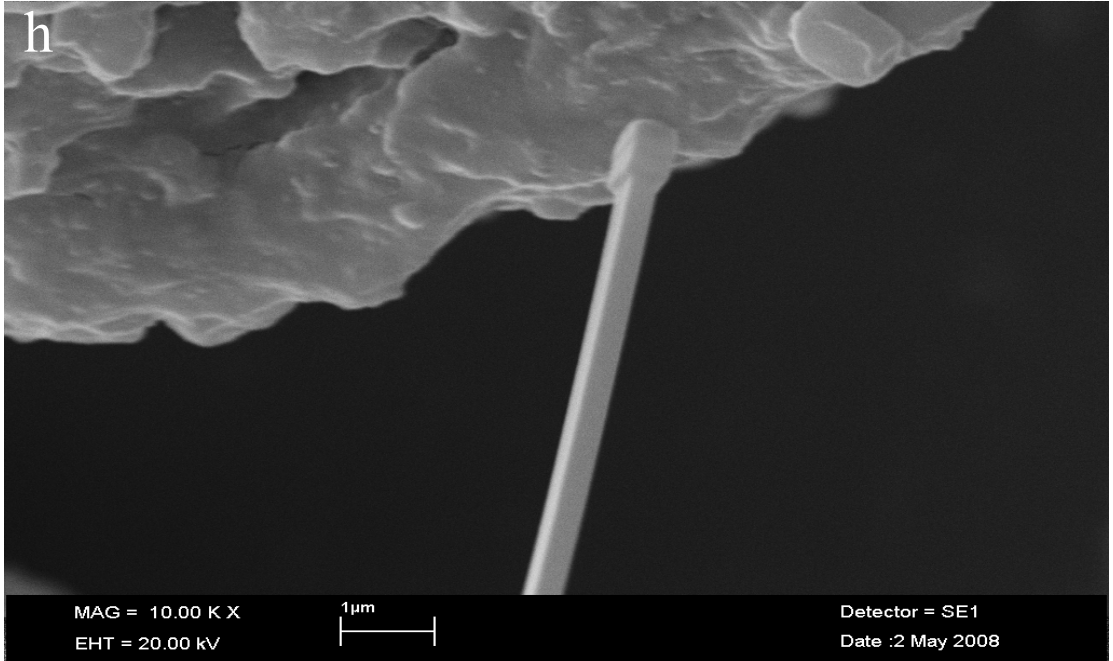
Şekil 4.6: LaB<sub>4</sub> and LaB<sub>6</sub> karışımına ait Taramalı elektron mikroskopi görüntüleri



Şekil 4.7: LaB<sub>4</sub> and LaB<sub>6</sub> karışımına ait Taramalı elektron mikroskopi görüntüleri



Şekil 4.8: LaB<sub>4</sub> and LaB<sub>6</sub> karışımına ait Taramalı elektron mikroskopi görüntüleri



Şekil 4.9: LaB<sub>4</sub> and LaB<sub>6</sub> karışımına ait Taramalı elektron mikroskopi görüntüleri

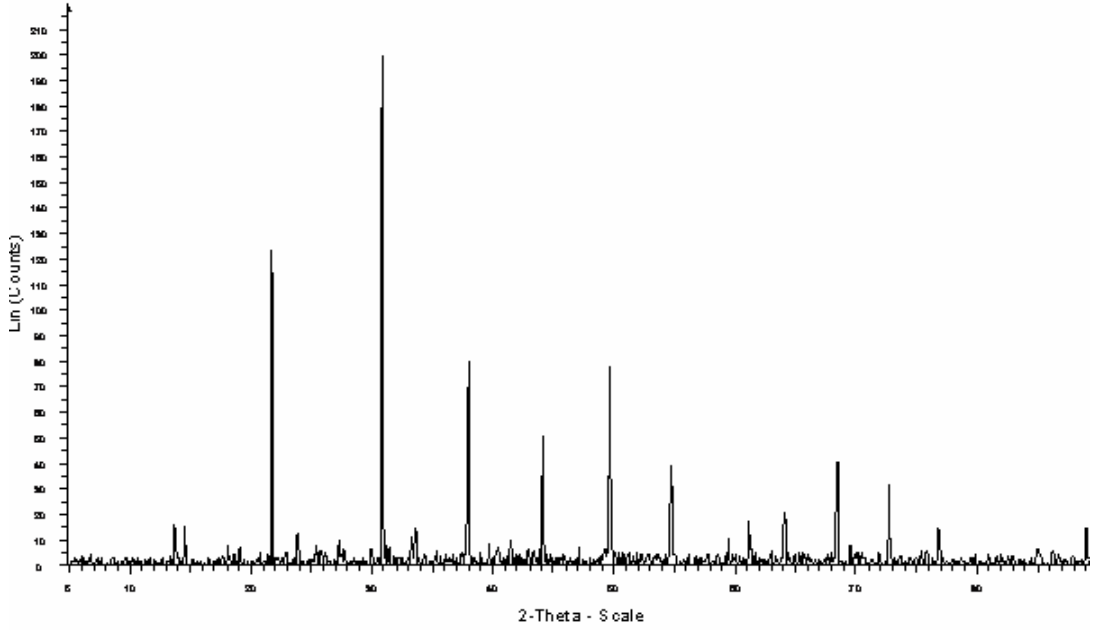
Şekillerden de görüleceği gibi bazı tel oluşumları bulunmaktadır, bu iki tel yapısının birbirinden farklı olduğu da görülmektedir. Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5'deki resimlerde görülen tellerin silindirik olarak büyüdüğü görülmektedir. Literatürde çokça sentezlenen  $\text{LaB}_6$ 'nın silindirik olarak büyüme yaptığı öngörülmektedir. Ayrıca, silindirik olarak büyüyen kristallerin 0.5–0.9 $\mu\text{m}$  kalınlığında ve 10–15 $\mu\text{m}$  uzunluğunda oldukları görülmüştür. Şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9'da görülen kristallerin ise  $\text{LaB}_4$  kristallerine ait olduğu öngörülmektedir. Literatürde tel halinde büyümüş  $\text{LaB}_4$  kristali görülmemiştir. Bu nedenle silindirik olarak büyüyen yapının  $\text{LaB}_6$  olması takdirinde dikdörtgen prizma şeklinde büyüyen kristallerinde  $\text{LaB}_4$  olduğu düşünülmektedir.  $\text{LaB}_4$  kristallerinde oluşmuş tellerin ise 0.4–1 $\mu\text{m}$  kalınlığında ve 10–15  $\mu\text{m}$  uzunluğunda oldukları görülmektedir. Kalınlığı 1 $\mu$  civarında olan telin kesik ve düzgün olarak sonlandığı görülmüştür (Şekil; 4.6, 4.7). Kalınlığı 0.4  $\mu\text{m}$  civarında olan olan telin ise topaklanma ile sonlandığı görülmüştür (Şekil; 4.8, 4.9) Her ne kadar tel görünümünde resimle elde edilmiş olsa da resmin tamamına bakıldığında %100 oranında tel görünümünde yapılar bulunmamaktadır.

Tel oluşumunun kısmen meydana geldiği geri planda yer yer tel yapısını andıracak yumrular ve daha farklı yapılar gözlenmiştir. Bu da heterojen bir morfolojinin varlığını göstermektedir.

#### **4.2. $\text{GdB}_6$ sentezi:**

$\text{GdB}_6$ , saf olarak, magnesiotermik reaksiyon ile yöntemler bölümünde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. Gerekli reaksiyon sıcaklığının bulunması için bir seri reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı kül fırınında ani sıcaklık değişimi ve reaksiyon numunesinde meydana gelen kabarma ile saptanmıştır. Ani sıcaklık değişimi metal borür oluşumu esnasında meydana gelen reaksiyonun ekzotermik olması nedeniyle gözlenmektedir, ayrıca ekzotermik reaksiyon neticesinde reaksiyon numunesi üzerinde belirgin bir kabarma oluşmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 800 °C olarak saptanmıştır X-Işınları kırınımı ile maddenin sentezlendiği görülmüştür. (Şekil 4.11)

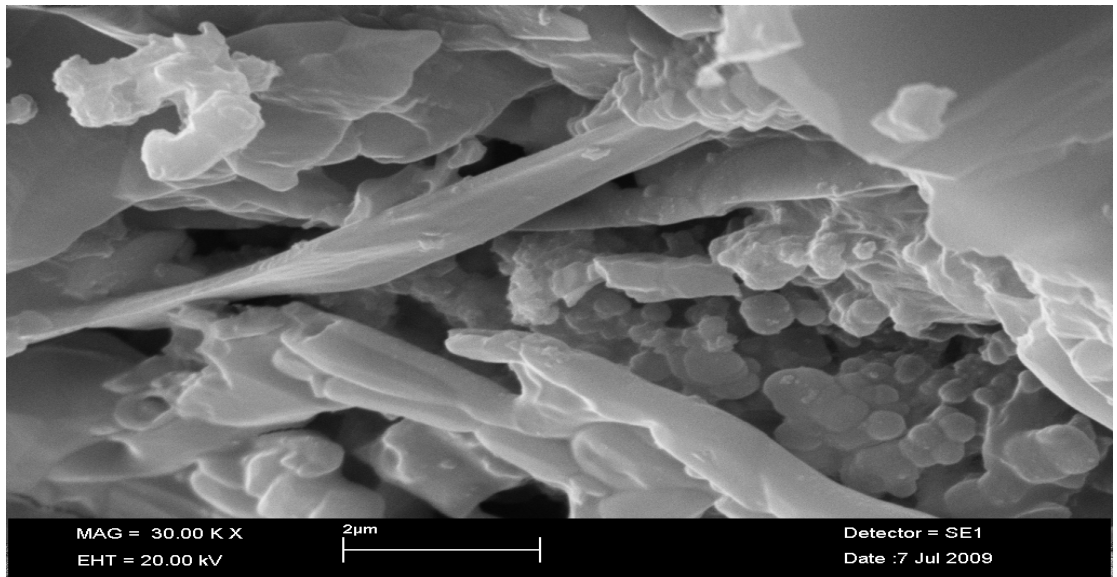




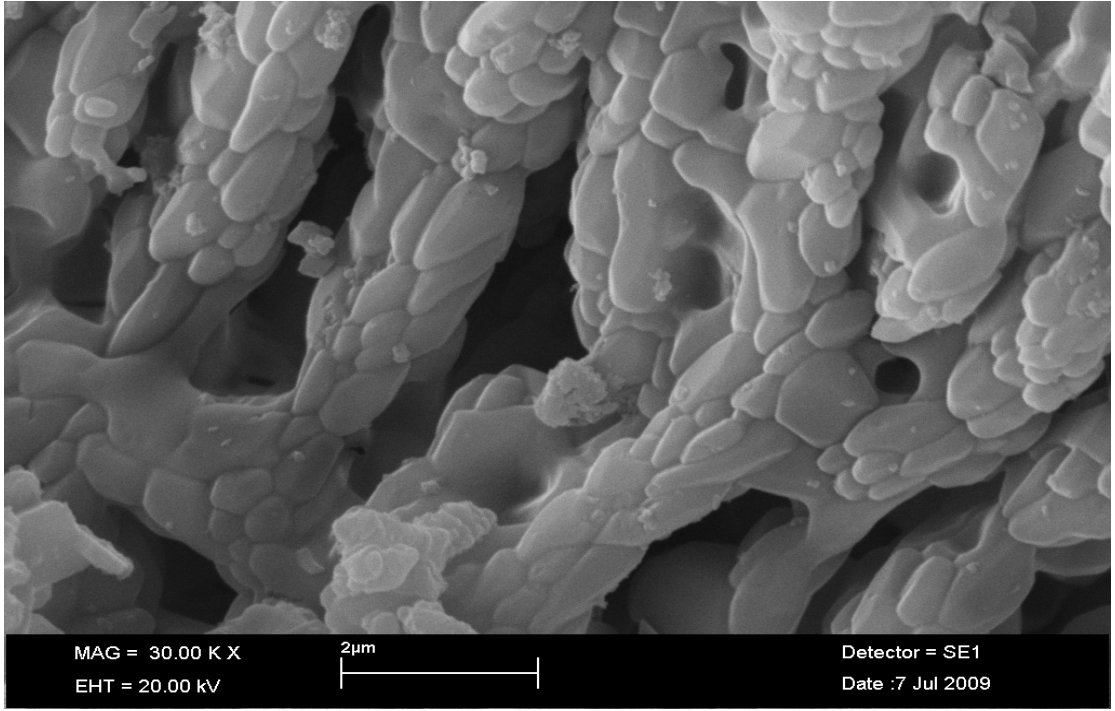
**Şekil 4.10:** GdB<sub>6</sub> ya ait x-ışınları kırınımı spektrumu

GdB<sub>6</sub> kübik kristal sistemindedir, birim hücre parametreleri  $a = 4.10711$ ,  $b = 4.10711$ ,  $c = 4.10711$  ve  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ .

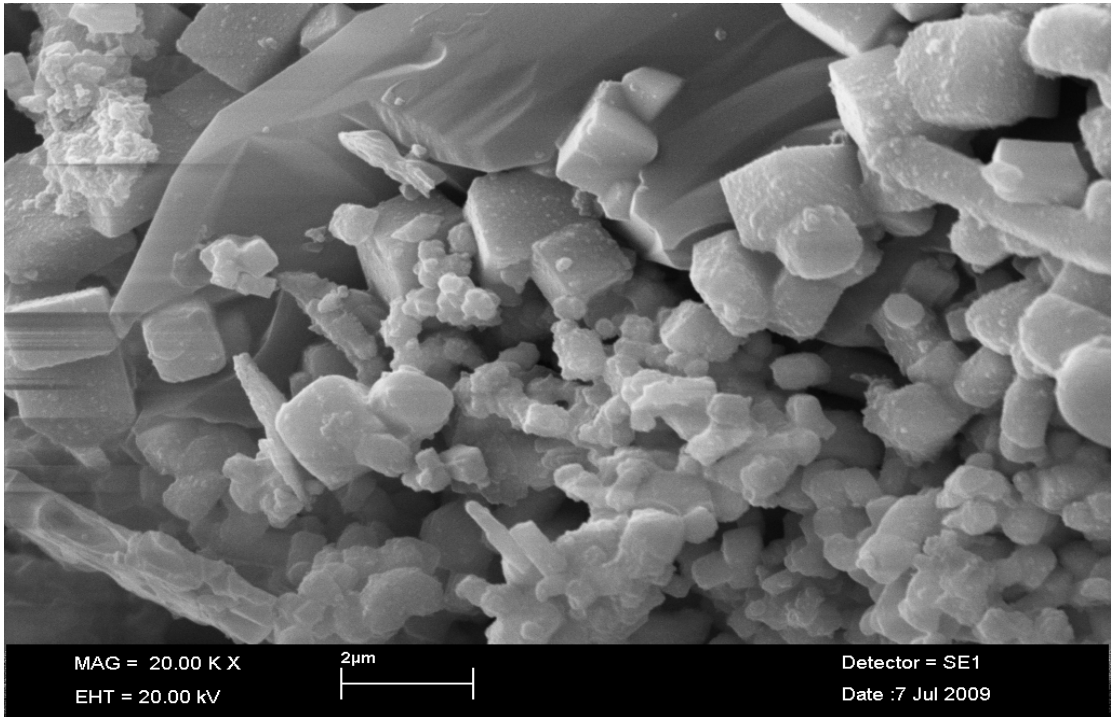
Spektrumda düşük miktarda bulunan titreşimle Gd<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiklerine aittir. Bu bileşikte derişik HCl asit ile muameleye rağmen kısmen de olsa safsızlıkların varlığı gözlenmiştir.



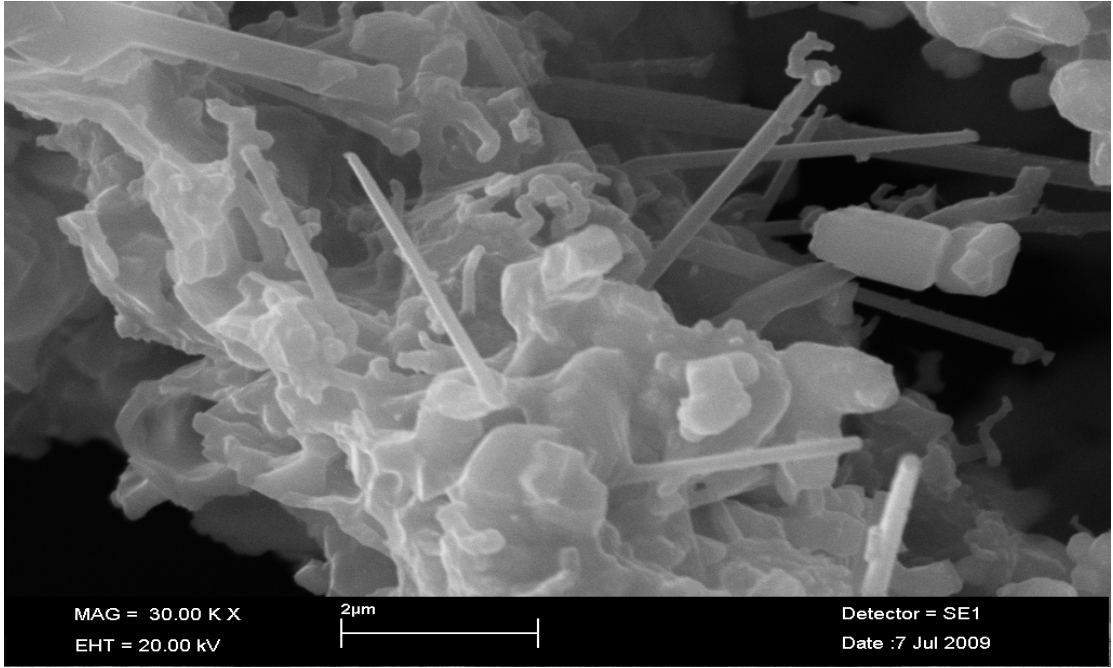
**Şekil 4.11:** GdB<sub>6</sub> ya ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



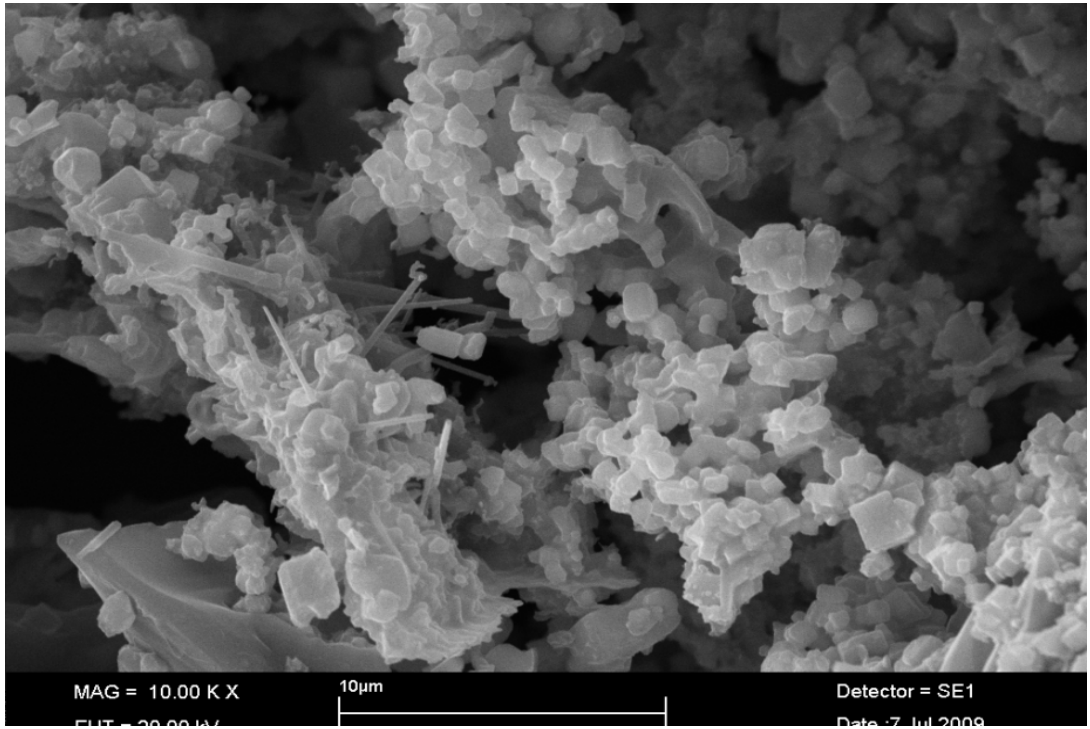
Şekil 4.12: GdB<sub>6</sub> ya ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.13: GdB<sub>6</sub> ya ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.14: GdB<sub>6</sub> ya ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



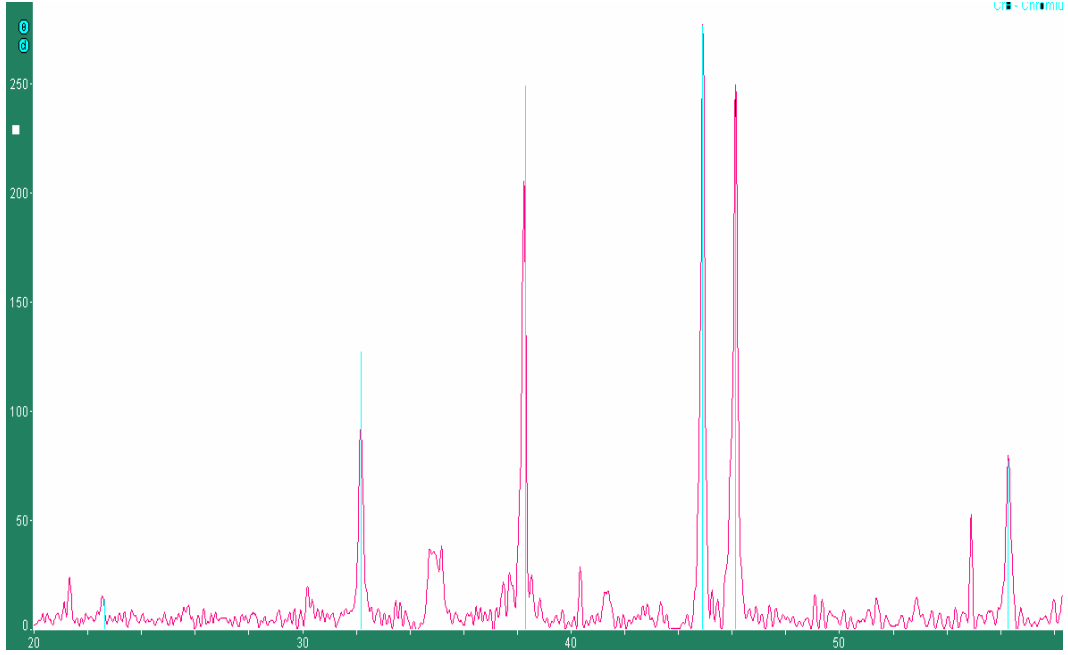
Şekil 4.15: GdB<sub>6</sub> ya ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

GdB<sub>6</sub>'nın taramalı Elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri karmaşık bir morfolojiyi göstermektedir. Yer yer meydana gelen nano tellerin varlığı görülmektedir. Meydana gelen nanotellerin muhtelif çaplarda ve uzunluklarda bulunduğu görülmektedir. Nanotellerin bazılarının nano ölçek olarak kabul edilebilecek yaklaşık 100 nm çapında olduğu gözlenmiştir. Bunun yanında daha büyük çapta tellerin varlığı da gözlenmiştir. Bunlar yaklaşık 200 nm çapı civarındadır. Ayrıca nanotellerin yaklaşık 2 ila 4 µm arasındaki muhtelif uzunluklarda bulunduğu gözlenmektedir. Bunun yanında nanotellerin belirli bir standart büyüklük ve çap ta bulunmadıkları dikkat çekicidir.

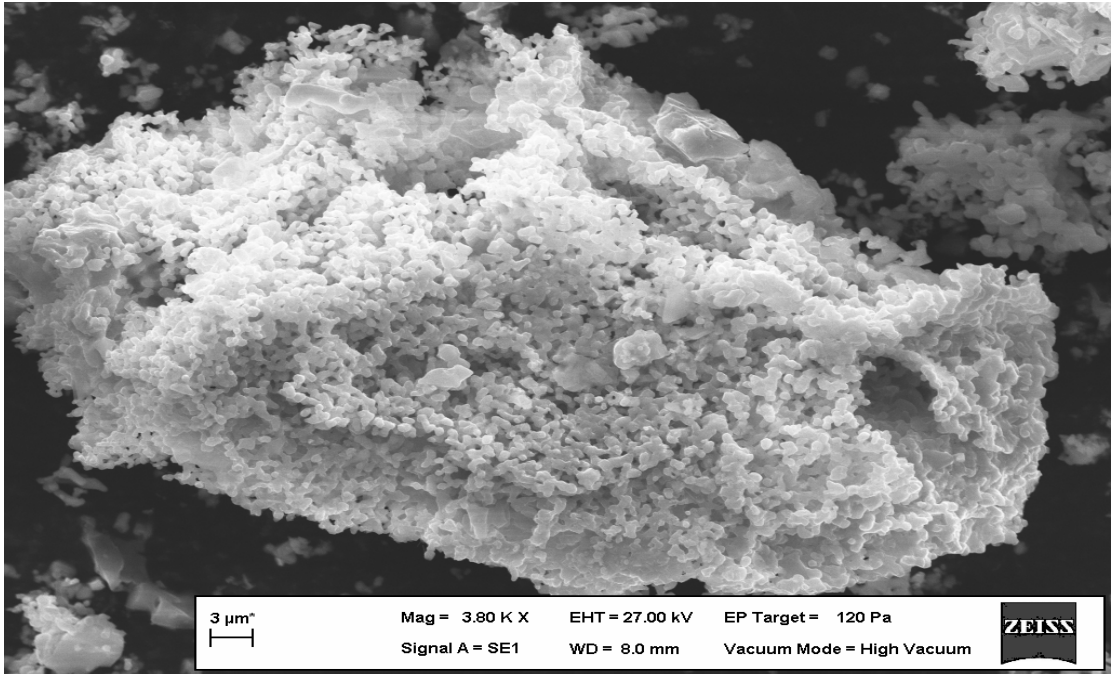
Ayrıca, elde edilen mikrograflar daha detaylı incelendiğinde hakim yüzeyin heterojen morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir. Yer yer kübik kristalleri andıran yapılar bulunmakta iken genellikle düzensiz bir görüntünün hâkim olduğu görülmektedir.

#### **4.3. CrB sentezi:**

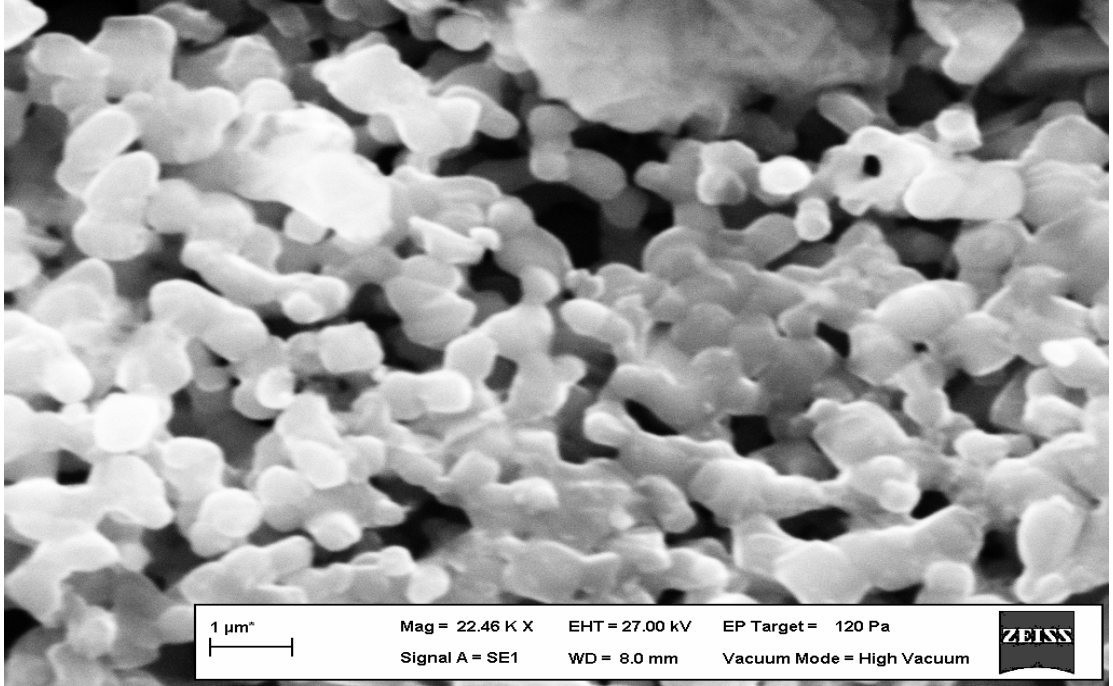
NaBH<sub>4</sub>'ün Cr<sup>3+</sup> iyonlarının indirgenmesi yöntemi ile elde edilmiştir. Reaksiyon susuz ortamda metanol ve tetrahidrofur (THF) ortamında sentezlenmiştir. Yaklaşık -20 °C ile -10 °C arasındaki sıcaklıkta karıştırma ile yavaş NaBH<sub>4</sub> ilavesi çökelek oluşmasını sağlamıştır. Bileşiğin X-ışını kırınımı şekil 4.18 da verilmiştir. X-ışınları kırınımı spektrumundan da görüldüğü gibi az miktarda olsa da safsızlık mevcuttur, ancak sonuca etki edecek düzeyde değildir. Safsızlık pikleri B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e aittir.



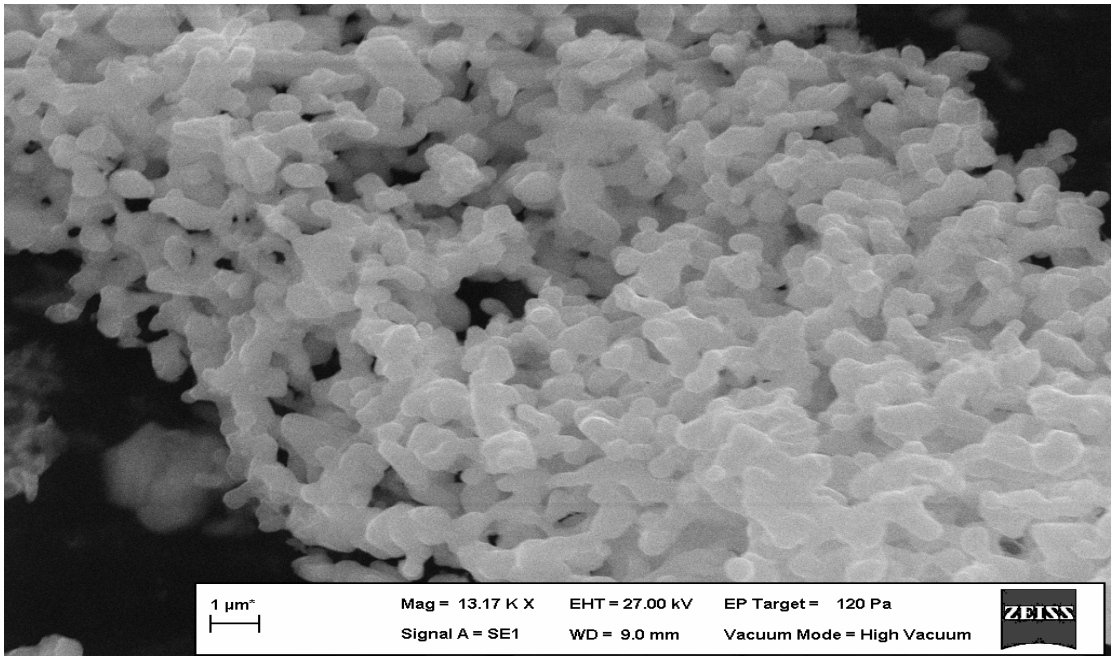
Şekil 4.16: CrB'ye ait x-ışınları kırınımı spekturumu



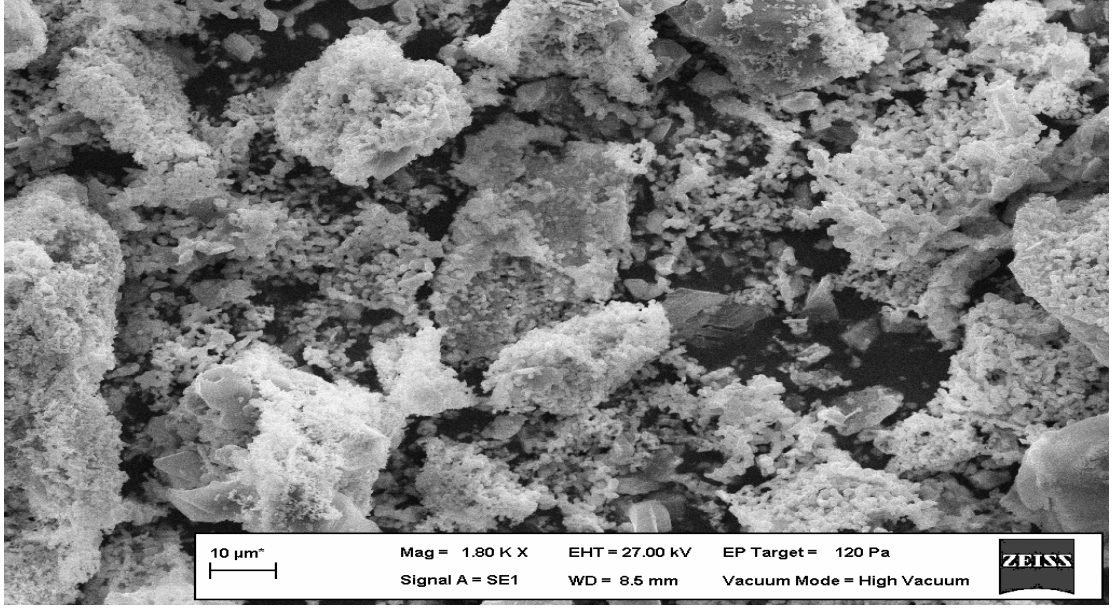
Şekil 4.17: CrB' ye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



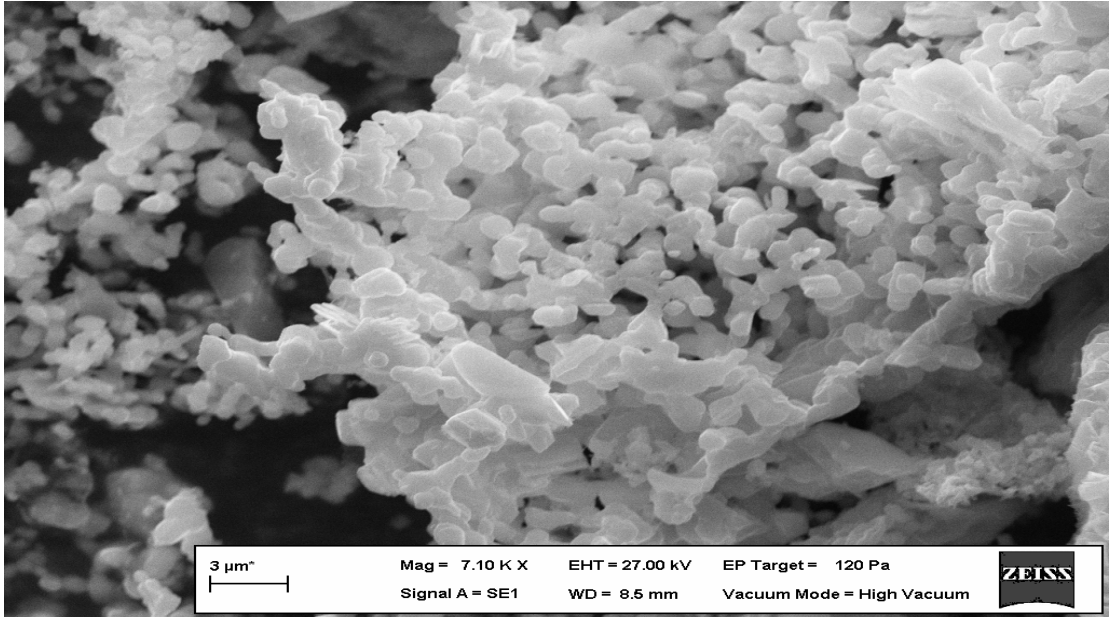
Şekil 4.18: CrB' ye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.19: CrB' ye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.20: CrB' ye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

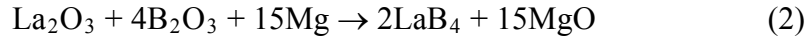
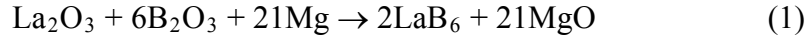


Şekil 4.21: CrB' ye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

CrB numunesi için alınan Taramalı elektron mikroskobu fotoğraflarına bakıldığında kristallenmenin iki şekilde gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Yaklaşık 10 $\mu$ m ve daha büyük kenar uzunluğuna sahip kristallerin üzerine 0.5  $\mu$ m büyüklükte köşeli olmayan kristallerin varlığı görülmektedir. Genel olarak heterojen bir morfolojiye sahip oldukları anlaşılmaktadır.

## 5. TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

LaB<sub>4</sub> ve LaB<sub>6</sub> kristallerinin oluştuğu reaksiyon şematik olarak aşağıda verilmiştir.



Reaksiyon 700 °C’de kül fırınında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon aynı zamanda açık hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Literatürde, vakum ortamında ve oldukça yüksek sıcaklıklarda (1100–1600°C) üretimleri mümkün olmaktadır[21]. Lantanitlerin borürleri hakkındaki sentez önerilerine ilave olarak açık havada ve oldukça düşük sıcaklıkta sentezin gerçekleştirilmesi çalışmanın önemini artırmaktadır. Literatürde daha ziyade kimyasal buhar depolama ve fiziksel buhar depolama teknikleri kullanılmıştır[40]. Hâlbuki CVD ve PVD teknikleri düşük basınç, yüksek sıcaklık, inert gazlar ve pahalı kimyasallar (LaCl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>) gibi gereksinimleri nedeniyle oldukça pahalı ince film kaplama amaçlı üretim teknikleridir. Bu çalışmada üretilen LaB<sub>4</sub> ve LaB<sub>6</sub> numunesi, malzeme olarak herhangi bir yüzeyden bağımsız olarak üretilmektedir. LaB<sub>6</sub>’ün kullanıldığı yerler giriş bölümünde belirtilmiş idi. Çok farklı amaçlar ile malzemenin kullanılmasına imkân veren çökelekler elde edilmiştir. Ayrıca, elde edilen çökelekler nano ölçeğe çok yakın olan bir büyüklüktedir, Çünkü elde edilen tellerin çapları 400 nm ila 500 nm arasında değişkenlik göstermiştir. Her ne kadar bu değerler literatürde elde edilen nanotellerden nisbeten daha büyük olsa da yine de nano ölçeğin yakalandığını söylemek mümkündür. 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 stokiyometrik 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 magnesiyo termik indirgeme reaksiyonu lantan borürlerin yüksek verimle eldesi için uygun görünmektedir. Bu yöntem ekonomik ve diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha kolaydır[46]. LaB<sub>6</sub> bilinen en iyi termoiyonik elektron yayıcısı olduğu için artan miktarlarda üretilmekte ve kullanılmaktadır Lantan borürlerin (LaB<sub>6</sub> ve LaB<sub>4</sub>) sanayide artmakta olan kullanımı nedeniyle, saf ve nano ebatlarında olmak kaydıyla fazlaca üretilmesi gerekmektedir. Sanayi üretimi söz konusu olduğunda kimyasalların üretim maliyeti malzeme maliyetini doğrudan etkilediği için oldukça önemlidir. Nisbeten daha ucuz olan yöntemleri bulunması önem kazanmaktadır. İşte bu nedenle önerilen metot sanayi ölçeğinde üretim için görünmektedir.

Boustani ve arkadaşları [47] yüklenmiş lantan hekza borür küme bileşiklerini oluşumu ve kararlılıkları hakkında alan buharlaştırma tekniği ile deneysel ve *ab initio* hesaplama yöntemi ile teorik çalışmalar yapmışlardır. Çalışma sonucu olarak farklı oranlarda lantan borürler elde edilmiştir, bunlarda kararlı olanları yüzeyde tutunurken kararlılıkları nisbeten daha az olanları uzaklaşmıştır, bu çalışmada bulunan LaB<sub>4</sub> ve LaB<sub>6</sub> nın en kararlı türler olduğu bu çalışmadan da anlaşılmaktadır.

GdB<sub>6</sub> kristallerinin oluştuğu reaksiyon şematik olarak aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyon yukarıda lantan elementi için takip edilen sentez yöntemi ile sentezlenmiştir; yani açık havada magnesiyo termik indirgeme reaksiyonu

uygulanmıştır. Lantan numunesinden farklı olarak yalnızca tek bileşik olarak GdB<sub>6</sub> bileşiği elde edilmiştir. Sonuçlar sentezlenen bileşiğin kristalin olduğunu göstermektedir. Literatürde, Gadolinyum hekza borür için verilen sentez yöntemleri CVD, PVD ve karbon siyahı ile inert atmosferde indirgeme yöntemleri üzerinde yoğunlaşmaktadır. SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi heterojen bir morfoloji gözlenmesine rağmen nano ölçekte tellerin varlığı da görülmektedir. Yapılan çalışmada hızlı soğutma tekniği olarak kül fırınından çıkarılan numunenin derhal oda sıcaklığına kendi halinde soğuması sağlanmıştır. Her ne kadar farklı soğutma teknikleri kullanmak mümkün olsa da bu yöntem benimsenmiştir. SEM görüntülerinden anlaşıldığı kadarıyla kısmen de olsa nanotellerin olduğu bir gerçektir. 100–200 nm çapları nano ölçek ifadesi için uygundur. Gadolinyum hekza borür mükemmel bir manyetik malzemedir ve ikili metal borürler içerisinde en kuvvetli magnettir[24] .

GdB<sub>6</sub> sentezi için önerilen teknikler genellikle 1000 °C'nin üzerinde yüksek sıcaklıkların kullanılmasını gerektirmektedir. Refrakter malzemelerin doğası gereği kullanılan yüksek sıcaklıklar saf malzeme üretimini de büyük oranda engellemektedir. Safsızlıkların bertaraf edilmesi de büyük oranda küçük kristallerin oluşması ile mümkün olabilir. Bu nedenlerden dolayı sentezlediğimiz malzemenin nano ölçekte tellerden oluşmasının önemi ortaya çıkmaktadır. Kimyasal buhar depolama yolu ile ince film kaplama teknikleri doğası gereği az miktarda malzemenin sentezine imkân vermektedir. Ayrıca, toplanan malzemenin soğutmaya bağlı olarak amorf ya da kristalin olabildiği de bir vakıadır. Bu nedenlerden dolayı kimyasal buhar depolama tekniği fazlaca çekici değildir[24]. Magnesiyotermik indirgeme reaksiyonu ile fazlaca miktardaki maddenin sentezlenebildiği açıktır, ayrıca sentezlenen maddenin amorf olma ihtimali var olmakla beraber genellikle kristalin malzeme sentezlendiği çalışmamızda görülmüştür.

CrB çözelti ortamında NaBH<sub>4</sub> ile indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Literatürde genellikle [48] geçiş metalleri ile metal borür sentezlemek amacıyla buz ile soğutulmuş sulu çözeltide (yaklaşık -5°C - 0°C) indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yine, sentezlenen birçok metal borürün bu şekilde amorf olduğu

nadiren kristalin madde sentezlenebildiği bilenen bir gerçektir. Bunun yanında CrB için önerilen çözelti ortamında bir sentez yöntemi de mevcut değildir. Bu çalışmada daha düşük sıcaklıkların görülmesi amaçlanmıştır. Reaksiyon, yaklaşık  $-20^{\circ}\text{C}$  civarında soğutulan tetrahidrofur ve metil alkol çözücülerinde gerçekleştirilmiştir. Bu sayede daha düşük sıcaklıkta ekzotermik olarak cereyan eden reaksiyonun hızı azaltılmıştır. Reaksiyon hızının azalması sayesinde daha küçük kristallerin elde edilmesi amaçlanmıştır, SEM görüntülerine bakıldığında CrB numunesinin oldukça küçük kristallerden yüksek saflıkta sentezlendiği görülmüştür. Literatürde, termal yöntemler ile CrB nanorod üretimine ait bilgiler mevcuttur[33]. Laboratuvarlarımız koşullarında sentezlenmiş olan CrB'ün daha önce aynı yöntemle sentezlenmemiş olduğu bir hakikattir. Refrakter malzeme olması, aynı zamanda mineral asitler içerisinde çözünmemesi nedeniyle yüzey kaplamacılığında, aşırı aşınma olan metaller üzerinde kullanılması oldukça önemli olan malzemenin yeni bir yöntemle sentezlenmesi oldukça önemlidir.

Çalışma sonucunda, iç geçiş elementlerinden olan lantan ve gadolinyum elementlerinin borca zengin borürleri oldukça ekonomik bir yöntem olan magnesyotermik indirgeme reaksiyonu ile açık hava atmosferinde oldukça düşük bir sıcaklıkta sentezlendiği gösterilmiştir. Bu üretim yönteminin sanayide uygulanmasına dair çalışmaların yapılması önerilmektedir. Ülkemizde fazlaca bulunan bir elementin türevlerinin sanayi üretimine müsait bir prosedür ile üretilmesi önerilebilir. Ayrıca, söz konusu metallerin borca zengin türevlerinin nano ölçekte tel oluşturmaya eğimli olmaları nedeniyle konu ile ilgili ileri çalışmalar yapılarak nanotel yada nanotüp üretimi mümkün olan lantanit hekza borürler üzerinde detaylı çalışmalar yapılabilir.

Ayrıca, çok düşük sıcaklıklarda sentezlenen CrB gibi geçiş elementlerinin kristalin ve nisbeten daha küçük kristal boyutlarında sentezlenmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Konu üzerinde daha ayrıntılı çalışmaların yapılması ile nano ölçekte geçiş metal borürlerin sentezlenmesinin mümkün olabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Sertkaya, G., Kolemanit Atıklardan Biyoliç Yöntemi ile Borik Asit Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana,2007.
- [2] Gürler, B., İyon değiştirici Membranlar Kullanılarak Sulu Ortamdan Bor'un Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta,2007.
- [3] Erdoğan,Y., Türkiye Bor Kaynaklarının Önemi ve Değerlendirilmesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 218,2004
- [4] Demir, C., Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi , Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya,
- [5] Mengi, T.E., Bor Madeni ve Türkiye Açısından Önemi, Yüksek Lisans Tezi, Atılım Üniversitesi, Ankara, 2005
- [6] Bor Maden İşletmeleri web sitesi, <http://www.boren.gov.tr/tarihce.htm>, june . 2009.
- [7] Ayyıldız, F., İyon Değiştirici Membranlarla Bor Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2004.
- [8] Gazi, M., Yeni Multi-Hidroksi Fonksiyonlu Polimerlerin Sentezi ve Seçimli Bor Bağlayıcı Olarak Kullanılması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
- [9] Dursun, H., Probertit Minarelinin Titriplex-III Çözeltilerinde Çözünürlüęünün İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2007.
- [10] Helvacı, C., Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası, 5. Endüstriyel Hammadde Sempozyumu, İzmir, 11-27, May 13-14, 2004.

- [11] Yılmaz, Ayşegül., Her Derde Deva Hazinemiz Bor , Bilim ve teknik dergisi, s.38-48, Mayıs, 2002
- [12] Helvacı, Cahit., Türkiye Borat Yatakları Jeolojik Konumu Ekonomik önemi ve bor Politikası, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, cilt 5, sayı 1, s. 4-41, 2003
- [13] Etibor A.Ş. web sitesi , <http://www.etimaden.gov.tr> , Haziran. 2009
- [14] Zorlu, S., Kırka(Eskişehir) Bor Yatakları Çevresindeki Biyojeokimyasal Anomalilerin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2006.
- [15] 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.
- [16] Acemioğlu, Bilal., Alma, M.Hakkı., Türkiye'nin Bor Kaynakları Kullanım Yerleri ve Orman Ürünleri Endüstrisi, Fen ve Mühendislik Dergisi, cilt 4, sayı 2, s.62-72, 2001
- [17] Tekin, Gamze., Kalsine Uleksit'in Amonyum Klorür Çözeltileri İçinde Çözünürleştirilmesi Kinetiği, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, cilt 6, sayı 1, s.100-114, 2004.
- [18] Poslu, K., Arslan, İ.H., Dünya Bor Mineralleri ve Bileşikleri Üretiminde Türkiye'nin Yeri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 33-42,Nisan 21-22 , 1995
- [19] Bor Maden İşletmeleri web sitesi, <http://www.boren.gov.tr/kulyer.htm>, Haziran. 2009.
- [20] Yalaz,N., Kocakuşak, 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.
- [21] 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

- [22] Material Safety Data Sheet, [www.espimetals.com/msds/s/gadoliniumboride](http://www.espimetals.com/msds/s/gadoliniumboride) july.2009.
- [23] Brambilla, S., Valaperta, S., Graziani, G., Montanelli, A., Gadolinium and Lanthanum: A iatrogenic transmetallation, *Clinical biochemistry*. Italy, 41, 1029 – 1033, 2008.
- [24] Kher, S.S., Tan, Y., Spencer, J.T., Chemical Vapour Deposition of Metal Borides; The Application of Polyhedral Boron Cluster to the Chemical Vapour Deposition Formation of Gadolinium Boride Thin-film Materials, *Applied Organometallic Chemistry*. USA, 10, 297–304, 1996.
- [25] Lazorenko, V.I., Siman, N.I., Dmitriev, A.I., Muratov, V.B., Growth of Single Crystals of  $GdB_6$  and Examination of Their Properties, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No, 7 (319), pp, 54–59, Ukrainian, July, 1989
- [26] Naushad, A., Woods, S.B., Transport Properties of  $GdB_6$  and  $DyB_6$ , *Journal of Low Temperature physics*. Canada, 56, Nos. 5/6, 1984
- [27] Manelis, R.M., Meerson, G.A., Zhuravlev, N.N., Telyukova, T.M., Stepanova, A.A., Gram, N.V., Vacuum-Thermal Preparation of Yttrium and Gadolinium Borides, and Some of Their Properties, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No, 11(47), pp 77-84, April 1966.
- [28] Liao, P.K., Spear, K.E., Schlesinger, M.E., The B-Gd ( Boron-Gadolinium) System, *Journal of Phase Equilibria*. Vol 17, No 4, 1996.
- [29] Bukatova, G.A., Kuznetsov, S.A., Electrosynthesis of Gadolinium Hexaboride Nanotubes, *Electrochemistry Communications*. Russia, 7, 637–641, 2005.
- [30] Luca, S.E., Amara, M., Galera, R.M., Givord, F., Granovsky, S., Isnard, O., Beneu, B., Neutron Diffraction Studies on  $GdB_6$  and  $TbB_6$  Powders, *Physica B*. France, 350, e39-e42, 2004.
- [31] Zhang, H., Zhang, Q., Zhao, G., Tang, J., Zhou, O., Qin, L.C., Single-Crystalline  $GdB_6$  Nanowire Field Emitters, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 13120–13121, 2005.

- [32] Nozaki, H., Tanaka, T., Ishizawa, Y., Magnetic Behavior and Structure Change of GdB<sub>6</sub> Single Crystals at Low Temperatures, *J.Phys.C. Great Britain*,13, 2751-63, 1980.
- [33] Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.Ch., Subramanian, C., Kumar, S., Fotedar, R.K., Suri, A.K., Investigation on Synthesis, pressureless sintering and hot pressing of chromium diboride, *Int J Refract Met, India*, 2009, doi:10.1016/j.ijrmhm.2009.05.008
- [34] Ma, J., Gu, Y., Shi, L., Chen, L., Yang, Z., Qian, Yitai., Reduction-boronation route to chromium boride ( CrB ) nanoross, *Chemical physics letters, China*, 381,194– 198, 2003.
- [35] Usta, M., Ozbek, I., Bindal, C., Ucuisik, A.H., Ingole, S., Liang, H., A Comparative Study of borided pure niobium, tungsten and chromium., *Vacuum, Turkey*, 80, 1321-1325, 2006.
- [36] Qin, L., Zhang, X., Liang, Y., Zhang, E., Gao, H., Zhang, Z., Preparation and Characterization of Nanocrystalline Chromium Boride, *J.Mater SCI, China*,41,7617–7619, 2006.
- [37] Baranovskiy, A.E., Grechnev, G.E., Fil, V.D., Ignatova, T.V., Logosha, A.V., Panfilov, A.S., Svechkarev, I.V., Shitsevalova, N.YU., Filippov, V.B., Eriksson, O., Electronic structure,bulk and magnetic properties of MB<sub>6</sub> and MB<sub>12</sub> borides, *Journal of Alloys and Compounds*, 442, 228–230, 2007.
- [38] McKelvy, M.J., Eyring, L., Storms, E.K., Analytical and Structural Analysis of the Lanthanum-Deficient Lanthanum Hexaboride, *J.Phys.Chem*, 88,1785-1790, 1984.
- [39] Selvan, R.K., Genish, I., Perelshtein, I., Moreno, calderon.J.M., Gedanken, A., Single step, Low-temperature synthesis of Submicron-sized rare earth hexaborides, *J.Phys.Chem*, 112, 1795–1802, 2008.
- [40] Zhang, H., Zhang, Q., Tang, J., Qin, L.C., Single-Crystalline LaB<sub>6</sub> Nanowires, *J.A.C.S*, 127, 2862–2863, 2005.
- [41] Brewer, J.R., Deo, N., Wang, M.Y., Cheung, C.L., Lanthanum Hexaboride Nanobelisks, *Chem.Mater*, 19,6379-6381, 2007.

- [42] Xu, J., Zhao, Y., Zou, C., Self-Catalyst growth of LaB<sub>6</sub> nanowires and nanotubes *Chemical Physics Letter*, 423, 138–142, 2006.
- [43] Wenyuan, W., Jingyu, X., Kewu, P., Ganfeng, T., High Temperature Chemical Reaction of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-C System, *Journal of rare earths*, 25, 282-285, 2007.
- [44] Deacon, J. A., Hiscocks, S.E.R., On the Growth and Properties of Single, *Journal of Materials Science*, 6, 309–312, 1971.
- [45] Kamaludeen, M., Selvaraj, I., Visuvasam, A., Jayavel, R., LaB<sub>6</sub> Crystals from Fused Salt Electrolysis, *Journal of Materials Chemistry*, 8(10), 2205–2207, 1998.
- [46] Koyuncu, U., Aksu, M., Erol, M., Fast and Low-cost synthesis of LaB<sub>4</sub>-LaB<sub>6</sub> Nanowires, (incelenme aşamasındadır), 2009.
- [47] Boustani, I., Buenker, R., Shrednik, V.N., Loginov, M.V., Korsukova, M.M., Gurin, V.N., Formation and stability of free charged lanthanum hexaboride clusters at field evaporation, *Journal of Chemical Physics*, 115(7), 3297/11, 2001.
- [48] Christine, K., Hofmann, K., Albert, B., Room-temperature synthesis of metal borides, *Solid state sciences*, 5, 925-930, 2003.



## ÖZGEÇMİŞ

1983 Yılında İstanbul'da doğan Umut KOYUNCU ilk, orta ve lise öğrenimini sırasıyla; Atatürk Çiftliği İlköğretim okulu, Zübeyde Hanım İlköğretim okulu ve Şair Abay Kunanbay Lisesinde tamamlamıştır. 2002 yılında kazandığı Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2006 yılında başarıyla bitirmiştir.

2007 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Yrd. Doç.Dr. Mecit AKSU danışmanlığında hazırladığı " Bazı Metal Borürlerin Sentezi " başlıklı teziyle 2009 yılında mezun olmuştur.

### İletişim Bilgileri

**E-posta :** Umutkoyuncu34@gmail.com