

**BOR OKSİTTEN ELEMENTEL BOR TOZU ÜRETİM
PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Bahadır GÜNEY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2007
ANKARA**

Bahadır GÜNEY tarafından hazırlanan BOR OKSİTTEN ELEMENTEL BOR TOZU ÜRETİM PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. İbrahim USLAN
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Süleyman SARITAŞ

Üye : Prof. Dr. Bedri TUÇ

Üye : Prof. Dr. Mehmet Türker

Üye : Doç. Dr. İbrahim USLAN

Üye : Doç. Dr. Nuri DURLU

Tarih : 29 / 05 / 2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Bahadır GÜNEY

**BOR OKSİTTEN ELEMENTEL BOR TOZU
ÜRETİM PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Bahadır GÜNEY

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mayıs 2007**

ÖZET

Bor, doğada tüm canlıların yaşantısını devam ettirmesi için vazgeçilmez ve en yaygın kullanım alanına sahip olan elementlerden birisidir. Sanayinin en önemli temel taşlarından olan bor ürünleri, katma değerinin çok yüksek olması nedeniyle Türkiye için çok önemlidir.

Bor ile ilgi yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, bunların çoğunun rafine ürün elde etmek yerine minerali işlemek, bor oksit içeriğini artırmak, üretim yöntemi geliştirmek ve sıcaklık, parçacık boyutu gibi parametrelerin üretime etkilerini araştırmak olduğu görülmüştür.

Literatürde geçen elementel bor tozu üretim teknikleri; bor tuzlarının (KBF_4) elektroliz ile indirgenmesi, uçucu bor halidlerin (BBr_3) hidrojen ve tungsten teli yardımı ile indirgenmesi, bor hidrit (B_2H_6) ve bor halidlerin termal ayrışması olarak bilinmekte fakat bor üretim yöntemleri ile ilgili dünya genelindeki gizlilik nedeniyle tekniklerin ayrıntıları hakkında bilgi edinilememiştir.

Bu çalışma ile elementel bor tozu üretim yöntemlerine bir yenisi eklenmiştir. Bu yöntem, elementel bor tozunu mekanik öğütme tekniği ile oda sıcaklığında üretilebileceğini göstermiştir. Bu amaçla

magnezyum (Mg) ve bor oksit (B_2O_3) tozlarının, atritör ve spekte farklı parametreler kullanılarak, öğütme sırasında reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Tepkimenin gerçekleşmesi ile elementel bor (B) ve magnezyum oksit (MgO) ürün olarak elde edilmiştir.

Farklı parametrelerde öğütülmüş olan numuneler XRD’de analiz edilmiş ve elde edilen pik değerleri patern değerleri ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Elementel bor tozu tayini yapmak için iki numune ICP-OES’de analiz edilerek 100 mg’lık numunede 11,7 mg (olması gereken: 15,17) elementel bor tozu tespit edilmiştir. SEM ile magnezyum, bor oksit ve öğütülmüş iki numuneye ait fotoğraflar çekilmiştir. Ayrıca SEM’de iki numune üzerinde haritalama yapılarak elementel bor ve magnezyumun renklendirilmiş görüntüleri alınmıştır.

Bu çalışma neticesinde magnezyum ve bor oksitin (toz/bilya oranı 1/48 ve 1/36, öğütme süresi 120 dk alınmak suretiyle) mekanik öğütülmesi ile bor oksit içindeki bor indirgenerek % 77’lere varan oranlarda elementel bor tozu üretilebildiği görülmüştür.

Bilim Kodu : 914.1.092
Anahtar Kelimeler : Bor oksit, elementel bor, öğütme, speks
Sayfa Adedi : 99
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. İbrahim Uslan

**INVESTIGATION OF PRODUCTION PARAMETERS OF
ELEMENTAL BORON FROM BORON OXIDE**

(M.Sc.Thesis)

Bahadır GÜNEY

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May 2007

ABSTRACT

Boron is one of the common and necessary elements for all living beings to continue their lives in nature. Products of boron are the most important foundations of industry and also it is very important for Turkey because of the high value added.

According to the researches which are about boron; most of them are instead of getting the refined products, to process minerals, to increase the content of boron oxide, to improve the method of production and to investigate the effects of parameters such as heat and the size of particle on the production.

In literature, the production techniques of elemental boron powder is known like that to produce of molten salts of boron (KBF_4) compounds by electrolysis, to reduce volatile B halides (BBr_3) by hydrogen on a hot tungsten wire and thermal decomposition of boron hydrides and halides; but all around the world the secrecy of methods about boron production prevent to obtain information about the details of techniques.

With this study, a new technique is added to the production methods of other elemental boron powder. This method is shown that elemental boron powder is produced by mechanical milling techniques at room temperature. With this purpose, during milling magnesium (Mg) and boron oxide (B_2O_3) powders are provided to react by using different parameters in attritor and spex. Elemental boron (B) and magnesium oxide (MgO) are obtained as a product after this reaction.

The samples which are milled in different parameters are analyzed at XRD and are interpreted by comparing values of peak and pattern in the end. Two samples are analyzed at ICP-OES for determining elemental boron powder and 11, 7 mg of elemental boron powder is determined in the sample that is 100 mg. Magnesium, boron oxide and the two milled samples are pictured at SEM. In addition, from SEM pictures of elemental boron powder and magnesium which is colorful are obtained by the method of mapping.

As a result of this study, magnesium and boron oxide are milled mechanically (powder to ball weight ratio by taking 1/48 and 1/36 and 120 minutes for milling time) and with this process, boron which is in the boron oxide is reduced and finally obtained with the yield of 77%.

Science Code	: 914.1.092
Key Words	: Boron oxide, elemental boron, milling, spex
Page Number	: 99
Advisor	: Assoc.Prof. Dr. İbrahim Uslan

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışman hocam Doç. Dr. İbrahim USLAN'a, değerli katkılarıyla yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Süleyman SARITAŞ'a, laboratuvar çalışmalarımda yardımını esirgemeyen Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği'nden Arş. Gör. Çetin ÇAKANYILDIRIM'a ve Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü'nden Arş. Gör. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne, ICP-OES analizlerinde yardımcı olan halam Kerime GÜNEY'e, XRD sonuçlarının yorumlanması ve değerlendirilmesinde bana yardım ve desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Nuri DURLU'ya, atritör ve speks değirmenlerinde yapılan çalışmalara 2001K120590 nolu proje ile destek veren DPT'ye ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. BOR	2
2.1. Borun Özellikleri.....	2
2.2. Bor Mineraller ve Doğada Bulunuş Şekilleri.....	4
2.3. Bor Türevleri ve Özellikleri.....	7
3. TÜRKİYE VE DÜNYADA BOR.....	10
3.1. Türkiye ve Dünyada Bor Rezervleri	10
3.2. Dünyada Bor Üretim Yöntemleri.....	14
3.3. Dünya Bor Üretimi ve Ticareti.....	16
3.4. Bor Mineralleri ve Rafine Bor Ürünlerinin Önemi.....	25
3.4.1. Bor ve rafine bor ürünlerinin kullanım alanları.....	25
3.5. Bor ve Rafine Bor Ürünlerinin Geleceği.....	36
4. EKSTRAKTİF METALURJİ.....	38
4.1. Mekanik-Kimyasal Sentez.....	39

	Sayfa
4.1.1. Bilyalı değirmen	41
4.1.2. Atritör değirmeni	43
4.1.3. Speks değirmeni	46
4.2. Doğrudan İndirgeme	49
4.3. Karbonil Yöntemi.....	51
4.4. Elektroliz	52
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	54
5.1. Atritör Uygulamaları	55
5.1.1. Birinci atritör uygulamaları.....	55
5.1.2. İkinci atritör uygulamaları.....	59
5.2. Speks Uygulamaları.....	60
5.2.1. Birinci speks uygulamaları	60
5.2.2. İkinci speks uygulamaları.....	64
5.2.3. Üçüncü speks uygulamaları.....	68
5.3. ICP-OES (Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektr.).....	73
5.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskop).....	77
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	81
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	88
KAYNAKLAR	90
EKLER.....	94
EK-1 Desen tabloları.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik özellikleri.....	2
Çizelge 2.2. Bor elementinin kimyasal özellikleri.....	3
Çizelge 2.3. Bor elementinin fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.4. Ticari önemi olan bor mineralleri ve bulunduğu yerler.....	5
Çizelge 2.5. Ticari bor türevleri.....	8
Çizelge 3.1. B ₂ O ₃ bazında dünya toplam bor rezervleri	11
Çizelge 3.2. Türkiye'deki bor mineralleri ve rezervleri.....	13
Çizelge 3.3. Dünyadaki bor üreten firmalar ve üretim miktarları.....	17
Çizelge 3.4. Dünya bor satışı, değeri ve eti maden'in payı	24
Çizelge 3.5. Dünya bor satışları.....	25
Çizelge 6.1. Atritör uygulamaları ve kullanılan parametreler.....	83
Çizelge 6.2. Atritör uygulamalarında elde edilen ürünler.....	83
Çizelge 6.3. Speks uygulamaları ve parametreleri ile elde edilen ürünler.....	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Bilyalı değirmen.....	42
Şekil 4.2. Öğütmenin toz üzerindeki etkisi	42
Şekil 4.3. Öğütme ile elde edilen toz şekilleri	43
Şekil 4.4. Atritör öğütme haznesi ayrıntısı.....	45
Şekil 4.5. Speksin ayrıntılı görüntüsü	47
Şekil 4.6. Doğrudan indirgeme ile elde edilen süngerimsi toz şekli	49
Şekil 4.7. Tipik bir elektrolitik banyo	52
Şekil 4.8. Elektroliz ile elde edilen üzüm salkımı şeklindeki toz.....	53
Şekil 5.1. Magnezyuma (Mg) ait XRD grafiği.....	54
Şekil 5.2. Birinci atritör uygulamasındaki üç numuneye ait XRD grafiği.....	58
Şekil 5.3. İkinci atritör uygulamasındaki üç numuneye ait XRD grafiği.....	59
Şekil 5.4. Spekte 9 dk öğütülen numunenin XRD grafiği	62
Şekil 5.5. Spekte 15 dk öğütülen numunenin XRD grafiği	63
Şekil 5.6. Spekte 20 dk öğütülen numunenin XRD grafiği	63
Şekil 5.7. Toz/bilya=1/48 olan deneylere ait XRD grafikleri (90-180dk).....	66
Şekil 5.8. 300 dk süre ile spekte öğütülen numunenin XRD grafiği.....	67
Şekil 5.9. Toz / bilya= 1/48 olan deneylere ait XRD grafikleri.....	70
Şekil 5.10. Toz/bilya=1/36 olan deneylere ait XRD grafikleri.....	71
Şekil 5.11. B-MgO yapay karışımın XRD grafiği.....	73
Şekil 5.12. ICP-OES dalga boyu – konsantrasyon eğrisi.....	76
Şekil 6.1. Matteazzi ve Ricceri'ye ait makalede verilen XRD grafikleri.....	85

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Tinkal, kolemanit ve üleksite ait resimler.....	5
Resim 4.1 Atritör.....	44
Resim 4.2. Speks.....	47
Resim 5.1. ICP-OES (Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektr).....	74
Resim 5.2. SEM'in şematik yapısı.....	77
Resim 5.3. 1/36-180 dk'lık numuneye ait SEM görüntüleri (x1000).....	78
Resim 5.4. 1/48-120 dk'lık numuneye ait SEM görüntüleri (x1000).....	79
Resim 5.5. 1/36 - 180 dk ve 1/48 - 120 dk'lık numunelerin SEM'de haritalama görüntüleri.....	80
Resim 6.1. Magnezyuma (Mg) ait SEM fotoğrafı (x250).....	81
Resim 6.2. Bor oksite (B ₂ O ₃) ait SEM fotoğrafı (x100).....	82

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklama
XRD	X-ışını kırınımı
ICP-OES	Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop

1.GİRİŞ

Bir çok bilim adamının "21. Yüzyılın petrolü" olarak tanımladığı ve uzay teknolojisinden, bilişim sektörüne, nükleer teknolojiden savaş sanayiine kadar pek çok alanın vazgeçilmez hammaddesi durumuna gelen bor madeni, ülkemizin belki de elinde bulundurduğu en stratejik varlık durumundadır. Borların kullanım alanları çok yaygın, katma değeri ve kar marjı çok yüksek olup Türkiye yüksek kaliteli rezervlere sahip olması nedeniyle dünya piyasasında söz sahibidir.

Dünya ham bor üretimi doğal kaynaklara dayandığından bor mineral madenciliği yapan dikkate değer firma sayısının oldukça sınırlıdır. Ancak rafine ve ileri bor ürünleri üretimine gelindiğinde durum daha da bir farklılık arz etmektedir. Özellikle ham bor kaynaklarından yoksun olan Avrupa, orta ve uzak doğuda irili ufaklı onlarca şirketin bor rafine ve ileri bor ürünleri tesisleri vardır. Sadece kaynağa sahip olmak yeterli değildir. Bu kaynakları yeni üretim yöntemleri geliştirerek işlemek gereklidir.

Uzay, havacılık, otomotiv, demiryolu, betonarme onarım ve takviyesi, nükleer reaktör, gaz türbini, ısı değiştiriciler, roket nozülü vb. alanlarda yüksek dayanım, hafiflik, ısıl dayanım gibi mekanik işlevler sağlamak amacıyla bor kullanılmaktadır. Bor ve rafine bor ürünleri ve bunlardan mamul alaşımlar ileri malzeme yapımının vazgeçilmez temel girdileridir.

Bu çalışmada ileri bor ürünlerinden biri olan elementel bor tozu üretim parametreleri araştırılmıştır. Bu amaçla, bor oksit ve magnezyum tozları argon atmosferinde, oda sıcaklığında atritör ve speks tipi değirmenlerde farklı parametreler kullanılarak öğütülmüştür. Daha sonra elde edilen toz karışımları XRD’de analiz edilerek oluşan zirveler desenlerle karşılaştırılarak elementel bor oluşumu araştırılmıştır. Oluşan bor miktarı ICP-OES’de analiz sonucu tespit edilmiştir. Elde edilen toz karışımlarının SEM cihazında resimleri çekilmiştir.

2. BOR

2.1. Borun Özellikleri

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

Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklıdır. Doğada serbest bir element olarak değil tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Ancak çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Elmaştan sonra en sert elementtir. Bor elmaştan sonra ametaller arasında elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Borun oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıftır, fakat yüksek sıcaklıklarda elektrik iletkenliği çok yüksektir [1]. Bor elementinin atomik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir [2].

Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik özellikleri [2]

Atomik çapı	1,17 Å ⁰
Atomik hacmi	4,6 cm ³ /mol
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹
İyonik çapı	0,23 Å ⁰
Elektron sayısı (yüksüz)	5
Nötron sayısı	6
Proton sayısı	5
Valans elektronları	2s ² p ¹

Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor, toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunur. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5 –9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,001-1,5 ppm aralığındadır. Bor, karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla olan ve oksijene karşı duyarlılığı çok yüksek olan bir elementtir. Bor suda çözülen, renksiz ve billursuz bir madendir.

Bor, amorf ve kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rhombohedral en çok çalışılmış olan kristalli polimorflarıdır. Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez [3]. Bor elementinin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'te verilmektedir [2].

Çizelge 2.2. Bor elementinin kimyasal özellikleri [2]

Elektrokimyasal eşdeğer	0,1344 g/amp-hr
Elektronegatiflik	2,04
Füzyon ısısı	50,2 kJ/mol
İyonizasyon potansiyeli	
-Birinci	8,298
-İkinci	25,154
-Üçüncü	37,93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190

Çizelge 2.3. Bor elementinin fiziksel özellikleri [2]

Atomik kütlesi	10,811
Kaynama noktası	4275K 4002°C 7236°F
Termal genleşme katsayısı	0,0000083 cm/cm/°C (0°C)
İletkenlik (elektriksel), (ısı)	1,0E ⁻¹² 10 ⁶ /cmΩ, 0,274 w/cmK
Yoğunluk	2,34g/cc 300K'de
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Elastik modülü (bulk)	320/GPa
Atomizasyon entalpisi	573,2 kJ/mole 25°C'de
Füzyon entalpisi	22,18 kJ/mole
Buharlaştırma entalpisi	480 kJ/mole
Sertlik (mohs), (vickers)	9,3 – 49000 MN m ⁻²
Buharlaştırma ısı	489,7 kJ/mole
Ergime noktası	2573K, 2300°C, 4172°F
Molar hacim	4,68 cm ³ /mole
Fiziksel durum	(20°C & 1 atm): Katı
Spesifik ısı	1,02 j/gK
Buhar basıncı	0,348 Pa 2300°C'de

2.2. Bor Mineralleri ve Doğada Bulunuş Şekilleri

Bor mineralleri yapılarında bulunan Ca, Na ve Mg elementlerine göre sınıflandırılırlar. Na kökenli olanlara tinkal, Ca kökenli olanlara kolemanit ve Na-Ca kökenli olanlara üleksit denir. Tinkal, kolemanit ve üleksite ait resimler Resim 2.1'de verilmiştir.

Bor madenleri içindeki B₂O₃ oranına göre değerlendirilir. İçerisinde B₂O₃ oranı yüksek olan bor mineralinin ticari değeri de yüksektir. Ticari önemi olan bor mineralleri, içerdikleri B₂O₃ yüzdeleriyle birlikte Çizelge 2.4'te verilmiştir. Bor mineralleri de kendi aralarında kristal suyu içeren boratlar, bileşik boratlar

(hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile), borik asit, susuz boratlar, borofluoritler, borosilikat mineralleri gibi alt gruplara ayrılabilir [4].



a)



b)



c)

Resim 2.1. Tinkal, kolemanit ve üleksite ait resimler a) Tinkal (boraks), b) Kolemanit, c) Üleksit

Çizelge 2.4. Ticari önemi olan bor mineralleri ve bulunduğu yerler [2,5]

MİNERAL ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ	B ₂ O ₃ (%)	BULUNDUĞU ÜLKELER
Tinkal(Boraks)	Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O	36,5	Türkiye-ABD-Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ . 4H ₂ O	51,0	ABD-Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 5H ₂ O	50,8	Türkiye-ABD-Meksika
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ . 8H ₂ O	43,0	Türkiye-ABD
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ . 5H ₂ O	49,6	ABD
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41,4	Kazakistan-Çin
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ . 7H ₂ O	49,8	Türkiye
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ . 2H ₂ O	26,7	Kazakistan-Rusya
İnyoit	2CaO.3 B ₂ O ₃ .13 H ₂ O	37,6	ABD
Hidroborasit	CaO.MgO.3 B ₂ O ₃ .6 H ₂ O	50,5	Rusya
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Potas yatak. yan ürün
Sasolit(Doğal B. Asit)	H ₃ BO ₃	56,3	İtalya

Boraks (Tinkal) (Na₂B₄O₇.10H₂O), tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri

renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2,5, özgül ağırlığı $1,7 \text{ g/cm}^3$ ve B_2O_3 içeriği %36,6'dır. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir.

Kernit (Razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller şeklinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı $1,95 \text{ g/cm}^3$ ve B_2O_3 içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlesinin alt seviyelerinde yer alır. Dünyada ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur.

Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), tabiatta masif, karnıbahar 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. B_2O_3 içeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır.

Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İçdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur.

Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 2,42'dir. B_2O_3 içeriği %50,8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelekde, dünyada ise A.B.D.'de bilinen birçok yatak vardır.

Pandermit (Priseit) ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında Pandermit gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49,8'dir.

Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50,5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur [3].

2.3. Bor Türevleri ve Özellikleri

Bor cevherlerinin yapılarındaki kil bileşiklerinin arındırılması için yapılan yıkama ve zenginleştirme işlemi sonucu elde edilen ürün ham bor (konsantre) olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri konsantre bor ve/veya öğütülmüş konsantre bor halinde piyasaya sanayi girdisi olarak belli miktarlarda sunulabilmekte, geriye kalanı ise sanayide rafine bor bileşikleri halinde kullanılmaktadır.

Bor bileşiklerinin üretimi doğadaki bor minerallerinin madencilik, cevher hazırlama ve metalurjik işlemlerden özenle geçirilmesinden sonra gerçekleştirilmektedir. Bor mineral veya cevherleri doğadaki halleriyle ticari önem taşıyabilirler, ancak farklı tipteki rafine bor bileşiklerinin üretilmesi için bazen teknolojik işlemlere tabi tutulurlar. Bu bor bileşikleri içerdikleri B_2O_3 miktarına veya taşıdıkları fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre farklı alanlarda kullanım alanı bulurlar. Bazı ticari bor türevleri içerdikleri B_2O_3 miktarlarına göre sırasıyla Çizelge 2.5'te gösterilmiştir [7].

Üleksit Konsantre ülkemizde rafine ürün üretiminde kullanılmamakta olup sadece konsantre ürün olarak yurt dışına satılmaktadır. Bor madenlerinden, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu borik asit, tinkalin rafine edilmesi ile boraks pentahidrat ve dekahidrat (boraks), boraks pentahidrat'ın kalsine edilmesi ile susuz boraks, tinkalin veya boraksın hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu da sodyum perborat elde edilmektedir.

Eti Maden'in konsantre ürün olarak pazarladığı ve rafine ürün üretiminde kullandığı konsantre bor cevherleri Tinkal Konsantre ve Kolemanit Konsantredir.

Çizelge 2.5. Ticari bor türevleri [7]

Bor Türevi	Kimyasal formülü	% B ₂ O ₃	% H ₂ O
Susuz Borik Asit	B ₂ O ₃	100	0,0
Susuz Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69,2	0,0
Borik Asit	H ₃ BO ₃	56,4	43,6
Boraks Pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,8	30,9
Boraks Dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	47,2
Sodyum Perborat tetrahidrat	NaBO ₃ .4H ₂ O	22,7	46,8
Sodyum Perborat monohidrat	NaBO ₃ .H ₂ O	34,8	18

Bu ürünler dışında, genellikle yüksek teknoloji gerektiren yöntemler ile dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan özel bor kimyasalları mevcuttur [2]. 250 civarında sektörde nihai ürün olarak kullanılan bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanları;

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

olarak sıralanabilir.

Yüksek saflıkta B_2O_3 (% 99), Borik asitin iki aşamada dehidrasyonu yöntemiyle üretilir. Önce borik asit suyunu kaybederek metaborik asite dönüşür. Daha sonra metaborik asit tekrar dehidrasyona uğrayarak bor oksite dönüşür. Bor oksit aynı zamanda amonyum pentaboratın ($NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$) 500-900 °C'de termal bozunması ile de oluşur.

Amorf yapıda elementel bor günümüzde askeri amaçlı olarak karakteristik yeşil renkli hedef aydınlatma malzemesi ve roketlerde ateşleyici olarak kullanılmaktadır. Kristalin bor ise metal borürlerin hazırlanmasında kullanılır. Yarı iletkenlerde dopant element olarak ve laser teknolojisinde kullanılmaktadır.

Karbon ve borik asitin 2 260 °C'de reaksiyona girmesiyle üretilen bor karbür en sert malzemelerden biridir. Makine ve çalışma aletleri yüzeylerinin işlenmesinde (matkap uçları, dişliler, rulman yatakları, pres kalıpları, frezeler vb.), seramik ve sert çalışma malzemelerinin işlenmesinde (kuvars, optik camlar vb.), nükleer kalkan ve termik nötronların tutulmasında, metal matriks kompozitlerinde kullanılmaktadır [2].

Bor hidrür serisindeki bileşikler ise bir gaz olan diboran, bir sıvı olan pentaboran ve bir katı olan dekaboran olarak bilinir. Bu bileşikler genellikle yakıt olarak kullanılmaktadır. Verdikleri enerji açısından diboran 31 220 BTU ve dekaboran 27 850 BTU gücündedir.

Bor nitrür renkli yumuşak bir katı olup refrakter özelliği dolayısıyla grafitte benzer. 650 °C'deki oksidasyon sıcaklıklarında lifsi yapıda üretilen bor nitrür mukavemet ve elastisite yönünden cam yününe çok benzer, fakat ağırlıkça hafif ve sıcaklığa daha dayanıklıdır. Bor nitrür yüksek basınç ve sıcaklığa tabi tutulduğunda elmas sertliğinde kübik kristaller oluşturur.

Uç bir ürün olan ferrobora ise %0,2 – 2,4 oranında bor içeren bor – demir alaşımının adı olup, özel kalitedeki çeliklerin üretiminde kullanılmaktadır.

3. TÜRKİYEDE VE DÜNYADA BOR

3.1. Türkiye ve Dünyada Bor Rezervleri

Dünyada önemli bor yataklarının Türkiye, Rusya ve ABD’de olduğu bilinmektedir. Ülkemizden sonra dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD’nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölü’ndedir. Yine aynı bölgede Searles Gölünde de önemli borat yatakları mevcuttur.

Birleşik Devletler Topluluğu’nun (BDT) magnezyum borat yatakları Hazar Denizi’nin kuzeyinde İnder yöresinde ve Baykal Gölü yakınlarında bulunmaktadır. Çin’deki bor yatakları hakkında geniş bir bilgi yoktur. En önemli yatak Tainghai yöresindedir. Kuzeybatı Arjantin’deki borat mineralizasyonu küçük ve dağınık yataklar halindedir. En önemli yataklar Salar del Hombre Muerto havzasındaki Tincalayu’dadır. Şili, Antofagasta eyaletinin Salar de Ascaten yöresinde üleksit yataklarına sahiptir.

Dünya bor rezervleri genellikle üç bölgede toplanmaktadır: [3]

1. Türkiye’yi de içeren Güney-Orta Asya orojenik kemeri
2. Amerika’da Güney-Batı Mojave Çölü
3. Güney Amerika And Dağları kuşağı

Türkiye, B_2O_3 bazında, dünyadaki toplam rezervin yaklaşık %63’üne sahip olup, ülkemizde ağırlıklı olarak üleksit, kolemanit ve tinkal rezervleri mevcuttur. Bu rezervler genel olarak Ege Bölgesi’ne dağılmış durumdadır. Dünyada bor oksit miktarı baz alınarak tespit edilen 1 275 milyon ton olan dünya toplam bor rezervinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 3.1.’de verilmektedir [1,5].

Çizelge 3.1. B₂O₃ bazında dünya toplam bor rezervleri [1,5]

ÜLKE	REZERV MİKTARI (10 ³)	% B ₂ O ₃
A.B.D	209 000	16,4
Arjantin	9 000	0,7
BDT	136 000	10,7
Bolivya	19 000	1,5
Çin Halk Cumhuriyeti	36 000	2,8
Peru	22 000	1,7
Şili	41 000	3,2
Türkiye	803 000	63
TOPLAM	1 275 000	100

Türkiye bor ve bor kaynakları açısından dünyanın en büyük ülkesi konumundadır. Üstelik henüz ciddi anlamda bir rezerv tespiti de yapılmamıştır. Türkiye dışında ikinci büyük rezerv ise Amerika'da bulunmaktadır. Roskill raporlarında; Türk bor rezervlerinin dünya bor rezervlerinin %63-70'ini teşkil ettiği geri kalan %30-37'lik kısmının Amerika, Arjantin, Bolivya, Şili, Çin, İran, Kazakistan, Peru ve Rusya'da olduğu belirtilmektedir. Ayrıca ABD rezervlerinin dünya rezervlerinin %24'ünü teşkil ettiği ifade edilmektedir. Bu ifadeler dikkate alındığında dünyanın diğer bölgelerinde bulunan bor rezervlerinin miktar ve kalite açısından ihmal edilebilir boyutta olduğu kendiliğinden ortaya çıkar.

Roskill raporlarında yer alan Türkiye dışındaki değerlendirmelere rezervlerin ikinci büyük parçasının ABD olması ve ABD ve sahip olduğu maden arama teknolojileri dikkate alındığında katılmak mümkündür. Keza Çin, Rusya ve Kazakistan içinde bu durumun geçerli olduğu düşünülebilir. Ancak dünya bor rezervlerinin %24'ünün elinde olduğu iddiasında bulunan ABD'nin

Türkiye'den doğrudan yıllık 350 - 400 ton ham ve rafine bor ithal etmesi de ciddi anlamda bir soru işareti doğurmaktadır.

Oysa Türkiye açısından bu durumun geçerli olduğunu iddia ve kabul etmek mümkün değildir. Türkiye'de yer alan rezervlerin değerlendirmeye konu olan bölgeleri çok ciddi anlamda rezerv tesbit açısından çalışılmış bölgeler değildir. Devletleştirmeyi müteakip Eti Maden'de toplanan imtiyazlı sahalar 20 000 km² gibi oldukça geniş bir alana ulaşmış ve ağırlıklı olarak da bu alanların rezerv tesbit çalışmaları yapılmamıştır. Eti maden'in sahip olduğu sahalar üzerinde bir rezerv tesbit çalışması yapıldığında hali hazırda muhtelif kaynaklarda 2-2,5 milyar ton olduğu söylenip yazılan bor rezervlerimizin kötümser bir yaklaşımla 10 milyar ton ve üzeri rezerv rakamlarına ulaşmasını engelleyecek bir durumda yoktur.

Kalite açısından da bor rezervlerimiz, dünyadaki diğer bor rezervlerinden ciddi bir üstünlükle ayrılır. Ülkemiz kolemanit ve üleksit üretiminde dünyanın doğal lideri ve tekeli konumundadır [6].

Bor ve bor ürünleri ile ilgili olarak bugün için dünyada bir rezerv sorunu bulunmamaktadır. Bu sebeple, büyük rezervlere sahip olmak kendi başına bir anlam ifade etmemektedir. Bu rezervden sağlanacak faydanın en üst seviyeye çıkarılabilmesinin şartlarını oluşturmak çok daha önem kazanmaktadır.

Ülkemiz rezervlerinin ağırlıklı olarak kolemanitten oluştuğu bilinmektedir. Ülkemizde toplam 1,8 milyar ton dolayında bulunan kolemanite karşılık diğer ülkelerdeki toplam kolemanit rezervi miktarı ise 100 milyon ton civarındadır. Bu değer, üretimde kolemanit kullanımının daha ekonomik ve zorunlu olacağı öngörülen sanayi alanlarında, ileride ortaya çıkacak olan büyük avantajımızı da bugünden ortaya koymaktadır. Ülkemizdeki bor mineralleri ve bulunduğu yerler rezerv miktarlarıyla birlikte Çizelge 3.2'de verilmiştir [7].

Çizelge 3.2. Türkiye'deki bor mineralleri ve rezervleri [7]

İl/ilçe	Bulunan Bor Mineralleri	Cevher Rezervi (1 000 ton)	B ₂ O ₃ Tenörü %	B ₂ O ₃ İtibariyle Rezerv (1 000 ton)
Balıkesir Bigadiç	Kolemanit (en çok) Üleksit (yan ürün)	1 029 722	35	360 403
Kütahya Emet	Kolemanit (en çok) Üleksit (yan ürün) Meyerhofferit (yan ürün) Probertit (yan ürün) Tünelit (yan ürün) Hidroborasit (yan ürün)	886 743	35	310 360
Eskişehir Kırka	Tinkal (en çok) Üleksit (2. derece) Kolemanit (3. derece) Kernit (yan ürün)	518 535	25	129 634
Bursa Kestelek	Kolemanit (en çok) Probertit (yan ürün) Hidroborasit (yan ürün) Meyerhofferit (yan ürün) Üleksit (yan ürün)	8 142	35	2 850
TOPLAM		2 443 142		803 247

Rezerv ömürlerine baktığımızda durum çok daha çarpıcıdır. Görünür ekonomik rezerv bazında dünya tüketimini tek başına karşılama süresi yönüyle ülkemizin yatakları şu anda US Borax kontrolündeki rezervlerin yaklaşık 7 katı olup, analistlere göre son yıllardaki tüketim artış hızı da

dikkate alındığında 80 yıl sonra ülkemizin yataklarının dünyada tek bor kaynağı olma olasılığı çok yüksektir.

3.2. Dünyada Bor Üretim Yöntemleri

Bor mineralleri, doğada masif olarak diğer mineral ve kayalarla birlikte veya çözelti olarak sulara bulunmaktadır. Dolayısıyla üretim yöntemleri de bulundukları yer ve derinliğe göre değişmektedir. Karada masif olarak bulunan bor bileşikleri; cevherin bulunduğu derinliğe ve fiziksel yapısına bağlı olarak açık ocak veya kapalı ocak yöntemi veya çözelti madenciliği yöntemi ile üretim yapılmaktadır. Sulara bulunan borlar ise özellikle çözelti madenciliği yöntemi ile üretilmektedir.

Dünyada en fazla bor minerali açık ocak yöntemi ile üretilmektedir. Cevher, örtü tabakasının fiziksel özelliklerine göre delme-patlatma ile gevşetilir. Cevherin üzerindeki örtü tabakası alındıktan sonra cevher çıkarılır. Bu işlemler sırasında ekskavatör ve loderler kullanılır.

Amerika, Türkiye, Arjantin, Şili, Çin ve Rusya'da açık ocak yöntemi ile üretim yapılmakta olan ocaklar mevcuttur. Ayrıca, Güney Amerika ve Çin'de üst kayacın alınmasından sonra el ile selektif madencilik yapılmakta olduğu bilinmektedir.

Açık ocak yöntemine göre daha pahalı olan yeraltı madenciliği ise Türkiye (Bigadiç), Amerika (Billie Madeni, Death Valley) ve Çin (Lioning)'te yapılmaktadır.

Diğer bir yöntem olan çözelti madenciliği ile; Amerika Searles Lake, Kaliforniya ve Çin-Qinghai Basın'da ticari bor üretimi yapılmaktadır. 400 m derinlikteki, Kolemanit formasyonları, 20 000 ppm'lik bor, Forth Cady tarafından üretilmektedir. %5'lik hidroklorik asit enjekte edilip 8 saat bekletildikten sonra yüzeye pompalanmaktadır. Daha sonra kireç eklenerek

%43 B_2O_3 kolemanit üretilmektedir. Aynı yöntemle borik asit üreten yerler mevcuttur.

Ayrıca bor mineralleri üzerinde cevher zenginleştirme işlemi yapılmaktadır. Bor mineralleri endüstride ham, rafine ve bor kimyasalları şeklinde kullanılmaktadır. Ancak, safsızlıklardan ayrıştırılmış kaliteli cevherler daha fazla tercih edilmektedir.

Zenginleştirme teknikleri; operasyonun ölçeğine ve cevherin çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Zenginleştirilmiş üleksit, kolemanit, boraks veya borik asit alışılmış madencilik operasyon nihai ürünleridir.

Kolemanit konsantreleri direk cam endüstrisinde veya borik asit tesislerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. ABD kolemaniti ortalama %37 B_2O_3 flotasyon ürünü veya %42 B_2O_3 içerikli kalsine edilmiş şekilde satılmaktadır. Türk kolemaniti ise ortalama %40-42 B_2O_3 içerikli olarak satılmaktadır.

Searles Gölündeki tuzlu sulardaki borlardan ise buharlaştırma ve kristalleşme ile boraks ürünleri veya borik asit elde edilmektedir.

Güney Amerika'da üretilmekte olan borlar kurutulup, elekten geçirilerek paketlenmektedir. Daha sonra hidroklorik asit ilave edilerek borik asit elde edilmektedir.

Boraks-kernit cevherleri (ABD, Türkiye, Arjantin gibi) kırılıp yıkandıktan sonra, yeni işlemlerden geçirilerek kristalleştirilmekte, santrifujlenmekte ve kurutularak boraks dekahidrat, pentahidrat ve susuz boraks gibi ürünler elde edilmekte veya borik asit elde etmek için hammadde olarak kullanılmaktadır.

Türkiye’de kolemanit ve üleksit cevherleri ocaklardan alındıktan sonra kırılmakta, yıkanmakta ve sınıflandırılarak konsantre olarak yurtiçi veya yurt dışı pazarda hammadde veya nihai ürün olarak kullanılmaktadır [3].

3.3. Dünya Bor Üretimi ve Ticareti

Dünyada 1970’de 768 000 ton B_2O_3 olan üretimi, 1977’den itibaren yılda üretim 1 144 milyon tona (B_2O_3) yükselmiştir. Bu durum, büyük ölçüde Türkiye’deki üretim artışından ileri gelmektedir. Ülkemizde bor üretimi 1970’de 122 000 ton B_2O_3 den, 1996’da 494 000 ton B_2O_3 ’e ulaşmıştır. Amerika’nın bor üretimi ise tersine, nispeten sabit kalarak 510-730 000 ton B_2O_3 arasında değişim göstermiştir. Dünyadaki bor üretimindeki artış Türkiye bor üretim artışından kaynaklanmıştır.

Bu süre içinde Güney Amerika ve Çin’in de üretimleri artmış, Bağımsız Devletler Topluluğu ülkelerindeki ise düşmüştür.

Bilgilere göre 1999 yılı bor üretiminde Türkiye 1 550 bin ton ile lider durumdadır. ABD 1 270 bin ton ile ikinci, Rusya ise 1 000 bin ton ile üçüncü durumdadır. Toplam üretim ise yaklaşık 4 470 bin ton ile az miktarda bir artış (%2’lik) göstermiştir.

Dünya bor piyasası oligopol piyasadır. Oligopol piyasaları çok sayıdaki alıcıya karşılık bir malın az sayıda satıcısının bulunduğu piyasa biçimidir. Bu anlamda bor piyasasında ticari önem arz eden bor türleri üretim ve satışını, içinde Eti Maden’in de bulunduğu birkaç firma elinde tutmaktadır. Bu firmalar ve üretim miktarları Çizelge 3.3.’te verilmiştir [6].

Çizelge 3.3. Dünyadaki bor üreten firmalar ve üretim miktarları [6]

Firma	Ülke	Üretim (Bin ton B ₂ O ₃)
Rio Tinto Borax (U.S. Borax)	ABD	560
Borax Argentina	Arjantin	27
Eti Maden İşletmeleri	Türkiye	475
Devlet Organizasyonları	Çin	140
JSC Bor	Rusya	73
NACC	ABD	60
QUIBORAX	Şili	60
Sucersal Argentine	Arjantin	30
SQM Salar	Şili	16
İncaBor	Peru	13
Diğer		57

Arjantin; dünyada bor üretilen en önemli ülkelerdendir. 1998 yılında 123 000 ton B₂O₃ içeren 350 000 ton ham bor üretimi ile dünyada önemli bir yere sahiptir. Önemli bor rezervleri Jujuy, Salta ve Catamarca (Peru yakınlarında) bulunmaktadır. Genellikle; kolemanit, üleksit, tinkal veya inyoit türü mineraller bulunmaktadır. Önemli üreticiler ise; RTZ Corp'nin bağlı şirketi Borax Arjantina SA, Uluslararası SR Minerals Barbados şirketinin bağlı kuruluşu Sucersal Argentina ve Ulex SA'dır. Tinkal, kolemanit, üleksit ve inyoit / kernit üretilmektedir.

Bolivya'da 1998 yılı üretim yaklaşık 5 000 tondur. Yaklaşık 65 milyon ton, ortalama %55 B₂O₃ tenörlü borlar (özellikle tinkal ve üleksit) ile %65 tenörlü en az 8 milyon ton borik asit rezervi mevcuttur. Boron Chemicals Processes firmasının ki Boron Chemicals International Ltd ile Trans America Industries Ltd firmalarının ortak kuruluşu olup, 1992 yılında 30 000 ton ham bor cevheri üretimi yaptığı belirtilmektedir. Buradan üleksit, borik asit ve sodyum perborat

üretmiştir. Ayrıca, Boron Chemicals International ile Teck Corp 1992 yılında yıllık 75 000 ton sentetik kolemanit üretmek için anlaşmışlardır. Fakat bu proje daha sonra iptal edilmiştir (Roskill, 1999). 1996 yılında Boron Chemicals International ile Teck Corp. %16,6 B_2O_3 içeren yaklaşık 2 milyon ton rezerv tespit edilmiştir. Yıllık 75 000 ton üretim tesisi için 28 milyon \$ yatırım gerekmektedir.

Bolivya'da diğer bor üreticileri ise Compania Minera Tierra Ltd, Copla Ltda ve Lithium Company of America' dır. Bu firmalardan Compania Minera Tierra Ltd ve Copla Ltda üleksit üretimi yapmaktadırlar. Compania Minera Tierra Ltd ürettiği üleksiti öğütülmüş konsantre olarak %42 B_2O_3 bazında torbalı satmaktadır. Copla Ltda ise cüzi miktarda üleksit üretimi yaparak tamamını ihraç etmektedir.

Şili bor yatakları Arjantin ve Bolivya sınırında oluşmuştur. Esas üretimi üleksittir. En büyük üretici Quiborax olup, üleksit ve borik asit üretmektedir. Minera del Boro, Minera Ascotan, Boroquímica diğer küçük üreticilerdir. Şili 1998 yılında 170 000 ton cevher üretmiştir. 1997 yılında, 16 014 ton üleksit ve 28 593 ton borik asit ihraç etmiştir. 1996 yılında ise 12 718 ton doğal bor ihraç ve 8 206 ton ise ithal etmiştir. Minera del Boro ürettiği üleksit ve borik asiti Brezilya, Kolombiya ve ABD ve İsviçre'ye ihraç etmektedir. Quiborax ise dünyada bilinen en büyük üleksit yataklarına sahiptir. Tahmini rezervler toplamı 1 500 milyon ton B_2O_3 olarak verilmektedir. Firma borik asit, sentetik kolemanit ve satılık üleksit üretimi için 150 000 ton üleksit üretimi gerçekleştirmektedir. Yıkanmış üleksit esas alınarak cam elyafı endüstrisi için üretim yapılmaktadır. Şirket, 24 000 ton kapasiteli sentetik kolemanit tesisini 1995 yılında kapatmıştır.

Quiborax firması, Frank and Shulte/Almanya firmasının bir kolu olan Frank's Alloys and Mineral Corp.'u Asya, Avustralya ve Yeni Zelanda'da borik asit pazarlaması için tayin etmiştir. SQM firması ise borik asit ve üleksit

retmektedir. Az miktarda üleksit üreten Sdad Boroquimica ve borik asit üreten Occidental Chemical SAI gibi birçok Şirket vardır.

Çin Mineral Endüstrisi (China's Mineral Industry) verilen rapora göre Çin'in yıllık boraks üretimi 10 000 ila 18 000 ton/yıl borik asit ile 77 000 ila 110 000 ton/yıl boraks olarak belirtilmiŐtir. Çin'deki rezervlerin %59'unun %8,4 B_2O_3 muhtevalı boro-manyezit içerikli cevher olduğu ve bütün rezervlerin ise yaklaşık 860 000 ton B_2O_3 seviyesinde olduğu rapor edilmektedir.

Bu rezervlere ilave lityum bor rezervleri bulunmuŐtur. Net istatistikler olmamakla birlikte; US Geological Survey raporlarına göre; bor üretimi 1994 yılında 188 000 ton iken 1998 yılında 140 000 ton'a düşmüştür. Jilin, Lianoing, Quinghai ve Tibet bölgelerinde; boraks, borik asit , 12 000 ton kapasiteli ham bor, 300 000 ton kapasiteli ham demir bor ile askerit ve tetrabor üretilmektedir.

Peru'da esas bor üretimi üleksit olarak yapılmaktadır. Toplam rezervin 9 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. YıkandıŐ oĐtlmŐ cevherin B_2O_3 içeriği %32 ile %36 arasında değişmektedir. Peru'da, 1998 yılında; Quimica Oquendo firması tarafından yıllık 30 000 ton kapasiteli ve yüksek kaliteli borik asit tesisi açılmıŐtır. Şirket ayrıca; 15 000 ton/yıl kapasiteli üleksit tesisine sahiptir. Peru' da İtalyan Colorobbia Grup'un bir kolu olan Inka Bor tarafından da önemli oranda bor üretimi gerçekleştirilmektedir.

Eski Sovyetler Birliği'nin bor kaynaklarının büyük bir kısmının Kazakistan'da bulunduğu ve toplam retimnin %95'inin bu kaynaklardan karŐılandıĐı rapor edilmiştir. 1974 yılında 319 000 ton olduğu tahmin edilen bor retimnin 1996 yılında 1 milyon tonu geçmiŐ, ancak 1997-1998 yıllarında ise gerilediği tahmin edilmektedir. Kazakistan'ın ham bor retimnin ise yıllık yaklaşık olarak 40 000 - 50 000 ton olduğu tahmin edilmektedir.

Rusya'da bor depositleri Vladivostok yakınlarında olup, danburite ve datolite olarak elde edilmektedir. Bu mineraller direkt olarak cam üretiminde kullanılabilmekte veya diğer bor bileşikleri üretimi için hammadde olabilmektedirler. Boratlar; JSC (Dalnegorsk'da) Bor Firması tarafından üretilmektedir. Cevher %40-54 datolite bazlı olup, %8-10 B_2O_3 'e tekabül etmektedir. Bor, Rusya' da 200 000 ton/yıl kapasite ile en büyük borik asit üreticisi olup, 1994 yılında Japon Nippon Denko firmasıyla ortak bir kuruluş haline gelmiştir. Bu firmanın Japonya' da azalan borik asit üretimini karşılayacağı rapor edilmektedir. Kazakistan, 50 m derinlikte; %20 B_2O_3 içerikli 20 milyon ton rezerve sahiptir. Boratlar, JSC Inderbor tarafından üretilmektedir.

Sırbistan'da önemli bor rezervleri bulunduğu ifade edilmektedir. Baljevac'da %37 B_2O_3 tenörlü 140 000 ton görünür rezerv tespit edilmiştir. Piskanja'da ise %36-40 B_2O_3 tenörlü 10-12 milyon ton cevher tespit edilmiştir. 1996 yılında; Ibar 5 000 ton/yıl kapasiteli borik asit tesisi planlamıştır. Savaş nedeniyle borların aranması ve diğer yatırımlar tamamlanamamıştır.

İngiltere' de yerleşik RTZ Corp. PLC firması ABD ve Arjantin'de madencilik operasyonları yapan dünyanın en büyük bor üreticisi olan RTZ Borax'ın bir koludur. Firmanın Fransa ve İspanyadaki borat rafinerilerinde ve Hollanda' da bulunan stoklama ve terminalleri ile İngiltere' deki depolama tesislerinde ortaklığı bulunmaktadır. RTZ Borax'ın bir yan kuruluşu olan Borax Consolidated Ltd, 1980'li yıllarda Belvedere'deki tesislerinde borik asit üretimi gerçekleştirmiş ancak 1990 yılında kapatılmıştır. Bu tesisin üretiminin durdurulması nedeniyle oluşan boşluk Borax Francais SA'nın Coudekerque/Fransa fabrikasından karşılanmaktadır.

ABD, dünyada bor üretiminin %41'ini gerçekleştiren ve dünya görünür rezervlerinin %24'üne sahip olarak dünyanın en büyük borat üreticisidir. ABD Madencilik Bürosu (US Bureau of Mines)'nun 1996 tahminlerine göre ABD

görünür bor rezervleri 40 milyon ton B_2O_3 ve muhtemel rezervler 210 milyon ton B_2O_3 'tür. Bütün ABD rezervleri Güney Kaliforniya'da olup, başlıca cevherler tinkal, kernit ve tuzlu sulardaki boratlardır. Bor, Searles Lake ve Death Valley'de bulunmaktadır.

US Borax tarafından bordaki rezervler toplam 25,9 milyon ton B_2O_3 olarak bildirilmektedir. Searles Lake'deki rezervler ise 40 milyon ton sodyum borat olarak verilmektedir. Death Valley'de ise önem sırasına göre kolemanit, üleksit ve probertit rezervleri bulunmakta ve bu rezervlerin ortalama %18 ile 24 B_2O_3 bazlı olmak üzere 181 000 ton ile 13,6 milyon ton arasında olabileceği tahmin edilmektedir. ABD'de sentetik kolemanit cam sanayiinde kullanılmaktadır.

ABD üretimi ve genel değerlendirmesi göre ABD'de bor üretimi ilk kez 1864 yılında başlamıştır. 1979 yılında üretim 1,44 milyon ton ham cevher üretimi ile en üst noktaya ulaşmış ancak 1982 yılındaki ekonomik durgunluk nedeniyle üretim 1,12 milyon ton seviyesine düşmüş, daha sonra 1994 yılına kadar 1,05 milyon ton/yıl ile 1,25 milyon ton/yıl seviyesinde seyretmiştir. Ancak; 1994 yılında 1,1 milyon ton/yıl olan üretim, 1998 yılında 1,2 milyon ton olarak gerçekleşmiştir.

1998 yılı ABD ham bor üretimi 619 000 ton B_2O_3 olarak gerçekleşmiştir. 1997 rakamları ile ABD'nin 1997 yılı ihracatı sodyum borat olarak 473 000 ton, borik asit olarak 92 300 ton olduğu rapor edilmektedir. Ayrıca ABD'de 1997 yılı bor tüketiminin 403 500 ton B_2O_3 olduğu belirtilmektedir. Amerika'nın 1999 yılında 657 000 ton üretimine karşılık; 529 000 ton tüketimi olduğu belirtilmektedir. 1999 yılı borik asit ithalatının ise %37 Şili, %32 Türkiye ve %16 Bolivya, %6 İtalya ve %9'u diğer ülkelerden yapılmıştır. ABD'de bor üretimi yapan önemli şirketler;

US Borax Inc., sermayesinin tamamı RTZ Corp.'a bağlı RTZ Borax Ltd firmasının bir uzantısıdır. Firma raporlarına göre 1996 yılında 534 000 ton B_2O_3 üretimi ile dünyanın en büyük borat üreticisidir. US Borax Inc., bordaki bilinen en büyük sodyum borat yataklarından üretim yapmaktadır. 1957 yılından itibaren açık ocak olarak çalışmaktadır. bordaki rezervlerin %25 B_2O_3 bazlı 140 milyon ton cevher olduğu rapor edilmektedir.

Firma 1998 yılında; borik asit tesislerinin yıllık üretim kapasitesi 250 000 ton/yıl'a çıkarmıştır. Pentaborat tesisi üretim kapasitesi 900 000 ton/yıl, dekaborat 80 000 ton/yıl, susuz borik asit 5 000 -10 000 ton/yıl ile susuz boraks ise 25 000 ton/yıl'dır. Borik asit üretiminde kernit kullanılmaktadır ve ürettiği borik asit ile cam sanayiinde kolemanit ile rekabet etmektedir. US Borax Inc., ayrıca en büyük boraks pentahidrat üreticisidir. Bunun yanısıra Boron tesislerinde boraks dekahidrat ve susuz boraks da üretmektedir.

Harris Chemical Group bir holding olup, bu holdinge bağlı North American Chemical Co. (NACC) bor ve soda külü üretiminde faaliyet göstermektedir. NACC, Trona'da 175 kuyuda tuzlu su pompalamak suretiyle bu tuzlu suların buharlaştırma, karbonlama ve çözeltiye geçirme teknikleriyle bor elde etmektedir. Buradaki kapasitesi susuz boraks ve borik asit olarak 79 000 ton/yıl B_2O_3 'dür. Boraks pentahidrat ise 20 000 ton/yıl'dır. Firma Western'de aynı şekilde üretim yapmaktadır. Tesis kapasitesi 21 000 ton/yıl B_2O_3 'dür. Ürünler boraks dekahidrat, pentahidrat, susuz boraks ve borik asittir. Firmanın kabaca toplam 43 000 ton/yıl borik asit, 130 000 ton/yıl susuz boraks, boraks pentahidrat ve dekahidrat kapasitesi olduğu tahmin edilmektedir.

Fort Cady Minerals Corp. firmasının bor rezervlerinin Mojave Çölü'nde %6,4 B_2O_3 muhtevalı 150 milyon ton kolemanit cevheri olduğu rapor edilmektedir. Firma, 1996 yılından itibaren yılda 25 000 ton kolemanit üretimi planlamış ve yılda 90 000 ton borik asit üretmek üzere 100 milyon dolarlık da

bir yatırım yapmış, önce 4 000 ton kapasiteye çevirmiş, ancak 1999 yılında tekrar artış planlanarak, 90 000 ton/yıl kapasitede borik asit üreteceği rapor edilmiştir. Bu firma; borik asitten sentetik kolemanit (%45 B_2O_3 - Cadycal 100) üretmektedir.

American Borate Co. Death Valley'de 227 000 ton kapasiteli madene sahip olup , 1994 yılında 19 500 ton cevher ürettiği belirtilmektedir. İstatistikler yetersizdir. Şirket, 1986 yılında Eti Maden İşl.'le rekabet nedeniyle üretimine ara vermiş ve daha sonra tekrar üretime geçmiştir [3].

Dünya bor tüketim miktarı, üretim gibi 1970'den bu yana ikiye katlanmış olup, bu miktara sabit yıllık artışlarla değil, daha ziyade yoğun talep dönemlerinin sonucu olarak ulaşılmıştır.

Dünya borat tüketiminin %43'ü olan yaklaşık 640 000 ton B_2O_3 Fiberglas ve Cam Sektöründe, yaklaşık %19'u olan 270 000 ton B_2O_3 Deterjan Sektöründe ve yaklaşık %11'ine denk gelen 166 000 ton B_2O_3 Seramik Sektöründe tüketilmektedir. Kuzey Amerika'da Cam Endüstrisi tüketimin %50'sini, Avrupa da Deterjan Endüstrisi tüketimin %85'ini oluşturur. Seramik Endüstrisinde, tüketim Latin Amerika ve Asya'da Avrupa ve Kuzey Amerika'dan fazladır. Ülkemizde bor tüketimi çok düşük seviyelerde olup dünya tüketiminin %1-2'si civarındadır. 2000 yılında, ülkemizin bor tüketimi, 19 546 ton B_2O_3 olup, bunun %27'si demir çelik, %12'si cam ve cam elyafı, %38'si seramik ve firit, % 12'si deterjan, %5'i kimya ve %6'sı da diğer sektörlerde tüketilmiştir. ABD'de 1999 yılında 416 000 ton B_2O_3 tüketilmiş olup bu tüketimin, %73'ü cam endüstrisinde, %6'sı sabun ve deterjan endüstrisinde, %3'ü tarımda, %4'ü yangın geciktirme endüstrisinde, %3'ü seramik ve firit endüstrisinde ve %11'i diğer sektörlerde kullanılmıştır.

Türkiye'nin rafine ürün üretimi alanındaki ilk yatırımları, Batı Avrupa'nın teknoloji transferindeki katı tutumu nedeni ile o zamanki Doğu Bloku

lkelerinin teknolojilerinin alınması ile gerekletirebilmitir. Eti Maden, engellemeler nedeni ile dışarıdan temini mümkün olmayan teknolojileri büyük masraflar yaparak, deneme-yanılma yoluyla gerçekleştirmek zorunda kalmış ve bu alanda önemli mesafe kat etmiştir. Bugün, 1,5 milyon ton/yıl civarında olan Dünya bor (B_2O_3 olarak) retiminde Eti Maden %31 ve US Borax ise %41 gibi birbirlerine nispeten yakın pay alırken, yaklaşık 1,2 milyar \$/yıl olan parasal büyüklükten US Borax'ın aldığı %65'lik pay, Eti Maden'in %21 olan payından 3 kat daha fazladır. Bunun sebebi, Eti Maden'in 350 000 ton/yıl rafine bor ürünü satışına karşılık, US Borax'ın 1,3 milyon ton/yıl rafine ürün satışı gerçekleştirilmesidir.

Bor rezerv miktarları açısından bakıldığında en yüksek değerlere sahip olan ülkemizde, rafinasyon işleminin yetersizliği neticesinde elde edilen kazanç daha azdır. Bu durum izelge 3.4 ve izelge 3.5'te de görülmektedir [1]. Dünyadaki ham bor minerali satışının büyük bölümünün Eti Maden tarafından gerçekleştirildiği yine bu çizelgelerde de görülmektedir.

Çizelge 3.4. Dünya bor satışı, değerı ve Eti Madenin payı [1]

ÜRÜN ADI	SATIŞ MİKTARI (Bin ton B_2O_3)			SATIŞ DEğerİ milyon \$		
	DÜNYA	ETİ H.	%	DÜNYA	ETİ H.	%
Tinkal Kon.	61	61	100	26	26	100
Üleksit Kon.	141	69	49	49	24	49
Kolemanit kon.	185	175	95	92	82	89
Boraks Penta	503	120	24	325	78	24
Boraks Dekaa	74	14	19	69	9	13
Boraks Susuz	57	0	0,5	65	0	0
Borik Asit	268	28	1	257	17	7
TOPLAM	1 289	467	36	883	236	27

Çizelge 3.5. Dünya bor satışları [1]

ÜRÜN	DÜNYA Milyon US\$	ETİ MADEN Milyon US\$	ETİ MADEN PAYI (%)
Ham Bor	167,3	137,2	82,0
Rafine Bor Ürünleri	715,6	114,5	16,0
Sodyum Perborat	300	4,2	1,4
TOPLAM	1 182,9	255,9	21,7

3.4. Bor Mineralleri ve Rafine Bor Ürünlerinin Önemi

3.4.1. Bor ve rafine bor ürünlerinin kullanım alanları

Endüstriyel üretimde ham bor ve rafine bor ürünleri bünyesinde taşıdığı üstün özellikleri içerisine katıldığı üretim ve ürüne aktaran bu anlamda ikame edilemeyen bir kullanım alanına sahiptir. Üretimde ikame ham ve rafine bor ürünlerinin kendi arasında olmaktadır.

Özellikle gelişmiş ülkelerin sanayilerinin vazgeçilmez temel girdisi olan bor tıpkı evde pişirdiğimiz her yemeğe attığımız bir tutam tuz gibi sanayi üretim mutfakları olan hammadde hazırlama bölümlerinin, üretimde kullanılacak hammadde içine ppm seviyesinden %30'lara kadar kattığı olmazsa olmaz temel bir girdidir. Bu anlamda ham ve rafine bor ürünleri "Sanayinin Tuzu" unvanını haklı olarak elinde tutmaktadır.

Bor ve rafine bor ürünlerinin bu anlamda önemini ve ekonomik değerini daha iyi kavramak açısından kullanıldığı sektörlerle ve ürünlere bakmak yerinde olacaktır [3,5-7].

Cam sektörü

Bor, otomobil camları, labaratuvar camı, uçak camları, ileri teknoloji camlar, borcamlar, pyrex, optik camlar, borosilikat camlar(kamera ve mercek camı), saf silikat camlar (borosilikat camının ısı ve kimyasal işlemlere tutulmasıyla, silis dışındaki tüm parçaların ayrılmasıyla elde edilir), pencere camı, cam ambalaj v.b. ürünlerde kullanılır.

Ayrıca yine bor'dan elde edilen cam elyafı inşaat sektöründe yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadır. Avrupa ve Amerika'da oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Son yıllarda hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınav elyaf v.b. de, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. İngiltere'de oto başına 75 kg cam yünü tüketilmektedir. Fransa'da Renault firması, üzerine poliyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girişmiştir.

Fotoğraf ve görüş sistemleri

Borosilikat camlar hali hazırda kullanılan kameralar, fotoğraf makinaları, dürbünler ve çeşitli ileri görüş sistemlerinde kullanılır. Ayrıca fotoğrafçılıkta çeşitli bor rafine ürünleri banyo ve film imalinde kullanılmaktadır.

Spor malzemeleri

Spor malzemeleri üretiminde de geniş bir biçimde bor ve rafine bor ürünlerinden faydalanılır. Kayak, kayak ayakkabısı, tenis raketleri, balık oltası, misina, golf sopaları, ok, yay, çeşitli darbelere karşı koruyucular...vb örnek olarak verilebilir.

Elektronik , bilgisayar ve ileri teknoloji endüstrisinde

Bor ve bor ürünlerinden mamul optik cam elyafı, ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. Gerek telefon ve gerekse bilgisayar ağlarında geniş bir kullanım alanı bulan fiber optik kablolar ileri teknolojilerin vazgeçilmez ürünleridir. Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda geliştirilen yeni fiber optik kablolar üzerinden çok kısa zamanlarda çok yüksek veri transfer hızlarına ulaşılmıştır.

Bor (borik asit) LCD ekranların üretilmesinde olmazsa olmaz bir öneme sahiptir. Akım levhaları teknolojisinin vazgeçilmez hammaddesi Türk kolemanitidir. Bu teknoloji üretimleri, notebook bilgisayarlar, PC, cep telefonları ve sair mobil iletişim araçlarında, avuç içi bilgisayarlar, vb. bilgi işlem teknolojilerinde kullanılır.

Mikrocip, P tipi yarı iletkenlerin imalatında kullanıldığı bilinmektedir. Rice Üniversitesi Nano tüplerin geleceği üzerine bir araştırma grubu oluşturarak, metalik karbon nanotüpün bir bor nitrit nanatüple sararak ızalasyonlu nanotakım üretme üzerinde çalışmalar yapmaktadır.

Fuji Grup yeni uzun ömürlü yüksek güçlü lityum-ion bataryalarda uzun ve yüksek gücü arttırıcı olarak bor'dan alternatif ürün dizaynı üzerinde çalışmalar yapmaktadır.

Bor kapasitör üretiminde de kullanılır. Kapasitörler bilgisayarlarda, otomobillerde, televizyonlarda, cep telefonlarında, stereo ekipmanlarda, CD çalarlarda, hemen hemen bilinen diğer elektronik ve aygıtlarda yanıp sönen ışıklarda enerjiyi stoklamak ve dağıtmak için kullanılır.

Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün, bilgisayar disk

sürücüler, otomobillerde direk akım-motorları ve elektrikli ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

Uzay ve havacılık sanayi

Uzay araçları, uydular, uçaklar, helikopter, planör, zeplin ve balon imalatında bor ve bor ürünlerin yaygın bir biçimde kullanıldığı bilinmektedir

Askeri alanda (savunma sanayiinde)

Bor ve rafine bor ürünleri askeri alanda yüksek performanslı teçhizatlarda, zırhlı araçlarda ve silahlarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Piyade tüfeği, tabanca, top, namlularının imalinde, tank ve zırhlı personel taşıyıcılarında ve bu araçların zırhlarını kuvvetlendirici seramik plakalarda kullanıldığı bilinmektedir.

Keza Yüksek dayanımlılığı borla güçlendirilmiş cam malzemelerin iletken olmayan ve düşük dielektrik özelliği onları radarlara karşı görünmez kıldığı için bunlardan mamul teçhizat, askeri kullanım için oldukça değerlidir. ABD ordusu tarafından kullanılan gizli teknoloji ürünü Stealth Fighter (hayalet uçaklar) ve donanımlarının imalinde bor ve rafine bor ürünlerinden faydalandığından şüphe yoktur.

Tıbbi cihaz ve ilaç sanayiinde

BNTC (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir.

Son yıllarda bor ilaç üreticileri tarafından tabletler şeklinde üretilerek ticari olarak oral yoldan alınmak üzere kullanıma arz edilmiştir. Ostrepoz ve

menapoz tedavilerinde, allerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavilerinde bor kullanılabilir. Çeşitli antiseptik ilaçların yapımında koruyucu solüsyonlarda (örneğin kontak lens solüsyonları) bor ve rafine bor ürünleri kullanılır.

Bor aynı zamanda Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazlarında kullanılmaktadır.

Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan donanması tarafından uçak yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır.

Bazı kaynaklar 1950 li yıllarda ABD'de dibor (B_2H_6) ve pentabor (B_5H_9) gibi bor hidratların uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırıldıkları, bor hidratlardan pentaborun uçak yakıtı için en iyisi olduğu, ancak yanma sonucu oluşan bor oksidinin türbinde, yanma odasında ekzost sisteminde birikmesi, bazı bor hidratların zehirli olması, yanma sonucu oluşan ısının büyük bir kısmının egzost gazlarıyla havaya salınması, bu nedenle uçağın havada ateş alması olasılığının bulunması v.b nedenlerle araştırmalara son verildiğini yazmaktadır. Oysa Internet üzerinden alınan bilgilerde ABD'nin bu araştırmalara son vermediği tam tersine ülkedeki tüm üniversiteleri borlu yakıtlar ve bor motorları üzerinde yönlendirdiği bu hususta 50 yi aşkın araştırma grubunun çalışma yaptığı, bu gün için geçmişte pentabor gibi bor hidratların uçak motor türbini yanma odasında eksoz sisteminde birikmesi, yanma sonucu oluşan ısının büyük kısmının eksoz gazlarıyla dışarı çıkması sonucu uçağın havada ateş alması, bazı bor hidrat egzoz gazlarının zehirli olması gibi olumsuz sonuçların tamamen çözüldüğü ifade edilmektedir. Tüm

bu sorunlar "Fluorin" le giderilmiştir. Fluorin yanma anında reaksiyona girerek yanma sonucu oluşan bor oksit tabakasını yok etmekte ve tutuşmayı kısaltarak yanma oranını arttırmaktadır. Bu bilgiler Amerikan gizli askeri araştırmalarının sonucudur. Kuvvetle muhtemeldir ki, bugün için açıklanan bu sonuçlar yıllar önce alınarak ABD ordusu ve NASA tarafından öteden beri borlu yakıtlar kullanılmaktadır.

Kimya sanayii

Yapıştırıcı, donmayı önleyici-geciktirici, antifiriz, fren sıvıları, nişasta (kola), soğutucu kimyasallar, yangın söndürücü granüle ve sıvı kimyasallar, yanmayı geciktiriciler, korozyon önleyiciler, mürekkep, boya, böcek öldürücü aeresoller, bitki öldürücüler, biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, orman ürünleri koruyucuları, gübre, boya koruma mamulleri, pasta ve cilalar, kibrit, kireçlenme önleyicileri, sentetik yüksek performanslı motor yağları (motor silk), patlayıcı, yüzme havuzu temizleyici kimyasallar, ağartıcılar, kolonya, parfüm, krem, şampuan, makyaj malzemesi, diş macunu vb. imalinde bor ve çeşitli rafine bor ürünleri kullanılır.

Deterjan sektörü

Dezenfektan sıvılar, sabun, deterjanlar (çamaşır ve bulaşık) üretiminde rafine bor ürünleri (boraks dekahidrat, sodyum perborat) sahip oldukları mikrop öldürücü, yumuşatıcı, beyazlatıcı ve enzim stabilize özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Tarımsal sanayii

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla biyolojik gelişim ve kontrol kimyasallarında kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker

pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidratdan mamul karışık bir gübre kullanılmaktadır. Ayrıca, suda eriyebilen sodyum pentaborat veya disodyum oktaborattan mahsulün üzerine püskürtölmek suretiyle faydalanılmaktadır.

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte yabancı otların yok edilmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır

Seramik sanayii

Bor ve rafine bor ürünleri seramik ve emaye sanayiinde de oldukça geniş kullanıma sahiptir. Doğrudan fayans ve değişik seramik ürünleri üretiminde katkı maddesi olarak kullanılır. Ayrıca seramik sır üretiminin ana girdisidir. Asite karşı dayanıklılığı arttırdığı için mutfak aletleri, çelik, alüminyum, bakır, silahlar, banyolar, kimya sanayinde kullanılan teçhizatlar,...v.b. ürün ve malzemeler emaye ile kaplanır.

Diğer taraftan güzel sanatlara ilişkin olarak camsı süs ve süs eşyalarının yapımında doğrudan ham bor ürünleri geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B10) bor kullanılır. Ayrıca nükleer atıklar bor madeninden (kolemanit) üretilen cam ambalajlar içine alınıp cam kütükler haline getirilerek depolanır.

Enerji depolama

Isı depolayan pillerdeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilir. Enerji konusunda yapılan araştırmalar bor ve rafine bor ürünlerinden enerji alanında geniş bir kullanım alanı yaratacak aşamadır.

Metalürji, otomobil üretimi, gemi inşaatı ve diğer uygulamalar

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturmaya ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobora oldukça önem kazanmıştır. Kanada, Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır.

Ahşap malzeme prezervasyonu için sodyum oktaborat kullanılır. % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayiinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme, püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere, ayrıca antifriz üretiminde katkı maddesi olarak da kullanılır.

Tekstil sanayiinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitlerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayiidir (Avrupa çimento sanayi hali hazırda kullanılmaktadır). Bor hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sodyum borohidrat atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Porselen sanayiinde, tekne, yat, bot ve muhtelif deniz ulaşım araçlarının imalinde ve inşasında, aşındırıcı, zımpara, parlatma ürünlerinde, çeşitli metal alaşımlarında, lehimde, plastik sektöründe, kağıt ve mukavva üretiminde, mücevhercilikte, kurşun arıtımında, akaryakıtta oktan yükseltici olarak, rafinasyon işlemlerinde, mumyalama işlemlerinde, tekstil sanayinde, gıda sanayiinde... yaklaşık 250 üretim sektörü içinde binlerce üründe bor ve rafine bor ürünleri kullanılmaktadır. Teknolojik gelişmeler her geçen gün yeni kullanım alanları yaratmakta aynı zamanda mevcut kullanım alanlarında tüketim hacmi giderek artmaktadır [3,5-7].

Sodyum bor hidrüllü yakıt pili

Fosil yakıtların giderek azalması ve fosil yakıtların enerji üretiminde kullanılmalarının neden olduğu olumsuz çevresel etkiler, yeni ve temiz enerji üretim kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmaktadır. Yakıt pilleri, yakıt olarak hidrojeni kullanan ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif teknolojilerden birisidir. Yakıt pilleri, yüksek verimde çalışan enerji dönüşüm sistemleridir ve bu sistemde hidrojenin kimyasal enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üretilmektedir. Sessiz olmaları, çevre ve gürültü kirliliğine

neden olmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm elde edilebilmeleri gibi avantajlara sahiptir. Yakıt pilleri, cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar az veya bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedir. Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler.

Yakıt pili piyasasının büyüklüğünün gelecek birkaç yıl içerisinde 1-2 milyar dolara, gelecek on yıl içerisinde ise (araç uygulamalarının yaygınlaşması ile) 20 milyar dolara kadar çıkması beklenmektedir. Bununla birlikte yakıt pillerinde kullanılan hidrojenin üretimi, depolaması ve taşınması yakıt pili teknolojisinin yaygınlaşması ve kullanımında önemli dar boğazlardan biridir.

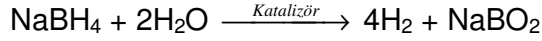
Hidrojen fosil yakıtlardan, biyokütleden ve sudan üretilir. Ancak maliyeti mevcut fosil yakıtlara göre henüz yüksektir. Ayrıca depolama ve taşıma sorunları henüz çözümlenmemiştir. 1976'da Miami'de yapılan ilk Dünya Hidrojen Enerjisi Konferansı'ndan bu yana pek çok ülkede hidrojen üretimi, depolaması, taşınması ve son kullanım ile ilgili yoğun araştırmalar yapılmıştır ve yapılmaya devam etmektedir.

Dünyada hidrojenin taşınması ve depolanması için basınçlı silindirler, sıvı hidrojen depolama, kriyonejik silindirler, metal hidrürler, karbon nanotüpler, cam mikrokürecikler, zeolitler gibi pek çok yöntem çalışılmıştır [9]. Bu yöntemlerden hiçbirisi hidrojen depolamada beklenen kriterleri tam karşılamamaktadır. Bu kriterlerin en önemlileri;

- Kullanılabilir hidrojen yoğunluğu (hem ağırlık hem de hacimsel olarak)
- Kullanım emniyeti
- Maliyet

olarak sayılabilir. Bu noktada dünyanın da üzerinde yoğun olarak çalıştığı bor kimyasalı olan sodyum bor hidrür önemli bir çözümdür. Ayrıca Türkiye'nin bor minerallerince yaklaşık % 65 payla dünyadaki en zengin ve kaliteli rezervlere

sahip ülke olduğu da dikkate alındığında sodyum bor hidrürün yakıt pilinde kullanımının önemi bir kat daha artmaktadır. Sodyum bor hidrür alkali çözeltileri katalitik olarak,



Sodyum bor hidrürün diğ er hidrojen taşıma ortamlarına göre avantajları aşağıda özetlenmiştir [8].

- Ağırlıkça % 20 hidrojen depolayabilir.
- Yanıcı/patlayıcı değildir.
- Reaksiyon kolayca kontrol edilebilir.
- Hidrojenin yarısı hidrürden, diğ er yarısı ise sudan gelmektedir.
- Katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılır.

Yakıt pillerinde sodyum bor hidrür doğrudan ya da yakıt pili dışında istendiğinde hidrojen üretimi olmak üzere başlıca iki şekilde kullanılabilmektedir. Yakıt pili dışında katalizör varlığında istendiğinde hidrojen üretim sistemi için önemli kaynakların aktarımı ile yoğun araştırmalar sürdürölmektedir. Sodyum bor hidrür çözeltisi hidrojen üretim biriminden geçirilerek hidrojene dönüştürölmekte ve bu hidrojen düşük sıcaklık yakıt pillerinde yakıt pili modifikasyonu olmaksızın kullanılmaktadır. Bu sistemde sodyum bor hidrür sulu ortamda katalitik olarak, hidrojen verir. Bu teknoloji özellikle hidrojen taşınması ve depolanmasında ağırlık, hacim ve güvenlik gibi sorun olan uygulamalarda önemlidir.

Doğrudan sodyum bor hidrür yakıt pillinde ise, hidrojen üretim ara kademesi olmadan elektrik üretilmektedir. Hidrojen üretim ve depolama birimleri olmaksızın doğrudan sodyum bor hidrür yakıt olarak kullanılmaktadır. Doğrudan sodyum bor hidrür yakıt pili özellikle güç gereksinimi düşük olan taşınabilir sivil (telefon, radyo, küçük televizyon, el süpürgesi, vb) ve askeri (lokal aydınlatma (varta, vb), seyyar telsiz, telefon, elektronik harp cihazları

(radyo alıcıları, vb), personel ısıtma, insansız araçlar, sensör vb.) uygulamalarda öneme sahiptir.

Bor hidrürün hidrojen depolama ve yakıt pillerinde yakıt olarak kullanımı dışında da kullanım alanları mevcuttur. Bunlar; kağıt sanayisinde selülozun beyazlatılması, metal yüzeylerin temizlenmesi, fotoğrafçılık ve metal yüzey işlemlerinde değerli metal kazanılması, atık sulardan ağır metallerin giderilmesi olarak sıralanabilir.

3.5. Bor ve Rafine Bor Ürünlerinin Geleceği

Dünya bor ve rafine bor piyasasının üretim tarafında yer alan ve yukarda izah edilen Rio Tinto Ltd. adlı çok uluslu şirkete bağlı İngiltere'de Chesington-Survey'de Türkiye'nin 1978 yılı öncesinden çok yakın tanıdığı Borax Consolidated Ltd ve ABD'de California-Anaheim'da U.S. Borax Research olmak üzere iki araştırma merkezi bor, bor ürünleri ve bor teknolojisi üzerine araştırma ve uygulama çalışmalarını yaklaşık 100 milyon dolarlık bir bütçeyle yürütmektedir. Diğer taraftan ABD ordusu ve sektörde yer alan ve teknoloji üretilip geliştiren aynı zamanda bor kullanıcısı firmalarında bor araştırmalarına ciddi anlamda paralar ayırdıkları bilinmektedir. Kaba bir yaklaşımla tüm bu araştırmalara harcanan paranın yıllık 500 milyon dolardan aşağı olmadığını söylemek mümkündür. Hali hazırda yürütülen bu araştırma sonuçları,

Diğer taraftan gerek ABD'de ve gerekse Avrupa birliğinde standartizasyon alanında yürütülen hukuki çalışmaların Endüstriyel üretimde bor ve rafine bor ürünleri tüketimini ciddi oranda arttırıcı sonuçlar doğuracağı bilinmektedir. Bu çalışmalara merkezi Birmingham'da bulunan Uluslararası Kanun Konseyi'nin (ICC) Uluslararası Bina Kanunu çalışmaları örnek olarak verilebilir. Bu çerçevede yürütülen bor kaplama, ızalasyon, cam, ev, inşaat ürünleri vb yasal düzenlemeler ve bu yasal düzenlemelerin doğuracağı uygulamalar,

ABD 1996 ve 1997 yılında yaptığı düzenlemelerle Radyoaktif atıkları ve silah fabrikalarının toksik atıklarını bor'dan mamul (kolemanit) cam kütükler içinde stoklanması zorunluluğunu getirmesi, nükleer ve toksik atıkların bu şekilde stoklanmasının gelecekte yaygınlaşacağı,

Bor'lu yakıtların yarattığı olumsuz sonuçların tamamının giderilmiş olmasının ortaya çıkardığı, bor'un yeni ve yüksek performanslı bir yakıt olma niteliğinin ön plana çıkması ve giderek artan bir hızla alternatif bir enerji kaynağı niteliği kazanması,

Bor elementinin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler ile bileşik oluşturduğu metal ve maddelerin ortaya çıkardığı fiziksel ve kimyasal özellikler onu birbiri ile zıtlık gösteren (yanıcı, yakıcı, söndürücü, sertlik verici, yumuşatıcı, öldürücü, tedavi edici, kirletici, temizleyici...) potansiyeli oldukça yüksek kullanım alanlarına taşınması,

Elektrik ve elektronik sektöründe ki gelişmeler, hali hazırda kullanıldığı diğer sektörlerde artan talebe bağlı olarak sürekli artan kapasitelerde üretime bağlı olarak bor ve rafine bor ürünlerine olan ihtiyacın sürekli artan bir eğilimde olması,

Endüstri içinde yer alan hemen hemen her sektörde yaygın olarak kullanılan boratların görevlerini aynı kalite görecektir bir başka ikame maddenin olmayışı, nedenleriyle bor ve rafine bor ürünleri giderek artan ölçeklerde kullanılması kaçınılmaz bir sonuçtur [6].

4. EKSTRAKTİF METALURJİ

Metallerin birçoğu, yeryüzünde diğer elementlerle birleşik bir halde mineral şeklinde bulunurlar. Cevherlerden metal ve metal bileşikleri elde etme yöntemleri ekstraktif metalurjinin konusunu oluşturmaktadır. Ekstraktif metalurji üç ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar pirometalurji, hidrometalurji ve elektrometalurjidir [10-14].

Pirometalurji, ekstraktif metalurjinin en önemli bölümünü meydana getirmektedir. Bu yöntem, yüksek sıcaklıklarda oluşan kimyasal reaksiyonlar yardımıyla cevherden veya cevher konsantrelerinden çeşitli işlemler sonucu metal elde etmeyi kapsamaktadır. Pirometalurji işlemlerinde gerekli ısı, kok, gaz ve yağ gibi yakıtları yakmak suretiyle karşılanır. Elde edilen ısı ile birlikte çıkan redükleyici gazların mineralleri redüklemesi ile metaller elde edilir. Bu yöntem ile Fe, Cu, Mn, Ti, Pb ve Zn metalleri elde edilebilir.

Hidrometalurji, metal yönünden düşük tenörlü veya cevher zenginleştirme işlemleri ile konsantre edilebilmeleri zor olan cevherlerden metal eldesini konu alır. Cevher hazırlanan çözeltilerde önce çözülme ve ardından çeşitli geri kazanım yöntemleri ile metal tozları elde edilmektedir. Hidrometalurjik işlemler, kırma, öğütme, filtrasyon gibi cevher hazırlama işlemlerini de ihtiva etmektedir. Bu yöntem ile elde edilen metaller Au, Ag, Zn ve Al'dır.

Elektrometalurji, cevher ve metal ihtiva eden çeşitli materyallerin bünyesindeki metallerin, elektrik enerjisi yardımıyla üretilmesini konu alır. Bu yöntemde elektroliz yardımıyla sulu veya eriyik halindeki ortamlardan (elektrolit) elektrik akımı geçirmek suretiyle oluşan kimyasal ayrışma neticesi metal iyonlarının katotta, metal olmayan iyonların anotta serbest olarak toplanır. Daha sonra katot üzerindeki metal sıyırma, yıkama, kurutma ve öğütme işlemleri sonucunda elde edilir.

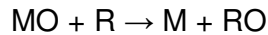
Çalışmalarımızda kullanılan magnezyum tozu iki yöntemle üretilmektedir [15,16]. Bunlardan biri elektrometalurjinin konusu olan magnezyum kloratların ($MgCl_2$) elektrolizidir. Diğer yöntem ise MgO 'nun karbon ile doğrudan indirgenmesidir. Ekstraktif metalurji uygulamalarında da yer alan, magnezyum gibi metallerin, metal oksitlerin ve metal bileşiklerinin eldesinde kullanılan yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler mekanik-kimyasal sentez, doğrudan indirgeme, karbonil ve elektroliz yöntemi olup aşağıda anlatılmıştır.

4.1. Mekanik-Kimyasal Sentez

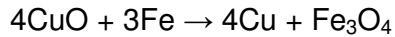
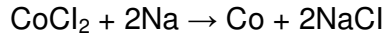
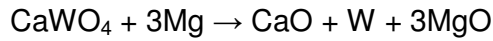
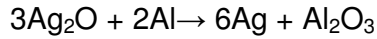
Mekanik-kimyasal sentez toz üretim alanında gün geçtikçe önemi ve kullanım alanı artan bir yöntemdir. Bu yöntem 1892 yılından bugüne kadar çok etkin bir şekilde kullanılmaktadır [17]. Bu yöntem de mekanik enerji sayesinde kimyasal reaksiyonların ve faz değişimlerinin gerçekleşmesi sonucu metal tozu üretilebilmektedir. Diğer bir deyişle kimyasal reaksiyonlar, mekanik enerjinin değişime uğraması ile gerçekleşmektedir.

Yöntem literatürde mekanik sentez veya mekanik-kimyasal yöntem olarak da bilinmektedir. Bu yöntem elementel toz üretimi, indirgeme reaksiyonları, oksitleme reaksiyonları, değiş-tokuş reaksiyonları, bileşiklerin dekompozisyonu, organik ve inorganik katılarda faz değişimlerini kapsamaktadır. Literatürde birçok mekanik-kimyasal sentez çalışması yapılmıştır [18-22].

Günden güne mekanik öğütme ve mekanik alaşımlamadaki gelişmelerle birlikte bu yöntem katı-katı veya katı-sıvı kimyasal reaksiyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Mekanik-kimyasal sentez için tipik bir reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir.



Metal oksitle (MO), indirgeyiciler (R) optimum parametrelerle tepkimeye girmesi sonucu elementel metal tozları (M) ürün olarak elde edilmektedir. Elementel metal eldesi için metal oksitlerin dışında metal kloratlar ve sülfatlardan da yararlanılır. Çeşitli mekanik-kimyasal sentez reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.



Tepkime üzerinde etkin rolü olan parametreler öğütme süresi, öğütme sıcaklığı, öğütücü bilya boyutu, karışım oranı ve kullanılan malzemelerin stokiometrik oranların üzerinde kullanılmasıdır. Bu parametreler farklı değerler alınarak araştırılıp, optimum değerler belirlenmelidir.

Öğütülecek tozlar için en önemli parametre öğütme süresidir. Süreyi etkileyen faktörler öğütücü tipi, öğütücü takımları, karışım oranı ve öğütme ortam sıcaklığıdır. Öğütme süresi ancak yukarıdaki parametrelerin tamamı dikkate alınarak belirlenmek zorundadır. Öğütme süresi gereğinden fazla uzatılmamalıdır. Aksi takdirde istenmeyen ürünlerin oluşumu engellenemez. Genel bir kural olarak, yüksek enerjili öğütücülerde öğütme süresi kısa iken düşük enerjili öğütücülerde yüksektir. Bir diğer deyişle öğütme süresinin kısa olduğu durumlarda karışım oranı yüksek, öğütme süresinin uzun olduğunda ise karışım oranı düşüktür.

Öğütme sırasındaki ortam sıcaklığı doğrudan tepkimeyi etkilemektedir. Öğütme sıcaklığının artırılması ile hem reaksiyon kinetiği yükselmekte hem de reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan süre kısalmaktadır.

Mekanik-kimyasal sentez ile yapılan çalışmalarda önemli parametrelerden biri olan karışım oranı (toz/bilya) araştırıldığında, bu oranın yükseldikçe tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşerek yüksek oranlarda ürün elde edilebilmektedir. Kullanılan tozların bilya ağırlığına göre az olması, bu tozların bilya hareketlerinden kaynaklanan çarpışma enerjisinden daha rahat yararlanmasını sağlamaktadır. Böylece daha iyi bir öğütme ile küçük taneli toz elde edilebilmektedir. Karışım oranı genellikle spekte çalışılırken 1/4 ile 1/30 arasında alınırken, atritör gibi büyük kapasiteli öğütücülerde 1/50 ile 1/100 arasında alınmaktadır.

Öğütmede kullanılan bilyalar optimum boyutlara sahip olmalıdır. Küçük boyutlu bilyalar yeterli öğütme gücüne sahip değildirler. Çok büyük boyutlu bilyalar ise hareket alanı daraldığından yeterli çarpışma enerjisine ulaşamazlar.

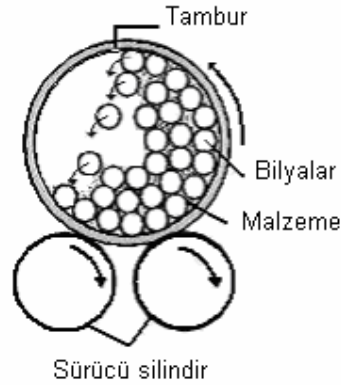
Reaksiyona girecek element veya bileşik miktarları denklem gereği stokiometrik oranlardan %10-15 kadar fazla kullanılabilir. Bu reaksiyonun rahat gerçekleşmesini sağlayarak tepkime süresini kısaltır. Öğütme sonrası arta kalan malzemeler çeşitli ayırıcılar veya kimyasallar sayesinde ürünlerden ayrılabilir.

Mekanik-kimyasal sentez uygulamaları genellikle bilyalı değirmen, atritör ve speks tipi öğütücülerde gerçekleştirilmektedir. Ayrıca bunların dışında düşük enerjili öğütücüler ve gezegen tipi öğütücüler (planetary ball mills) kullanılmaktadır [17].

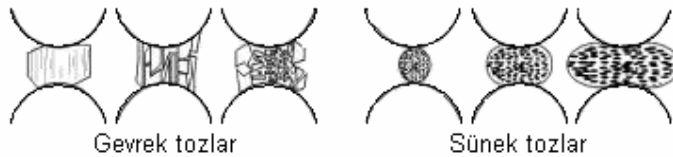
4.1.1. Bilyalı değirmen

Öğütme en çok bilyalı değirmenlerde yapılmaktadır. Metallerarası bileşikler, demir alaşımları, demir-krom, demir-silisyum v.b. gibi kırılğan malzemeler mekanik olarak bilyalı değirmenlerde öğütülürler. Öğütülecek metal, içinde büyük çaplı, sert ve aşınmaya karşı dayanıklı bilyaların bulunduğu kaba

yerleştirilir. Kap döndürülerek veya titreştirilerek bilyalar harekete geçirilir. Bilyaların hacmi silindir hacminin yaklaşık yarısı ve öğütülecek malzeme miktarı ise %25'i olmalıdır. Bu durumda öğütülecek malzeme bilyalar arasındaki boşlukları doldurur ve gerçek doluluk hacmi silindir hacminin %50'si olur. Bu ise optimum öğütme için iyi bir denge durumudur. Eğer öğütülen parçacıklar gevrek ise, bilyalarla çarpışma neticesinde çok küçük tozlara bölünür. Fakat öğütme işlemi bir çok sünek metal için uygun değildir. Çünkü bu metaller kolayca kırılmazlar. Sünek tanecikler kırılma yerine birbirleri ile soğuk olarak kaynaklanır ve daha büyük tanecik oluştururlar. Ancak aşırı iş sertleşmesi neticesinde gevrekleşerek küçük tozlara bölünebilirler. Bilyalı değirmen ve öğütmenin toz üzerine etkisi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir.



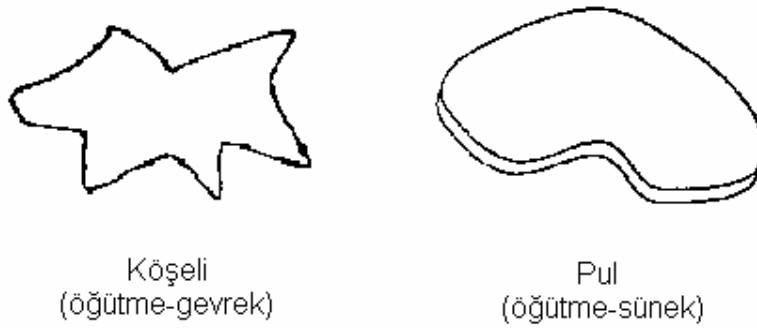
Şekil 4.1. Bilyalı değirmen



Şekil 4.2. Öğütmenin toz üzerindeki etkisi

Bilyalar Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi yukarı doğru hareket eder ve sonra düşerek birbiri arasında kalan parçaları öğütürler. Değirmenin hızı arttıkça bilyalar daha yükselerek düşerler. Bir öğütücünün verimliliğini öğütme

ortamının çarpışma hızı ve öğütücü içindeki malzemenin hareketliliği belirler. Öğütmenin çok yavaş bir dönüş hızı ile yapılması, bilyaların kabın üzerinde yuvarlanmasına, çok yüksek bir dönüş hızı ise merkezkaç kuvvetinin etkisiyle bilyaların kap yüzeyinde düşmeden durmalarına sebep olur. Öğütme ile elde edilen tozların görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Öğütmenin su, alkol ve heptan gibi bir hidrokarbon sıvı içinde yapılması hem öğütme süresini kısaltır, hem de ince tozlar üretilmesini sağlar.



Şekil 4.3. Öğütme ile elde edilen toz şekilleri

4.1.2. Atritör değirmeni

Silindirik değirmenler metal tozlarının öğütülmesinde yaygın olarak kullanılmakla birlikte, düşük hızlarda çalıştıklarından öğütme süresi uzundur. Bu süreyi kısaltmak için titreşimli değirmenler ve atritörler geliştirilmiştir.

Atritörler diğer öğütücülere göre daha kısa zamanda karıştırma ve öğütme özelliğine sahip, yüksek enerjili ve en verimli ğütücülerdendir. Silindirik değirmenlerde optimum bir dönme hızı söz konusu iken, atritörlerde karıştırıcı kollarının hızı ne kadar yüksek ise öğütme verimliliği de o kadar yüksek olmaktadır.

Atritör, gerektiğinde asal gaz atmosferinde çalışabilen, ceketli soğutucuya sahip, kuru ve sıvı ortamlarda öğütme yapabilen ve mikro boyutlara kadar öğütme sağlayabilen bir cihazdır.

Karıştırıcı kol 0-750 dev/dk hız aralığında çalışabilmekte ve genellikle öğütücü kap ile aynı malzemeden yapılmaktadır. Kap ve karıştırıcı kollar paslanmaz çelik, silikon karbit, silikon nitrit, zirkonya, seramik, aliminyum ve tungsten karbit olabilir.

Deneysel çalışmalarda Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne ait laboratuvarında yer alan Szegvari tipi atritör kullanılmıştır. Atritör ve atritör öğütme haznesi ayrıntıları Resim 4.1 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Literatürde atritör ile yapılmış çeşitli çalışmalar mevcuttur [23-26].



Resim 4.1. Atritör



Şekil 4.4. Atritör öğütme haznesi ayrıntısı

Özyürek ve arkadaşları, toz metalurjisi yöntemleriyle üretilen titanyum bazlı malzemelerin atritör tipi değirmenlerde öğütülebilme kabiliyetlerinin incelenmişlerdir [23].

Malzeme olarak sünger titanyum, gaz atomize birinci derece saf titanyum tozu, 60Al/40V master alaşımı ve gaz atomize Ti6Al4V kullanmışlardır. Öğütme elemanı olarak 10 mm çapında çelik bilya, 750 dev/dk'lık öğütme hızı, 20:1 bilya-toz oranı, işlem kontrol kimyasalı (IKK) olarak etanol ve öğütme ortamı olarak da argon kullanılmışlardır.

Çalışma sonucunda öğütülmüş tozların, başlangıç tozlarına göre farklı şekil ve boyutlarda olduğu belirlenmişlerdir. 15 dakikalık mekanik öğütme sonrasında titanyum ve titanyum alaşımı toz malzemeler pul haline geldiğini görülmüşlerdir.. Belirlenen öğütme süreleri sonunda yapılan toz boyutu analizlerinde harmanlama yöntemi ile üretilen Ti6Al4V (sünger titanyum + 60Al/40V) alaşımının diğerlerine (gaz atomize titanyum tozu + 60Al/40V ve ön alaşımlanmış Ti6Al4V) göre daha iyi öğütülebilirlik değerlerine sahip olduğu belirlenmişlerdir.

Öztürk ve arkadaşları ise hidrojen depolama amacıyla magnezyum tozlarının öğütülmesinde katkı maddelerinin etkisi araştırmışlardır [26].

Yapılan deneylerde 6,5 mm çapında paslanmaz çelik bilyeler kullanılmış, toz/bilye oranı ağırlıkça 1/10 olarak seçilmiştir. Oksitlenmeyi önlemek amacıyla hazne bilye seviyesinin üstüne kadar alkolle doldurulmuştur (20 mL). Öğütmeler atritörde 515 dev/dk hızda 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Magnezyum hidrür değişik ilavelerle (Al_2O_3 , SiC, V ve Grafit) atritörde öğütülmüştür.

X-ışınları profil analizi sonucunda, ilave sertliğinin tek başına belirleyici olmadığı, ilave büyüklüğünün muhafazasının daha önemli olduğu görülmüşlerdir.

4.1.3. Speks değirmeni

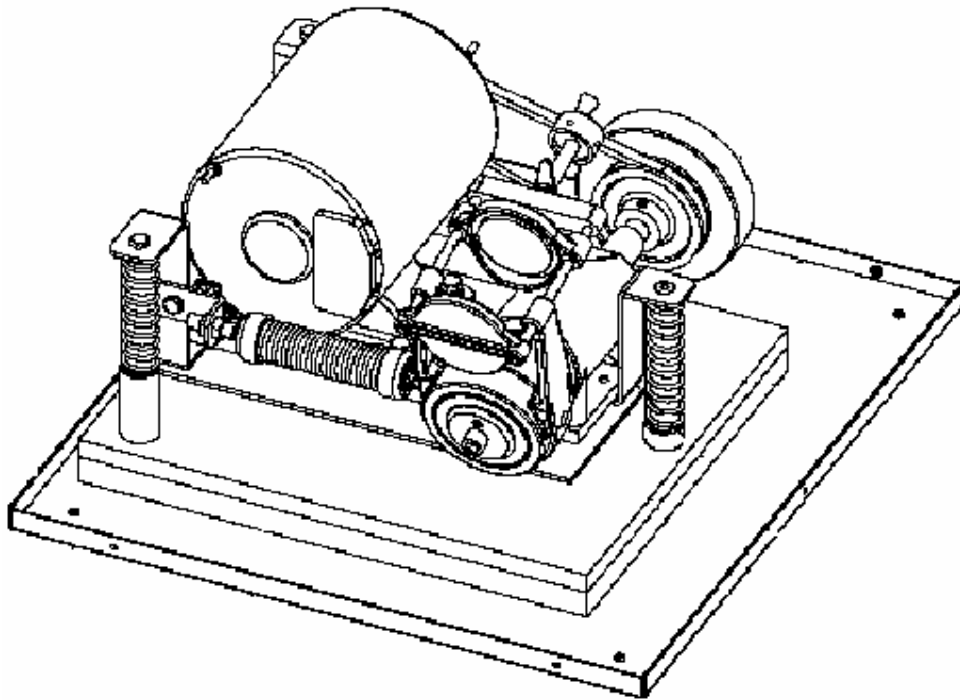
Speks laboratuvar araştırmalarında, mekanik öğütme ve mekanik alaşımlama çalışmalarında sıkça kullanılmaktadır. Speks hem karıştırma hem de öğütme özelliği olan yüksek enerjili öğütücü olarak bilinen bir cihazdır. Öğütme veya karıştırma işlemi reaktör adı verilen bir kap içinde yapılmaktadır. Reaktör ile öğütücü eleman (bilya) genellikle aynı malzemeden yapılmaktadır. Malzeme olarak genellikle paslanmaz çelik, alüminyum, tungsten karbür, silikon nitrid, zirkonya ve plastik kullanılır.

Reaktör dönme ve titreşim hareketi yaparak öğütücü elemanları hareketlendirir. Bu hareket 8 rakamına benzemektedir. Öğütücü kabı hareketlendiren mengenenin hızı yaklaşık 1200 dev/dk'dır. Bununla birlikte öğütücü bilyaların hızı da yaklaşık 5 m/s'dir.

Speksin hızlı, homojen ve etkili karıştırma ve öğütme yapabilmesi, ayrıca pratik olması nedeniyle yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Deneysel çalışmalarda Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne ait laboratuvarında yer alan Spex 8000M cihazı kullanılmış ve Resim 4.2'de verilmiştir. Speksin ayrıntılı görüntüsü Şekil 4.5'de görülmektedir. Speks ile yapılmış uygulamalara literatürde sıkça rastlanmaktadır [18, 27-33].



Resim 4.2. Speks



Şekil 4.5. Speksin ayrıntılı görüntüsü

Martinez ve arkadaşları, Mn_2O_3 ve La_2O_3 tozlarını spekste mekanik öğütme ile lantanyum manganiti LaMnO_3 elde etmişlerdir [29].



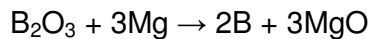
Tozlar stokiometrik oranlarda, bilya/toz oranı 1/10 alınarak, oda sıcaklığında 1 ile 20 saat arasında öğütmüşler ve elde edilen öğütülmüş toz karışımları XRD’de analiz etmişlerdir. Araştırmalar sonunda reaksiyonun gerçekleşmesi için 4,5 saate ihtiyacı olduğu görmüşlerdir.

Garcia ve arkadaşları, elementel kobalt ve nikel tozlarını spekste öğütterek Ni-Co alaşımı elde etmiş ve bu alaşımın oksijen indirgeme reaksiyonuna etkileri incelenmişlerdir [30].

Tozlar (Ni-Co) 30:70, 40:60, 50:50 ve 70:30 oranlarında, bilya/toz oranı 10/1 alınarak, 2, 5, 10, 15 ve 20 saat öğütülmüştür. Elde edilen öğütülmüş toz karışımları XRD’de analiz edilmiş ve SEM’de resimleri çekilmiştir. Bu tozlar 0,5 M KOH çözeltisinde karıştırılarak analiz edilmiştir.

Araştırmalar sonunda oksijen indirgeme reaksiyonuna en duyarlı alaşımın Ni-Co 30:70 oranında alınarak 5 saat öğütülmesi ile elde edildiği görmüşlerdir. Ayrıca uzun süreli öğütmelerde bilya ve öğütücü kabın çeperlerinde aşınmalar gözlemlenmiştir.

Matteazzi ve Ricceri, elementel bor üretmek amacıyla magnezyum ve bor oksit tozlarını oda sıcaklığında spekste öğütmüşlerdir [18]. Çalışmalarında elementel bor tozunu üretmek için aşağıdaki reaksiyon denklemini, spekste öğütme işlemi ile gerçekleştirmişlerdir.



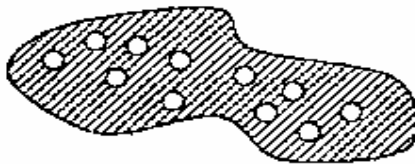
Çalışmalarında bilya sayısını 8mm çaplı 8 adet bilya olarak sabit tutmuşlardır. Uygulamalarında 1/8'den 1/48'e kadar çeşitli karışım oranlarını araştırmışlardır. Öğütme sonrası elde ettiği toz karışımlarını 2 M HCl içinde çözmek suretiyle kimyasal olarak ayırtmış ve elementel boru elde etmişlerdir. Daha sonra elde edilen bu tozları XRD'de analiz etmişlerdir. Bu XRD sonucu Bölüm 6'da verilmiş ve tartışılmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda elementel bor tozu üretimi için optimum parametreler belirlemişlerdir. Buna göre elementel bor, karışım oranı 1/27 alınmak suretiyle spekte 9 dk'lık bir öğütme işlemi sonucunda üretilmiştir.

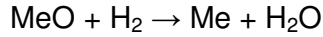
4.2. Doğrudan İndirgeme

Bu yöntem ile metal oksit, karbonatlar, nitratlar veya halojenli (VII grup element, F, Cl, Br, I ve Mg) bileşikler bir gaz (genellikle H_2) veya katı (karbon veya yüksek oranda reaktif metal) yardımıyla indirgenirler. Çoğu kez indirgenecek bileşik katı haldedir. Bununla özellikle nikel ve kobalt solüsyonlarının basınçlı hidrojenle indirgenmesi amacıyla hidro-metalurjik prosesler geliştirilmiştir. Reaksiyon sonrası saflaştırma yapılamadığından reaksiyona yeterince saf hammadde girişi sağlanmalıdır. Kinetik nedenlerden dolayı indirgemesi yapılacak bileşik yeterince ince tozlardan oluşmalıdır.

Bazı alkali elementler kararlı oksit oluşturmaları nedeni ile çok güçlü birer indirgeyicidirler. Ca son derece güçlü bir indirgeyicidir ve H_2 , C, CO, ve Na'nın kullanılamadığı durumlarda ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntem ile elde edilen tozlar süngerimsi yapıya sahip olup Şekil 4.6'da verilmiştir.

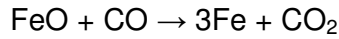
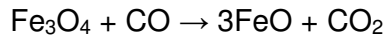


Şekil 4.6. Doğrudan indirgeme ile elde edilen süngerimsi toz şekli

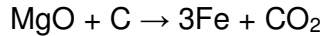


Demir tozlarının üretiminde bu yöntem çok kullanılmaktadır. Magnetit (Fe_3O_4) öğütülerek <0.5 mm'nın altında tane boyutuna getirilir. Madeni tozlar çok ince kok ve CaO ile karıştırılarak seramik silindirlere doldurulur. CaO sistemden kükürdün uzaklaştırılması için kullanılır.

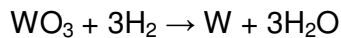
Silindirler doğal gazla ısıtılan bant sistemli fırınlardan geçirilerek indirgeme işlemine tabi tutulur. Yaklaşık 270 metre boyundaki fırın ısıtma bölgesi, indirgeme bölgesi ve soğutma bölgesini ayırmakta olup maksimum sıcaklık indirgeme bölgesinde 1250°C 'dir. Manyetik ayırma ile demir olmayanlar (kok ve kireç) ayrılır.



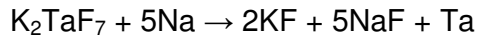
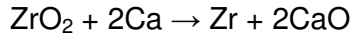
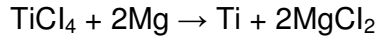
Çalışmalarımızda kullandığımız magnezyum metalinin üretim yöntemlerinden biri de doğrudan indirgemedir. Bu yöntemde MgO, karbon (C) ile yaklaşık 2000°C 'de indirgenerek magnezyum metali elde edilir.



Bir diğer örnek ise tungsten tozu üretimidir. Tungsten oksitin (WO_3) hidrojenle indirgenmesi ile elde edilir. İndirgeme reaksiyonu aşağıdaki denklemde verildiği üzere 650°C 'den başlar ve prosesin sonunda $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ 'ye çıkar. Hidrojenle indirgenerek üretilebilen diğer metal tozları Cu, Co, Ni ve Re'dur.



Bazı yüksek reaktif metal tozlarının (Ti, Zr, U, Th vb.) üretiminde ise indirgeyici olarak metal (Na, Ca ve Mg) kullanılır. Aşağıda bazı metallere ait indirgeme tepkimeleri görülmektedir [10-14, 34-37].



4.3. Karbonil Yöntemi

Bazı metaller yüksek basınç altında karbon monoksit ile tepkimeye girerek sıvı metal karbonilleri oluştururlar ($\text{Me}(\text{CO})_x$). Yüksek saflıkta ve küçük tane boyutunda metal tozları bu karbonillerin termal ayrışması ile üretilebilirler. Bu ürünlerin en önemlisi $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (kaynama noktası 102.7°C) ve nikel tetrakarbonil $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (kaynama noktası 43°C)'dir. Karboniller düşük kaynama noktasına sahip olmaları nedeni ile kolayca arıtılabilirler ve böylece yüksek saflıkta toz üretimi mümkün olabilmektedir.

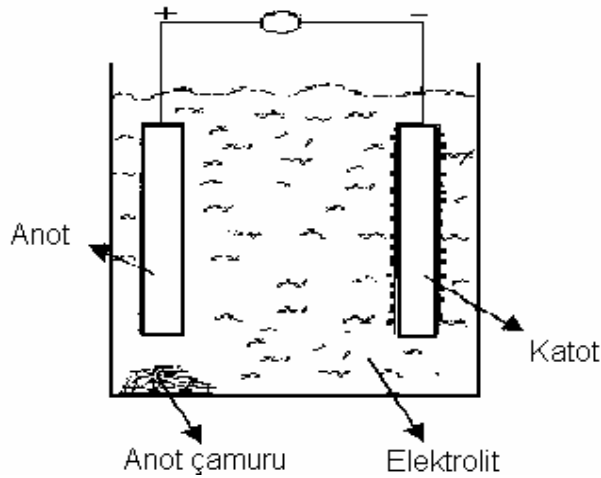
Nikel tozu elde etmek için nikeloksit CO ile reaksiyona sokularak nikel karbonil (NiC_4O_4) gaz halinde elde edilir. Bu işlem basınç ve sıcaklığın kontrollü uygulanması ile olur. Daha sonra karbonil molekülleri 43°C de yoğunlaştırılarak sıvı hale getirilir. Bu sıvının kontrollü buharlaştırılması ve bu buharın soğutularak önce sıvı daha sonra katı hali ile nikel tozu üretilir.

Üründe az miktarda (%0.1-1) oksijen ve karbon bulunabilir. Bunun azaltılması veya giderilmesi için reaksiyon sırasında sisteme amonyak (NH_3) verilebilir. Elde edilen tozlar %99'dan daha saf olup küresele yakındır [10-14, 34-37].

4.4. Elektroliz

Bu yöntemde metal tozu üretimi, sulu çözeltiden veya sıvı tuz banyosundan metallerin elektrolizi ile ayrıştırılmasıyla yapılır. Sulu solüsyonlarının elektrolizi özellikle Cu, Fe, Ni, Co, Zn, S, Mg ve Pb tozlarının üretilmesi için uygundur. Reaksiyon sulu çözeltiler için yaklaşık 60 °C'de gerçekleşir.

Bu yöntemle tozu elde edilecek malzeme anot olarak, elektrolitik banyo içerisine yerleştirilir. Uygulanan voltaj altında, banyo içerisinde anot çözülür ve katot üzerine toplanır. Daha sonra katot alınır, yıkanır, kurutulur ve temizlenir. Üzerindeki tozlar sıyrılarak alınarak öğütölmek suretiyle ince toz haline getirilir. Tozlar indirgeyici bir atmosfer altında tavlansarak, oksidin elimine edilmesi ve toz tanelerinin yumuşatılarak sıkıştırılabilme özelliğinin iyileştirilmesi sağlanır. Tipik bir elektrolitik banyo Şekil 4.7'de verilmiştir.

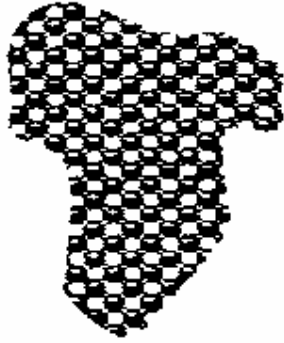


Şekil 4.7. Tipik bir elektrolitik banyo

Uygulamalarımızda kullanılan magnezyum tozları, doğrudan indirgemenin dışında elektroliz yöntemi ile üretilmektedir. Bu yöntemde $MgCl_2$, hazırlanan elektrolitik banyo ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$) içerisinde elektroliz edilir. Katot olarak çelik, anot olarak da grafit kullanılır. Uygulanan voltaj ile magnezyum tozları katotta

toplanır. Katot alınıp çeşitli işlemlerden geçirilerek üzerinde toplanan magnezyum tozları elde edilir.

Sıvı çözeltiden elektroliz yoluyla bakır tozu üretimi önemli bir imal usulüdür. İşlem yaklaşık 5 m²'lik kapasiteye sahip içerisi plastik kaplı paslanmaz çelik kaplarda gerçekleşir. Elektrod sülfürik asitli ortamda, 7500-10000 A altında, 50°C'de işlem görür. Daha sonra yukarıdaki işlemlerden geçirilen bakır tozu Şekil 4.8'de verilen üzüm salkımı şeklinde elde edilir [10-14, 34-37].

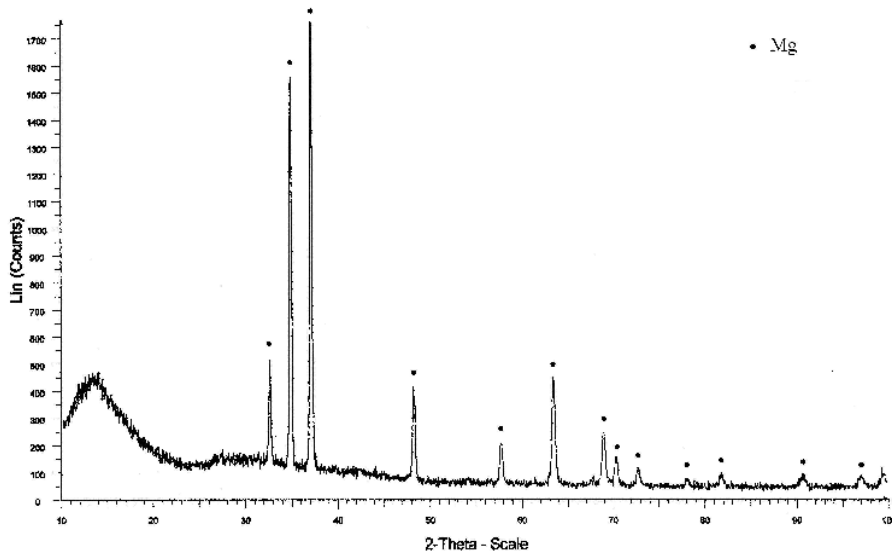


Şekil 4.8. Elektroliz ile elde edilen üzüm salkımı şeklindeki toz

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışma, Mg ve B_2O_3 (bor oksit) tozlarının atritör (Resim 4.1) ve speks (Resim 4.2) tipi değirmenlerde birlikte öğütölmeleri sonucunda, borun oksitinden kurtularak elementel bor tozu üretebilmeyi ve üretim parametrelerinin elementel bor tozu üretimine etkilerinin araştırılmasını kapsamaktadır.

Uygulamalarda kullanılan Mg tozları piyasadan, B_2O_3 ise Eti Maden İşletmeleri Bandırma Bor Oksit Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Kullanılacak malzemenin doğruluğunu tespit etmek için her iki toz XRD'de analiz edilmiştir. Magnezyuma ait XRD grafiği Şekil 5.1'de verilmiştir. Bor oksite ait grafik amorf yapıda olması nedeniyle elde edilememiştir.



Şekil 5.1. Magnezyuma (Mg) ait XRD grafiği

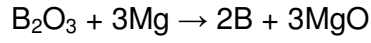
5.1. Atritör Uygulamaları

5.1.1. Birinci atritör uygulamaları

İlk olarak atritördeki uygulamada kullanılacak parametreler tespit edilmiştir. Birinci uygulama için belirlenen parametreler aşağıda verilmiştir;

<u>Toz / Bilya Oranı</u>	<u>Devir (dev/dk)</u>	<u>Süre (dk)</u>	<u>Bilya Miktarı (g)</u>
1/8	600	120	650

Öncelikli olarak karışım oranı (toz/bilya) dikkate alınmış ve 1/8 olarak kabul edilmiştir. Ayrıca atritörlerde karıştırıcı kolların hızının yüksek olmasının öğütme verimliliğini artırması nedeniyle devir 600 dev/dk alınmıştır.



Yukarıdaki reaksiyon denklemine göre elementel bor üretmek için kullanılacak Mg ve B_2O_3 toz miktarları, mol katsayıları ve karışım oranı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Magnezyumun (Mg) atom ağırlığı 24,305 g/mol, borun (B) 10,81 g/mol ve oksijenin (O) ise 15,99 g/mol'dür. Öncelikle molekül ağırlığı (M_A) hesaplanarak Mg ve B_2O_3 'ün denklemdaki stokiyometrik yüzdeleri belirlenmiştir.

$$1 \text{ mol } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ için } M_A = (2 \times 10,81) + (3 \times 15,99) = 69,59 \text{ g}$$

$$3 \text{ mol Mg için } M_A = (3 \times 24,305) = 72,91 \text{ g}$$

$$\text{Toplam toz ağırlığı} = 72,91 + 69,59 = 142,5 \text{ g}$$

Toplam toz ağırlığının;

$$\frac{69,59 \times 100}{142,5} \cong \%48,83 \text{ 'ü } \text{B}_2\text{O}_3,$$

$$\frac{72,91 \times 100}{142,5} \cong \%51,17 \text{ 'si Mg}$$

olmalıdır.

Hesaplardan anlaşılacağı gibi reaksiyonun gerçekleşmesi için kullanılacak toplam toz miktarının %48,83'ünü B_2O_3 , %51,17'sini Mg oluşturmaktadır. Daha sonra bu bilgiler ve belirlenen parametreler doğrultusunda kullanılacak toz miktarları tespit edilmiştir.

$$650 \times \frac{1}{8} = 81,25 \text{ g Mg- } B_2O_3 \text{ toz karışımı kullanılacaktır.}$$

Bu toz;

$$81,25 \times \frac{48,83}{100} \cong 39,67 \text{ g } B_2O_3 ,$$

$$81,25 \times \frac{51,17}{100} \cong 41,58 \text{ g Mg}$$

içermelidir.

Öğütme işleminde kullanılacak Mg miktarları, magnezyumun oksijen tutma özelliğinin yüksek olması nedeniyle tepkimeye yardımcı olması amacıyla %10, %15 ve %20 artırılarak üç ayrı numune hazırlanmıştır.

$$1. \text{ numunede; } 81,25 \times \frac{10}{100} \cong 8,12 + 41,58 = 49,7 \text{ g Mg}$$

$$2. \text{ numunede; } 81,25 \times \frac{15}{100} \cong 12,18 + 41,58 = 53,76 \text{ g Mg}$$

$$3. \text{ numunede; } 81,25 \times \frac{20}{100} \cong 16,25 + 41,58 = 57,83 \text{ g Mg}$$

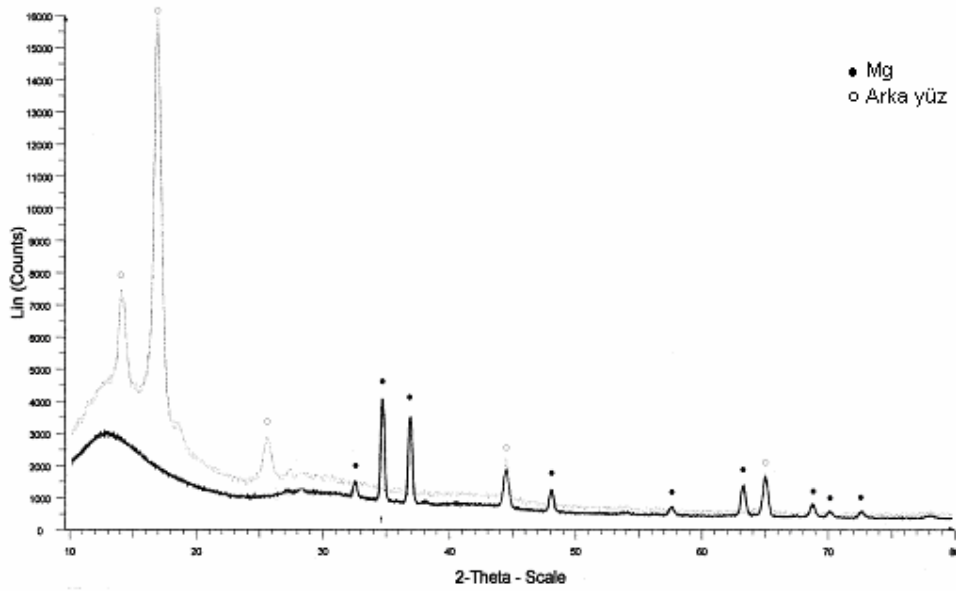
kullanılmıştır.

Hem magnezyumun oksijene hem de bor oksitine neme son derece duyarlı olmaları nedeniyle atritörde öğütme işlemi saf argon gazı (Ar) altında yapılmıştır. Bu amaçla atritöre bir argon tüpü bağlanmıştır. Ayrıca argon tüpü ile atritör arasındaki gaz hattına içinde bakır talaşı olan bir ünite yerleştirilmiştir. Bunun amacı kullanılan argon gazının saflığını artırmaktır. Tüpten çıkan gaz, önce bakır tozlarının arasından geçerek içindeki olası oksijeni bırakıp atritöre saflığı artmış olarak geçmektedir. Öte yandan atritörde gaz çıkışı vanasına kısa bir hortum bağlanmış ve hortumun diğer ucu içinde su olan bir şişeye daldırılarak gaz akışı gözlenmiştir.

Farklı malzemelerden yapılmış olan karıştırıcı ve atritör kaplarından paslanmaz çelik olanlar kullanılmıştır. Öğütme işlemini yapacak olan bilyalar yine paslanmaz çelik olup, çapları 4,8 mm'dir.

Önce kullanılacak olan Mg ve B_2O_3 tozları temiz fakat nemli olmayan bir şişe içerisinde yapay olarak karıştırılmıştır. Numuneler atritör içerisine konulmadan önce mekanik öğütücüde oluşabilecek sıcaklık artışını kontrol etmek amacıyla soğutma suyu girişi musluğa bağlanarak ceketten su geçirilmesi sağlanmıştır. Atritör düşük hızda bir süre boş olarak çalıştırıldıktan sonra 650 g bilya hazne içerisine konuldu. Bilyalar ilave edildikten sonra kapak kapatılıp ortamdaki havayı uzaklaştırıp argon atmosferini etkin kılmak için 10 dk süreyle argon gazı verilerek atritör çalıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan Mg - B_2O_3 karışımı atritör içerisine konulmuştur. Atritör kapağı kapatılıp magnezyumun oksitlenmemesi ve bor oksitinin de nem almasını engellemek amacıyla öğütme süresince toz karışımı üzerinden argon gazı geçirilmiştir. Atritör hızı kademeli olarak arttırılarak 600 dev/dk'ya yükseltilmiştir. 120 dk süreyle bu işleme devam edildi ve bu süre sonunda atritörün hızı yavaş yavaş düşürülerek kapatıldı. 30 dk kadar bekledikten sonra argon gazı ve soğutma suyu da kapatılmıştır.

Bu işlemler sonucunda elde edilen toz karışımı elekten geçirilmek suretiyle bilyalardan ayrılmıştır. Elde edilen toz karışımından XRD (X-ışını kırınımı) cihazında analiz edilmek üzere pelet hazırlanmıştır. Diğer iki numune de aynı öğütme sürecinden özenle geçmiştir. Bu peletler XRD'de analiz edilmiş ve elde edilen grafik Şekil 5.2'de sunulmuştur. Atritör çalışmalarındaki XRD analizleri Gazi Üniversitesi Fizik Bölümünde yer alan XRD cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2. Birinci atritör uygulamasındaki üç numuneye ait XRD grafiği

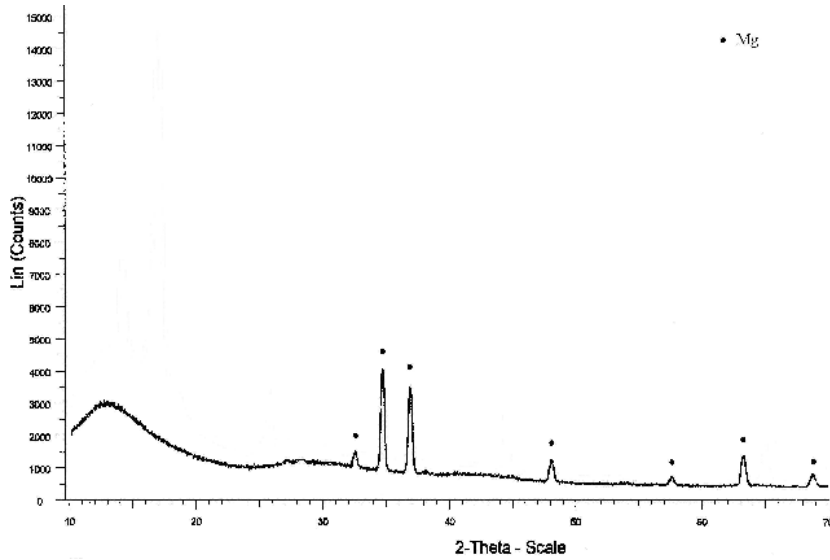
XRD grafiğinde cihazdan kaynaklanan arka yüz ve üç numunenin analiz sonuçları görülmektedir. Grafikte de görüldüğü gibi, üç ayrı numunenin analizinden elde edilen grafikler tıpatıp birbirine uymaktadır. Bu karışımlardan elde edilen zirvelerin şiddetlerinde herhangi bir fark da görülmemiştir. Zirve değerleri XRD cihazında yeralan desenlerle karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak mevcut zirvelerin tamamının magnezyuma ait olduğu anlaşılmıştır. Bu da bize yapılan üç ayrı öğütmede de herhangi bir tepkimenin olmadığını göstermektedir. Magnezyum (Mg), bor oksit (B_2O_3), magnezyum oksit (MgO) ve elementel bora ait desenler tabloları Ek-1'de sunulmuştur.

5.1.2. İkinci atritör uygulamaları

Birinci atritör uygulamalarından sonuç alınamaması üzerine belirlenen parametrelerle yeni uygulamalar yapılmıştır. Bu öğütmelerde, ilk uygulamalardan farklı olarak tepkimede etkin rolü olduğu düşünülen süre 120 dk'dan 300 dk'ya çıkarılmıştır. Diğer parametreler ise ilk uygulamadaki değerler alınarak değiştirilmemiştir.

	<u>Toz / Bilya Oranı</u>	<u>Devir (dev/dk)</u>	<u>Süre (dk)</u>	<u>Bilya Miktarı (g)</u>
Sabitler	1/8	600	“	650
Değişken	“	“	300	“

Bu aşamada yapılan uygulamalarda kullanılan Mg ve B₂O₃ miktarları Bölüm 5.1.1'de hesaplanan değerler kadar alınmıştır. Hazırlanan %10, %15 ve %20 fazla Mg içerikli üç toz karışımı Bölüm 5.1.1'de anlatılan aşamalardan özenle geçirilerek atritörde öğütülmüştür. Öğütme işlemi sonucu oluşan toz karışımları pelet halinde XRD'de analiz edilmiş ve elde edilen grafik Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3. İkinci atritör uygulamasındaki üç numuneye ait XRD grafiği

Elde edilen XRD grafiği Şekil 5.2'deki ile benzerlik göstermiştir. Bu XRD grafiğinde arka yüzü gösteren çizgiler kaldırılmıştır. Üç numuneye ait grafikler birbiri üzerine tam oturmuş ve farklı bir zirve oluşmamıştır. Görünen zirve değerleri desenlerle karşılaştırıldığında mevcut zirvelerin tamamının magnezyuma ait olduğu görülmüştür.

5.2. Speks Uygulamaları

5.2.1. Birinci speks uygulamaları

İlk olarak Speks uygulamalarında kullanılacak parametreler tespit edilmiştir. Bu parametreler toz/bilya oranı, bilya sayısı ve öğütme süresi olarak belirlenmiştir. Bunlardan öğütme süresi değişken parametre olarak alınmıştır. Üç ayrı numune için belirlenen parametreler şöyledir;

	<u>Toz / Bilya Oranı</u>	<u>Bilya Sayısı</u>	<u>Süre (dk)</u>
1. Numune	1/27	4	9
2. Numune	“	“	15
3. Numune	“	“	20

Öğütmede kullanılacak bilyalar dört adet olup paslanmaz çelikten yapılmıştır. Bu bilyalardan bir tanesi 16 mm çapında diğer üçü ise atritörde kullanılan bilyalarla aynı olup 4,8 mm çapındadır. Bu bilyaların toplam ağırlığı 17,51 gramdır.

Speks uygulamalarında kullanılacak Mg ve B_2O_3 (bor oksit) yüzdeleri Bölüm 5.1.1'de hesaplanmıştır. Tepkimeye girecek toz miktarının %48,83'ü Mg ve %51,17'sini B_2O_3 oluşturmaktadır. Bu uygulamalarda atritörden farklı olarak magnezyum fazla değil, stokiyometrik oranda alınmıştır. Öğütme işleminde kullanılacak magnezyum ve bor oksit ağırlık miktarları, karışım oranı (toz/bilya) 1/27 olduğu dikkate alınarak şu şekilde hesaplanmıştır;

$$17,51 \times \frac{1}{27} = 0,6485 \text{ g Mg- B}_2\text{O}_3 \text{ toz karışımı hazırlanmıştır.}$$

Bu toz;

$$0,6485 \times \frac{48,83}{100} \cong 0,3166 \text{ g B}_2\text{O}_3 ,$$

$$0,6485 \times \frac{51,17}{100} \cong 0,3318 \text{ g Mg}$$

içermelidir.

Speks cihazında, atritörde olduğu gibi öğütme süresince ortamı dış etkenlerden korumak amacıyla argon gazı verilme olanağı yoktur. Bu nedenle öğütmenin gerçekleşeceği reaktör içine magnezyumun, bor oksitin ve bilyaların konulma işlemi kontrollü atmosfer ünitesi (glove-box) içinde yapılmıştır. Bu nedenle uygulamalarda yetecek miktarda magnezyum (Mg) ve bor oksit (B₂O₃) kilitli torbalar içinde kontrollü atmosfer içine yerleştirilmiştir.

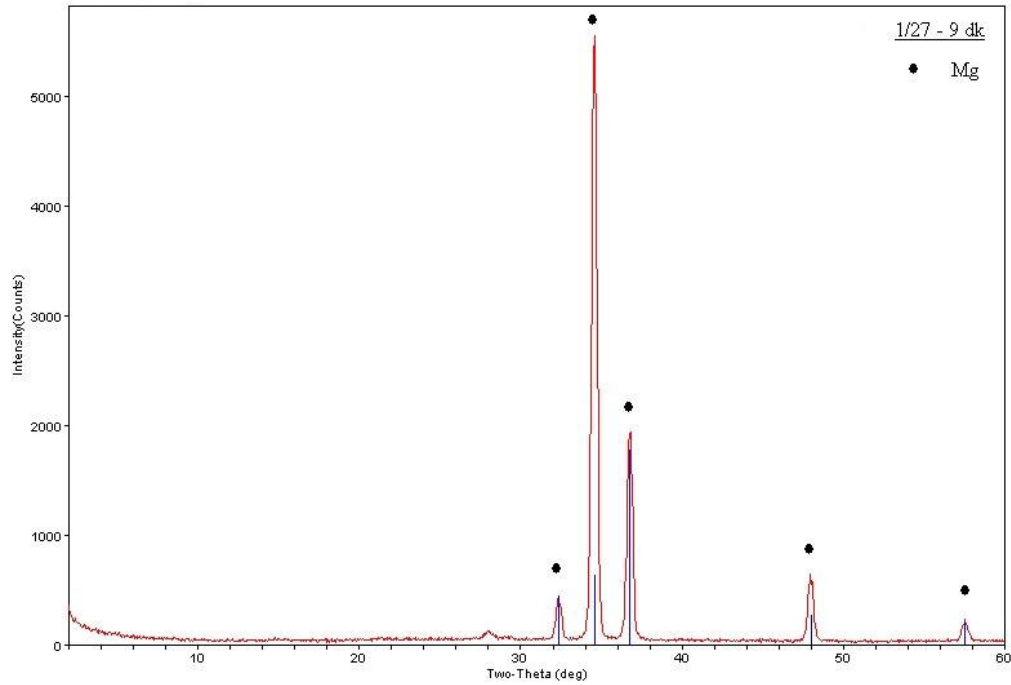
Toz karışımı hazırlanmadan önce, reaktörün ve tozların kontrollü atmosfer içine konulması sırasında olası hava girişi nedeniyle cihaz en az iki kere vakum yapılarak havadan arındırılmıştır.

Öğütmede kullanılacak toz karışımını hazırlamak için yukarıda hesaplanan miktarlarda Mg ve B₂O₃ kontrollü atmosfer içinde yeralan hassas terazide tartılıp, öğütücü bilyalar ile birlikte reaktör içine yerleştirilmiştir. Ardından reaktör kapağı sıkıca kapatılıp hava girişi engellenmiştir. Daha sonra reaktör speks cihazına yerleştirilip öğütme işlemi yapılmıştır.

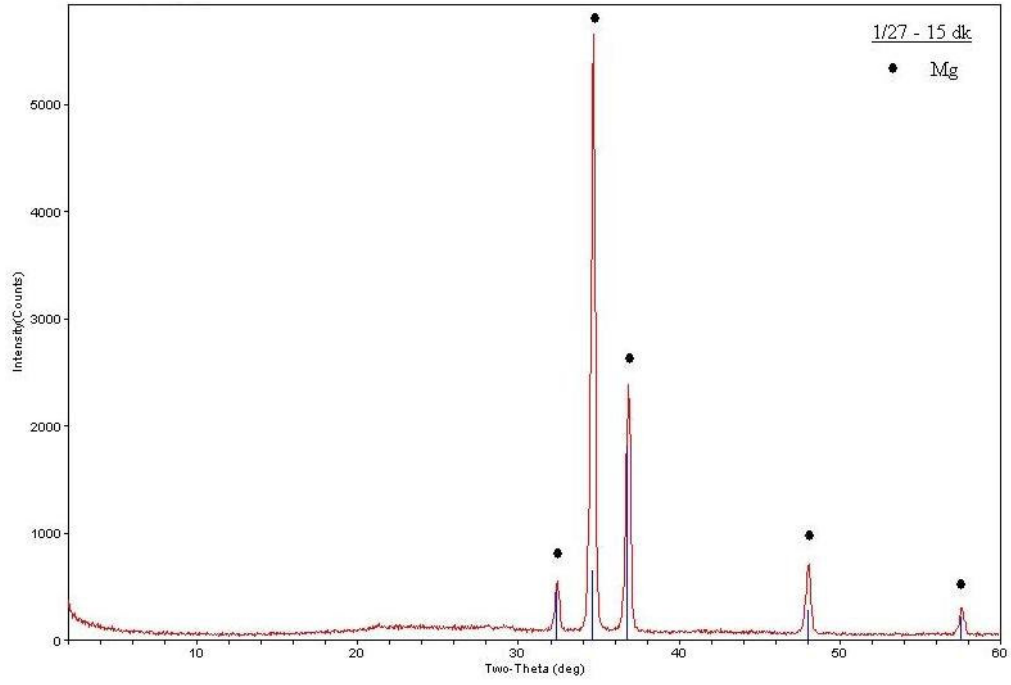
Her üç karışım da (9, 15 ve 20 dk) yukarıda bahsedilen işlemlerden geçirilerek öğütülmüştür. Reaktör kapağı açıldığında öğütülmüş tozların reaktör çeperlerine yapıştığı görülmüştür. Bu tozlar kazınarak reaktörden uzaklaştırılıp kilitli torbalar içine konulmuştur.

Öğütme sonrası elde edilen toz karışımı XRD'de analiz edilmiştir. Spekste elde edilen toz karışımlarının analizleri Eti Maden İşl. Arge Laboratuvarında yer alan Rigaku D-max 2200 model XRD cihazında yapılmıştır.

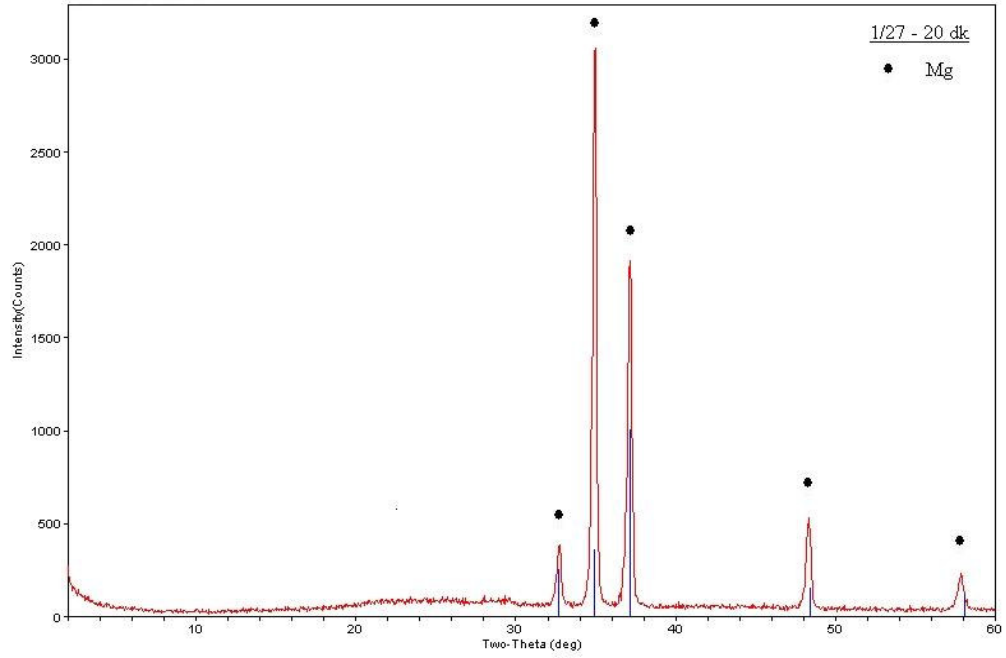
Uygulamalardan 9 dk'lık numunenin XRD grafiği Şekil 5.4'te, 15 dk'nın XRD grafiği Şekil 5.5'te ve 20 dk'lık numunenin XRD grafiği Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.4. Spekste 9 dk öğütülen numunenin XRD grafiği



Şekil 5.5. Spekte 15 dk öğütülen numunenin XRD grafiği



Şekil 5.6. Spekte 20 dk öğütülen numunenin XRD grafiği

XRD analizi sonucunda elde edilen üç karışıma ait grafikler incelendiğinde istenilen tepkimenin gerçekleşmediği görülmüştür. Grafikte görülen zirve değerleri desenlerle karşılaştırılmış ve mevcut zirvelerin hepsinin magnezyuma ait olduğu görülmüştür.

5.2.2. İkinci speks uygulamaları

Karışım oranı 1/27 alınarak yapılan üç öğütme işleminden beklenen sonuç alınamaması üzerine yeni parametreler belirlenmiştir. Yapılacak uygulamalarda bilya sayısı sabit tutulurken, farklı karışım oranları (toz/bilya) ve süreler kullanılmıştır. Olası farklılıkları görebilmek için birbirine uzak karışım oranları alınmıştır. Numuneler için belirlenen yeni parametreler şöyledir;

	<u>Toz / Bilya Oranı</u>	<u>Bilya Sayısı</u>	<u>Süre (dk)</u>
1. Numune	1/48	4	90
2. Numune	1/48	“	180
3. Numune	1/8	“	300

Uygulamalarda kullanılacak yeni parametrelere göre gerekli Mg ve B₂O₃ tozlarının miktarları, reaksiyondaki yüzdeleri de dikkate alınarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Karışım oranı 1/48 için;

$$17,51 \times \frac{1}{48} = 0,3647 \text{ g Mg- B}_2\text{O}_3 \text{ toz karışımı hazırlanmıştır.}$$

Bu toz;

$$0,3647 \times \frac{48,83}{100} \cong 0,1781 \text{ g B}_2\text{O}_3 ,$$

$$0,3647 \times \frac{51,17}{100} \cong 0,1866 g \text{ Mg}$$

içermektedir.

Karışım oranı 1/8 için;

$$17,51 \times \frac{1}{8} = 2,1887 g \text{ Mg- B}_2\text{O}_3 \text{ toz karışımı hazırlanmıştır.}$$

Bu toz;

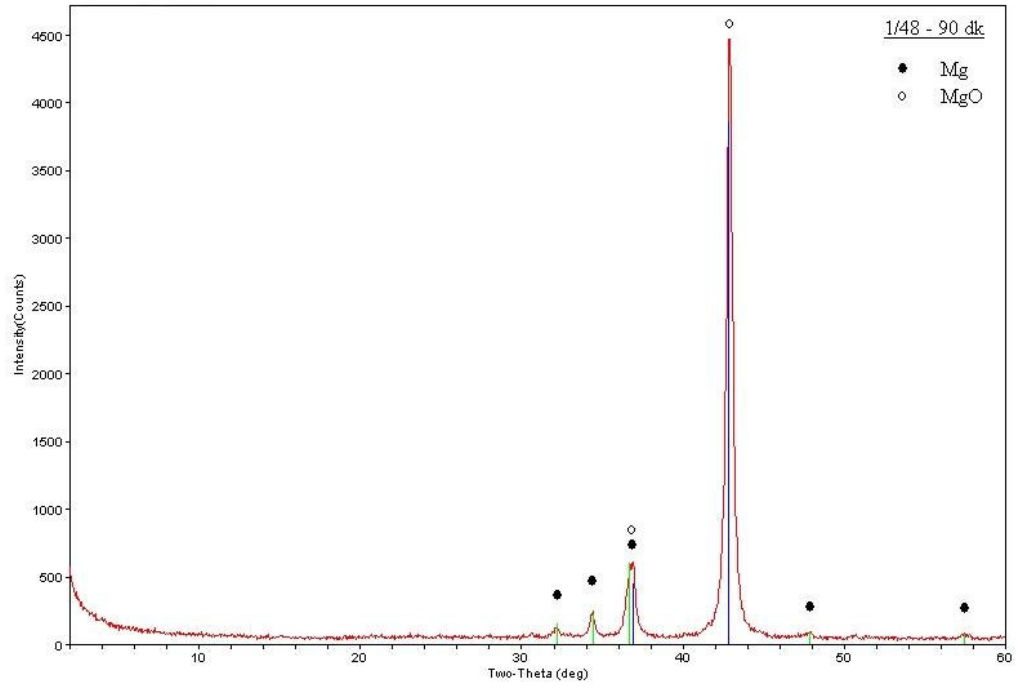
$$2,1887 \times \frac{48,83}{100} \cong 1,068 g \text{ B}_2\text{O}_3 ,$$

$$2,1887 \times \frac{51,17}{100} \cong 1,119 g \text{ Mg}$$

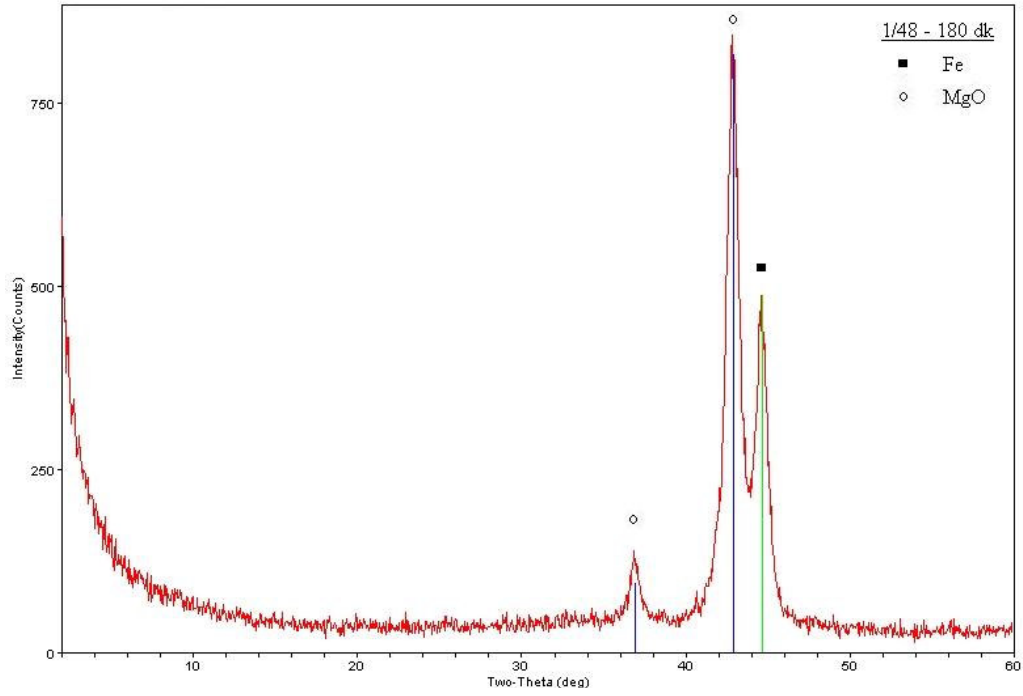
ihtiva etmektedir.

Farklı parametrelere sahip üç karışım Bölüm 5.2.1.'de anlatılan aşamalardan titizlikle geçirilerek öğütülmüştür. Öğütme sonrası reaktörde, hem spekste reaktörü soğutacak bir düzeneğin olmaması hem de öğütme süresinin uzunluğundan kaynaklanan aşırı ısınma oluşmuştur. Bu nedenle öğütme süresi tamamlandıktan sonra yaklaşık 20 dk kadar bekletilmiş veya reaktör suya tutulmuştur.

Elde edilen toz karışımları kilitli torbalara konulmuş ve XRD analizine verilmiştir. Numunelerden 1/48 karışım oranına sahip iki karışımın XRD grafikleri Şekil 5.7'de verilmiştir. 1/8 karışım oranındaki numunenin XRD sonucu ise Şekil 5.8'de görülmektedir.

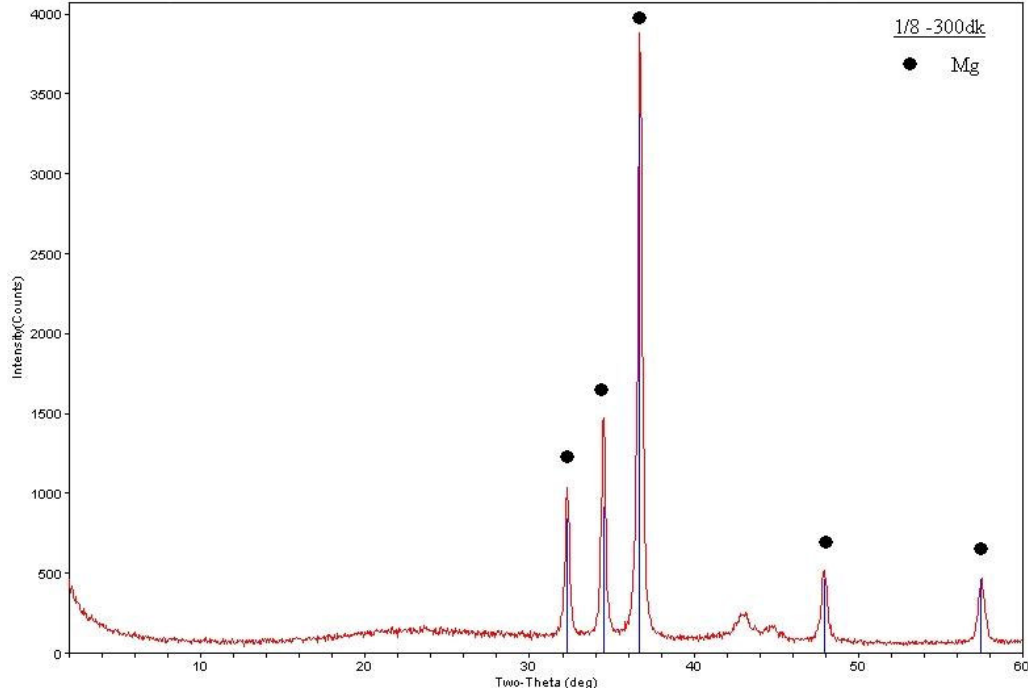


a)



b)

Şekil 5.7. Toz/bilya= 1/48 olan deneylere ait XRD grafikleri (90-180 dk)
 a) Spekte öğütme süresi 90 dk, b) Spekte öğütme süresi 180 dk



Şekil 5.8. 300 dk süre ile spekste öğütülen numunenin XRD grafiği (toz/bilya=1/8)

Şekil 5.7'deki grafikler incelendiğinde, birinci karışımda (1/48-90 dk) hem magnezyum hem de magnezyum oksit (MgO) zirveleri görülmüştür. Bunun anlamı beklenen reaksiyonun gerçekleşmeye başladığı fakat sürenin tozların tamamının tepkimeye girmesine yetecek kadar uzun olmadığı anlaşılmıştır. MgO'e ait desen değerlerinde yer alan, 42,917'de oluşan %100'lük zirve net olarak görülmektedir. Ayrıca grafikte yeralan ikinci en yüksek şiddetli zirve ise hem magnezyumun 36,620'deki zirvesine uyarken, hem de MgO'e ait 36,937'deki zirveye uymaktadır. Dolayısıyla bu zirvenin tam olarak hangisine ait olduğu bilinmemektedir. Fakat magnezyumun %100'lük zirvesine uyması, ona ait olma olasılığını artırmaktadır.

İkinci karışıma ait (1/48-180 dk) grafikte ise tepkimenin tamamiyle gerçekleştiği görülmektedir. Magnezyuma ait zirveler yok olarak yerine MgO zirveleri oluşmuştur. Grafikte bir de demire ait (Fe) bir zirve ortaya çıkmıştır. Bu demirin uzun süreli öğütmeler sonucunda, çarpışmalar neticesinde

bilyalardan veya reaktör çeperlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bir önemli nokta ise, her iki reaksiyon sonucunda oluşması beklenen bir diğer ürün olan elementel bor görülmemiştir.

Şekil 5.8'deki grafik (1/8-300 dk) incelendiğinde, oluşan zirvelerin magnezyuma ait olduğu görülmektedir. Ayrıca 42-44 değerleri arasında MgO'e ait olabilecek küçük bir zirve görülmektedir. Diğer iki çalışmaya göre uzun süren bir öğütme olmasına rağmen beklenen reaksiyon gerçekleşmemiştir. Bu da toz/bilya oranının (karışım oranı) tepkimenin gerçekleşmesinde çok etkin bir rolü olduğunu göstermektedir.

5.2.3. Üçüncü speks uygulamaları

İkinci uygulamalardan 90 dk'da tepkimenin başladığı 180 dk sonunda da tamamlanmış olduğu görüldü. Bu yeni uygulamalarda karışım oranı (1/48) sabit tutulmuş, zaman aralığı daraltılarak tepkimenin yaklaşık olarak ne zaman tamamlandığı belirlenmeye çalışılmıştır.

Bununla birlikte yeni karışım oranı ve sürelerle farklı uygulamalar yapılmıştır. Karışımlar için tespit edilen parametreler şöyledir;

	<u>Toz / Bilya Oranı</u>	<u>Bilya Sayısı</u>	<u>Süre (dk)</u>
1. Numune	1/48	4	120
2. Numune	1/48	"	150
3. Numune	1/36	"	120
4. Numune	1/36	"	150
5. Numune	1/36	"	180

Öğütmede kullanılacak toz miktarları 1 ve 2 nolu numune için Bölüm 5.2.2'de hesaplanan değerler kadar alınmıştır. Diğer üç numune için kullanılacak magnezyum ve bor oksit miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Karışım oranı 1/36 için;

$$17,51 \times \frac{1}{36} = 0,4863g \text{ Mg- B}_2\text{O}_3 \text{ toz karışımı hazırlanmıştır.}$$

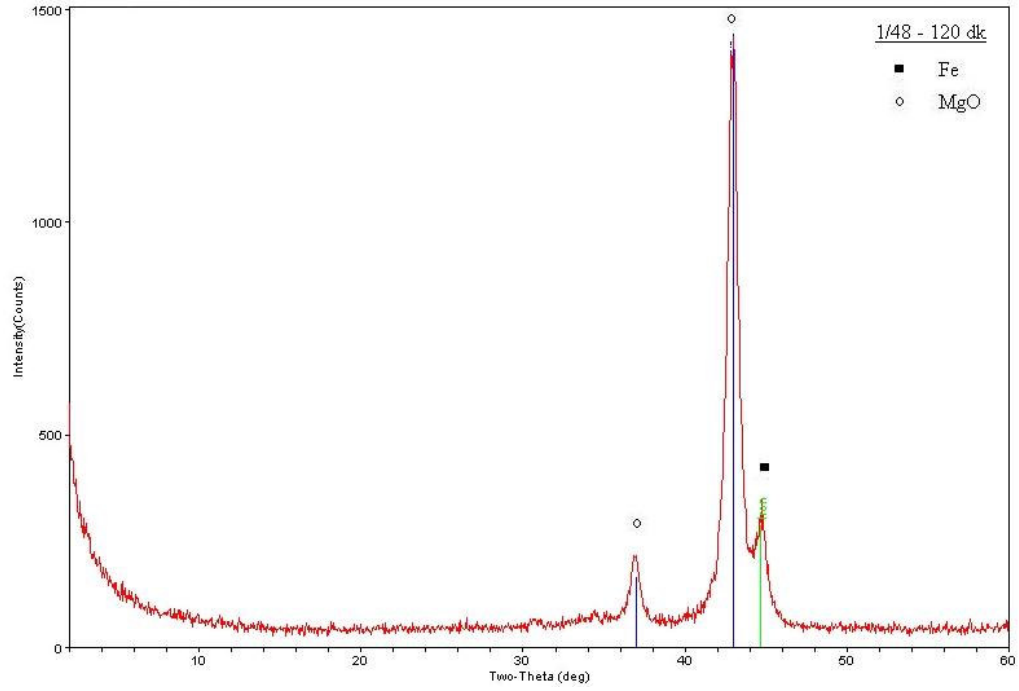
Bu toz;

$$0,4863 \times \frac{48,83}{100} \cong 0,2375g \text{ B}_2\text{O}_3 ,$$

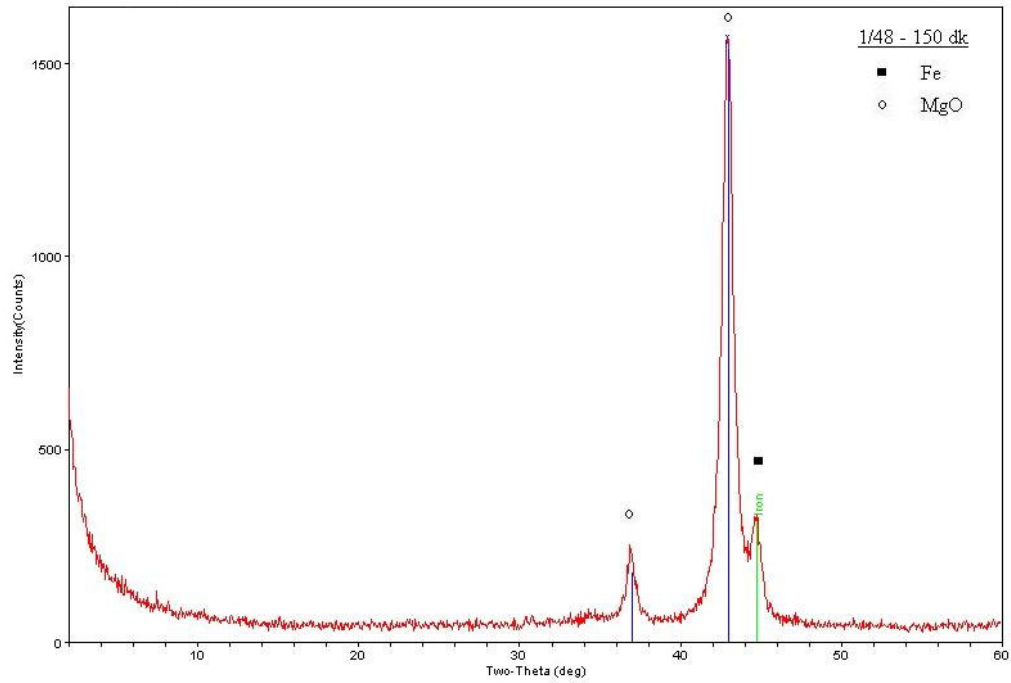
$$0,4863 \times \frac{51,17}{100} \cong 0,2488g \text{ Mg}$$

içermektedir.

Bu beş öğütme işlemi önceki bölümlerde bahsedilen aşamalardan özenle geçirilerek yapılmıştır. Daha sonra elde edilen toz karışımları XRD'de analiz edilmiştir. 1 ve 2 nolu numunelere ait grafikler Şekil 5.9'da görülürken, 3, 4 ve 5 nolu numunelere ait XRD grafikleri Şekil 5.10'de verilmiştir.

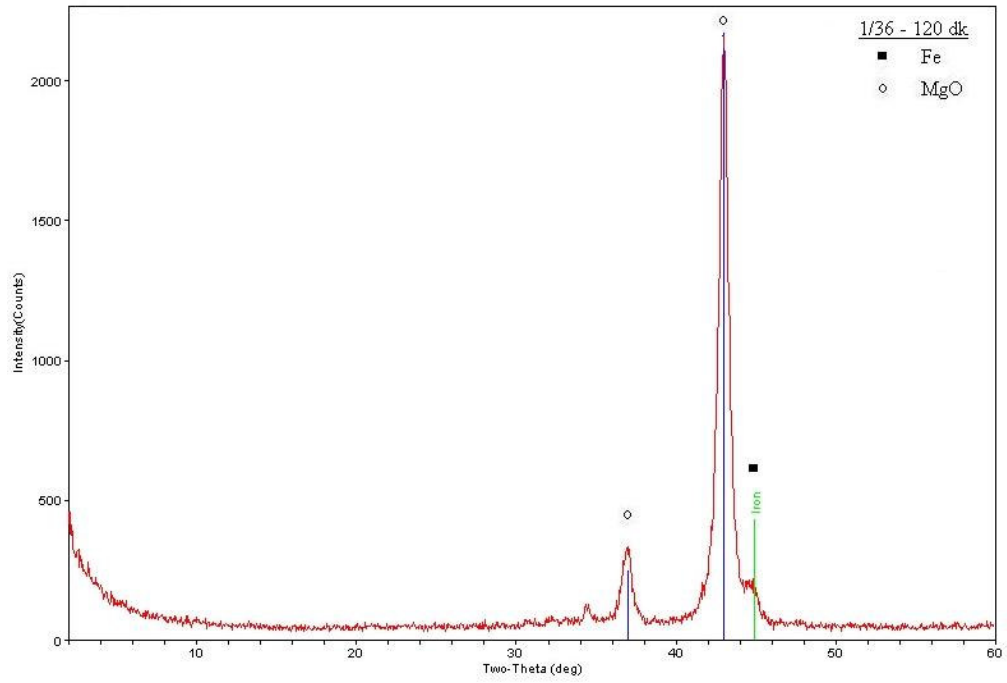


a)

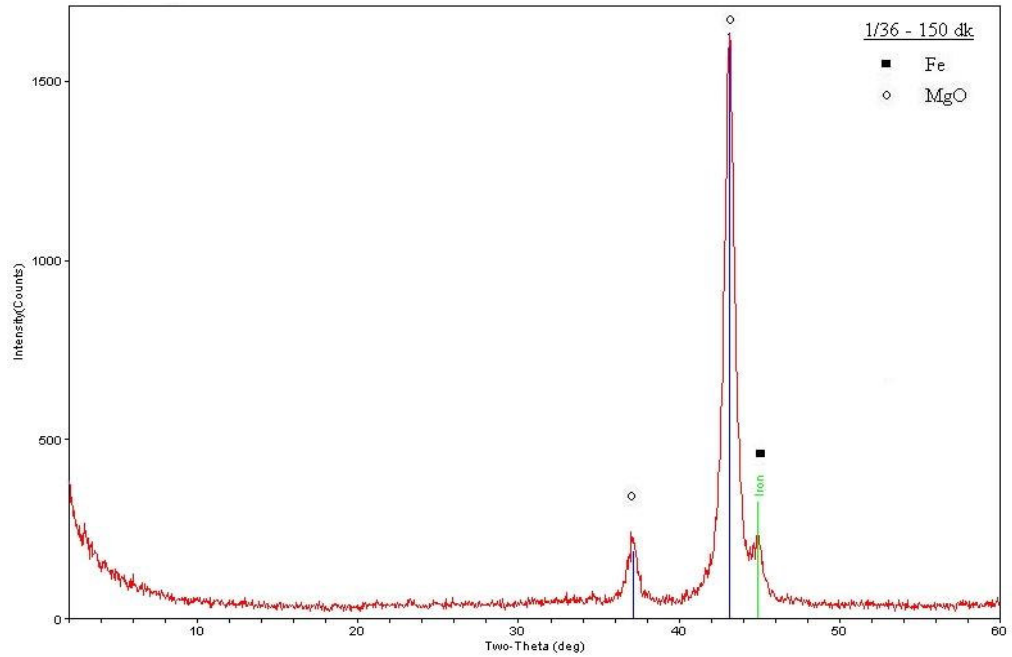


b)

Şekil 5.9. Toz/bilya=1/48 olan deneylere ait XRD grafikleri (120-150 dk)
 a)Spekte öğütme süresi 120dk, b)Spekte öğütme süresi 150 dk

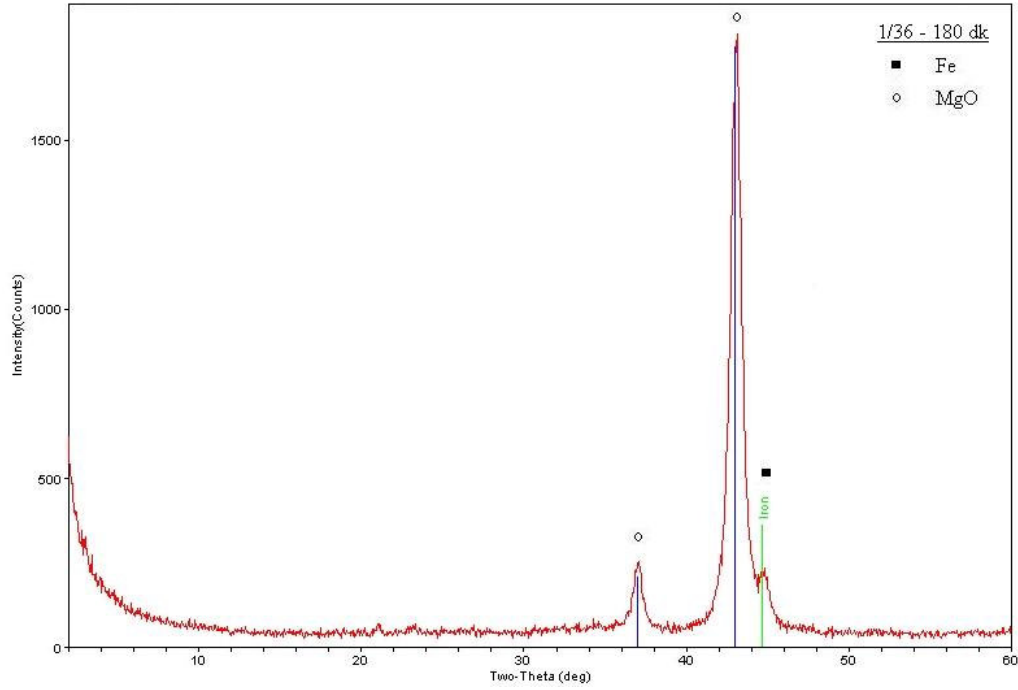


a)



b)

Şekil 5.10. Toz/bilya=1/36 olan deneylere ait XRD grafikleri a) Spekte öğütme süresi 120 dk, b) Spekte öğütme süresi 150 dk, c) Spekte öğütme süresi 180 dk



c)

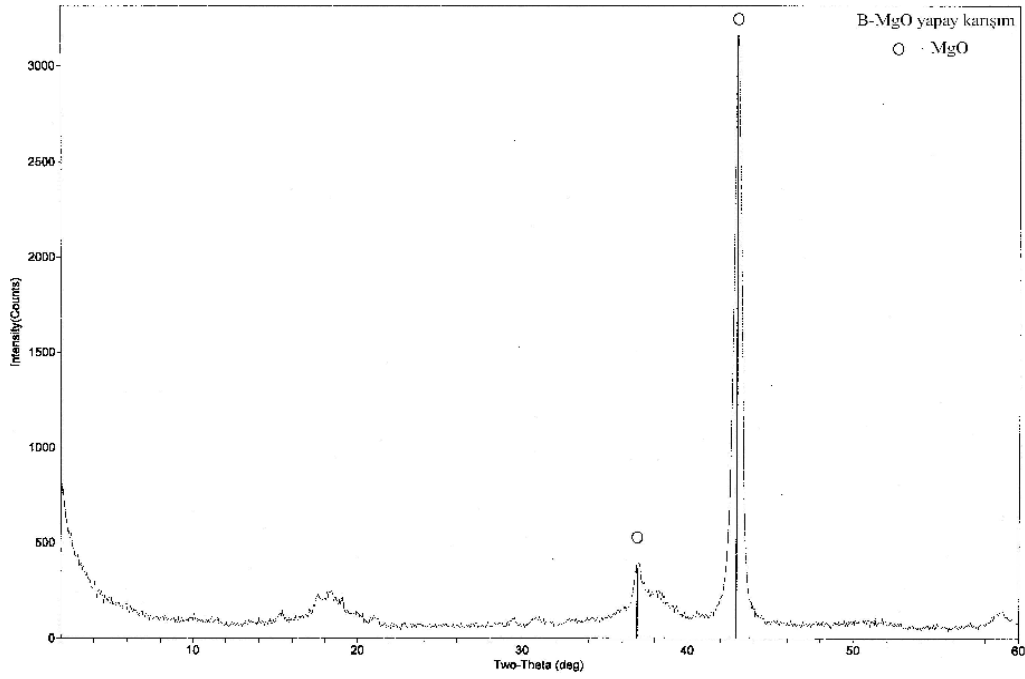
Şekil 5.10. (Devam) Toz/bilya=1/36 olan deneylere ait XRD grafikleri a) Spekte öğütme süresi 120 dk, b) Spekte öğütme süresi 150 dk, c) Spekte öğütme süresi 180 dk

1. ve 2. karışıma ait grafiklerde reaksiyonun tamamen gerçekleştiği ve sadece MgO'e ait zirvelerin oluştuğu görülmektedir. Buradan 1/48'lik karışım oranında yaklaşık 120 dakikalık öğütme süresinin reaksiyonun gerçekleşmesi için yeterli olduğu anlaşılmıştır.

Diğer üç karışıma ait grafikler incelendiğinde bunların birbirine benzer olduğu ve her üçünde de tepkimenin tamamlandığı görülmektedir. Yapılan beş uygulamanın sonuçlarının ortak özelliği hepsinde 'Fe' görülürken, beklenen ürün olan elementel bora ait herhangi bir zirve görülmemiştir.

Elementel borun XRD cihazı tarafından görülemediğinden emin olmak amacıyla Gazi Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü'nden temin edilen elementel bor ve magnezyum oksit tozları yapay olarak karıştırılmış ve XRD'de analiz

edilmiştir. Elde edilen grafik daha önceki grafiklere benzemekte ve sadece MgO zirveleri oluşmaktadır. MgO ile elementel bordan oluşan yapay karışımın XRD grafiği Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.11. B – MgO yapay karışımın XRD grafiği

5.3. ICP-OES (Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi)

Elementel bor tayini yapabilmek amacıyla ICP-OES'den faydalanılmıştır. ICP-OES 70 civarında kimyasal elementin eser, minör ve majör konsantrasyon düzeylerinde ve aynı anda analizine olanak tanıyan hızlı bir tekniktir. ICP-OES birçok araştırma alanında kullanılmaktadır. Çok sayıda örneğin hızlı bir şekilde ölçülebilmesine olanak tanıdığından çevresel analizler için uygundur ve tercih nedenidir. Geniş bir kalibrasyon aralığına sahiptir (ppb'den, % mertebesine). ICP-OES nadir toprak elementlerinin saptanmasında gerek duyulan önemli bir tekniktir. Her element kendine özgü enerji düzeylerine, dolayısıyla bu enerji düzeylerinde emisyon yapabilecekleri dalga boylarına

sahip bulunmaktadır. Dalga boyu ve emisyon şiddeti ölçülerek bir örnekte bulunan elementler ve miktarları saptanabilmektedir [38].

Örnek, 6000-10000 K sıcaklığındaki argon plazmaya gönderilir. Plazma içinde moleküler bağlar kırılır, atom ve iyonlar oluşur. Bu oluşan atom ve iyonlar plazma içinde uyarıldıktan hemen sonra karakteristik dalga boylarında ışınım yaparak tekrar eski enerji seviyelerine dönerler. Emisyon sinyalleri Echelle polikromatör ve S-CCD (yükten bağlaşımlı aygıt) dizilim detektör sistemiyle ölçülmektedir. Gözlenebilme sınırları $\mu\text{g/L}$ düzeyindedir. ICP-OES Resim 5.1’de görülmektedir [39].



Resim 5.1. ICP-OES (Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektr.)

ICP-OES analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında yer alan Perkin Elmer Optima 4300DV modelli cihazda yapılmıştır. Elementel bor tayini için 1/36 - 180 dk ve 1/48 - 120 dk'lık iki numune alınarak aşağıdaki işlemlerden geçirilerek, karışımlar içinde yer alan miktarlar ppm ve mg cinsinden hesaplanmıştır.

0,1 g örnek alınıp kral suyu (3 hacim HCl ve 1 hacim HNO_3) içinde çözülmüştür. Önce ısıtılan çözelti daha sonra 100 ml'ye saf su ile

seyreltilmiştir. Oluşan çözeltiden 1 ml alınıp 50 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır.

Elde edilen çözelti analiz edildiğinde 180 dk'lık numune için cihazdan 2,34 değeri okunurken, 120 dk'lık numune için 2,27 değeri okunmuştur. Bu değerlerden yola çıkarak alınan 0,1 g'lık toz karışımı içindeki elementel bor miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

1/36-180 dk'lık numune;

$$\begin{aligned} 2,34 \times 50 \text{ (seyreltme faktörü)} &= 117 \times 0,1(\text{lt}) \\ &= 11,7 \text{ mg} \\ &= 117 \text{ 000 ppm} \end{aligned}$$

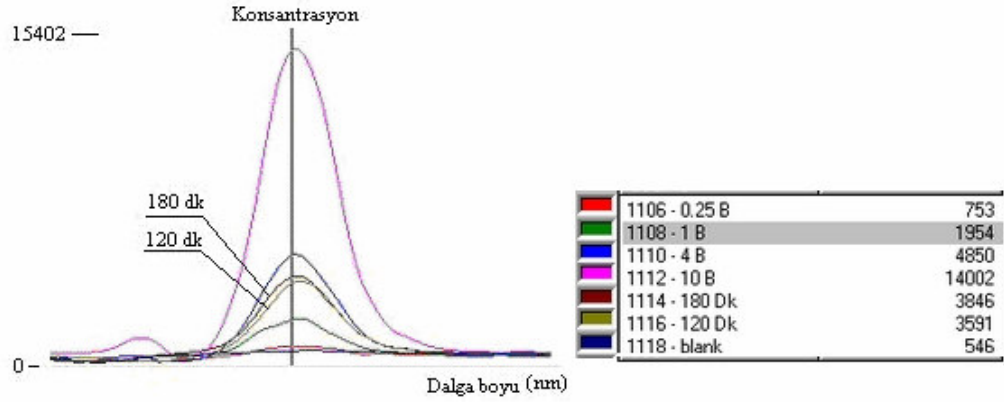
elementel bor içerirken,

1/48-120 dk'lık numune;

$$\begin{aligned} 2,27 \times 50 \text{ (seyreltme faktörü)} &= 113,5 \times 0,1(\text{lt}) \\ &= 11,35 \text{ mg} \\ &= 113 \text{ 500 ppm} \end{aligned}$$

elementel bor içermektedir.

Bu numunelere ait ICP-OES'den alınan dalga boyu - konsantrasyon eğrisi Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.12. ICP-OES dalga boyu – konsantrasyon eğrisi

Tepkimenin kayıpsız gerçekleşmesi durumunda elde edilmesi gereken elementel bor ile ICP-OES’de tespit edilen miktar karşılaştırıldığında % 77’lik bir başarının söz konusu olduğu söylenebilir. Bölüm 5.1.1’deki denklemden;

Stokiyometrik değer;

$$2 \text{ mol B} = (2 \times 10,81) = 21,62 \text{ g}$$

$$3 \text{ mol MgO} = (3 \times 24,305) + (3 \times 15,99) = 120,885 \text{ g}$$

$$\text{Toplam toz ağırlığı} = 21,62 + 120,885 = 142,5 \text{ g}$$

Toplam toz ağırlığının;

$$\frac{21,62 \times 100}{142,5} \cong \%15,17 \text{ 'si}$$

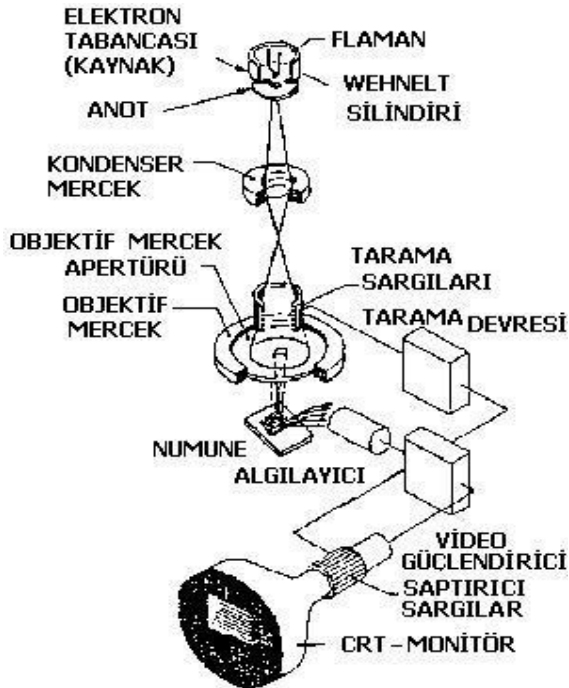
elementel bor olmalıdır. ICP-OES’de hesaplanan miktarla karşılaştırıldığında;

$$\frac{11,7 \times 100}{15,17} \cong \%77,12 \text{ elde edilir.}$$

5.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskop)

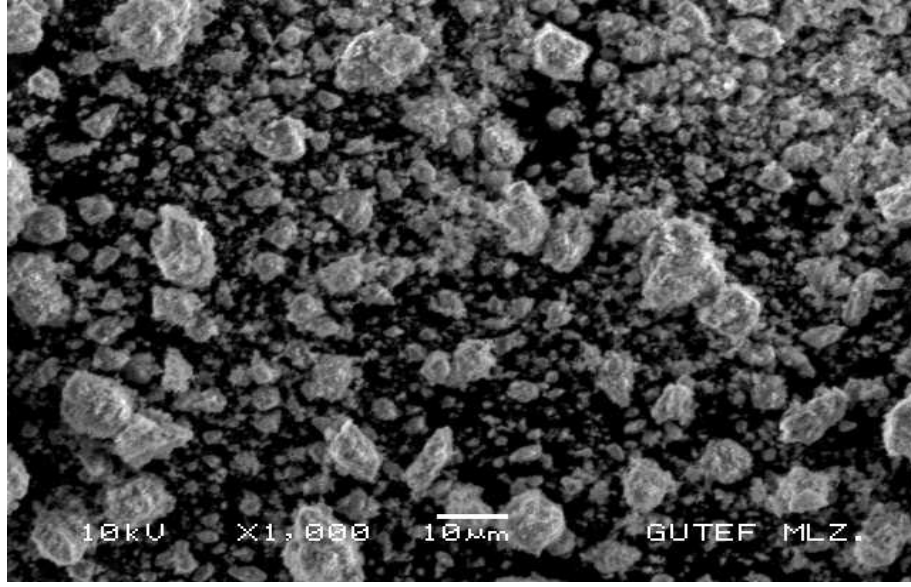
SEM'de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

X-ışınları enerji dağılımı sistemi (EDS) tarama elektron mikroskobunun analiz ünitesi olup, toplam 78 elementi tespit edebilen detektöre sahiptir. Bu cihaz ile görüntü üzerinde işlem yapma, doğrusal tarama ile kat boyunca mineralin elementel dağılım spektrumunun elde edilmesi ve Quantmap ve Imquant ile faz analizi yapılması mümkün olmaktadır. SEM'in şematik yapısını Resim 5.2'de verilmiştir [40].

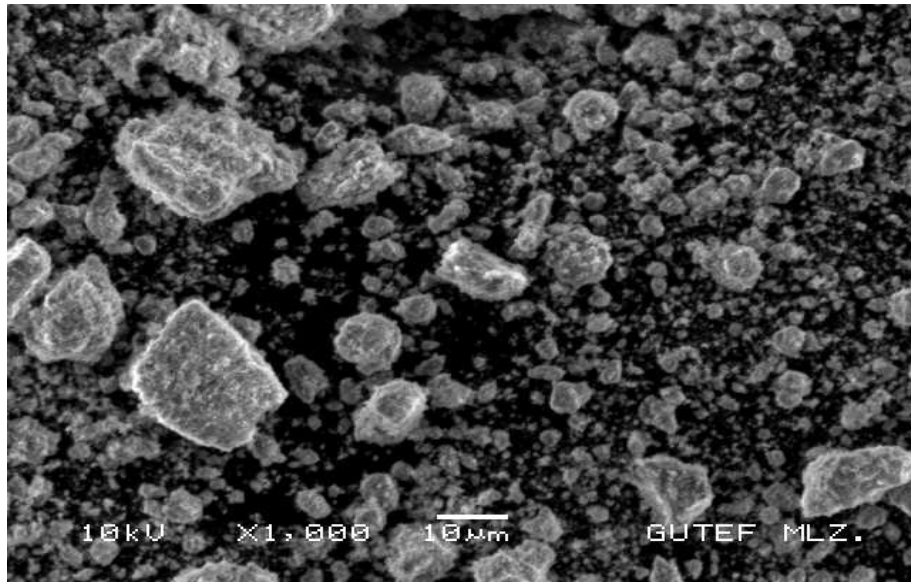


Resim 5.2. SEM'in şematik yapısı

Elementel bor tozu elde edilen 1/36-180 dk ve 1/48-120 dk'lık numunelerle SEM'de x1000 oranda büyütülerek fotoğraflar alınmıştır. Bu numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla Resim 5.3'te ve Resim 5.4'te verilmiştir.



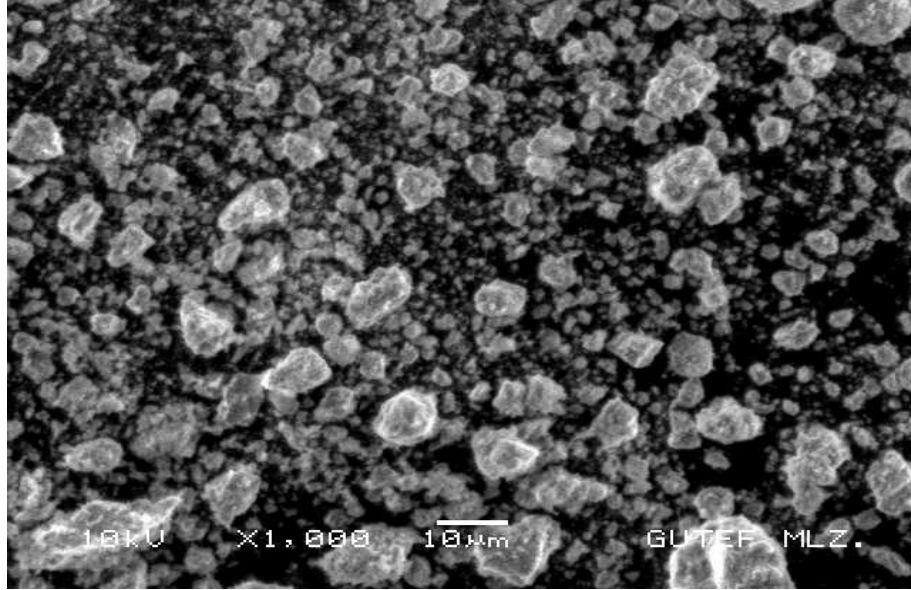
a)



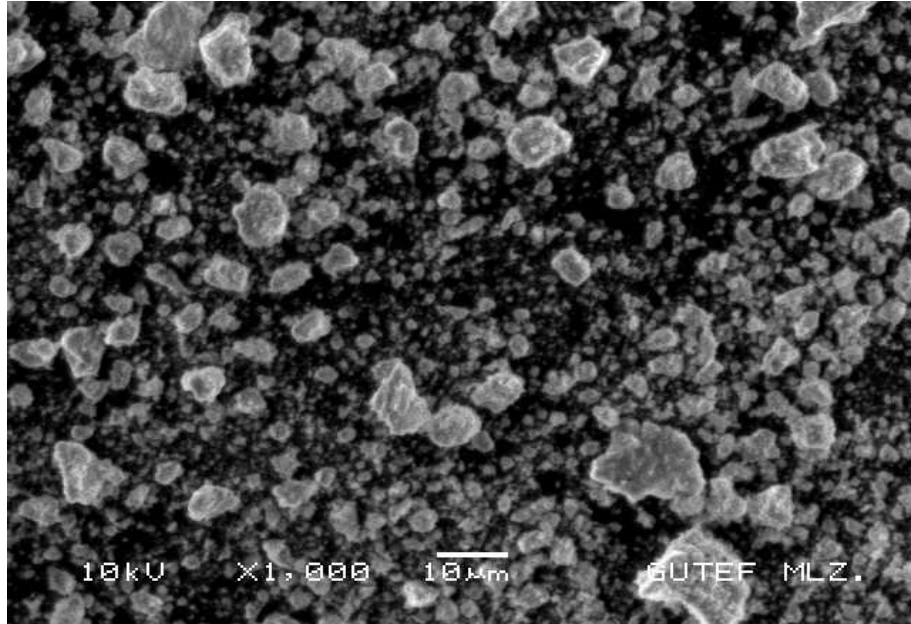
b)

Resim 5.3. 1/36-180 dk'lık numuneye ait SEM görüntüleri (x1000) a) Birinci görüntü b) İkinci Görüntü

Tozlara ait SEM görüntüleri Gazi Üniversitesi Metal Eğitimi Bölümünde yer alan JEOL JSM 6060 LV model SEM cihazında alınmıştır.



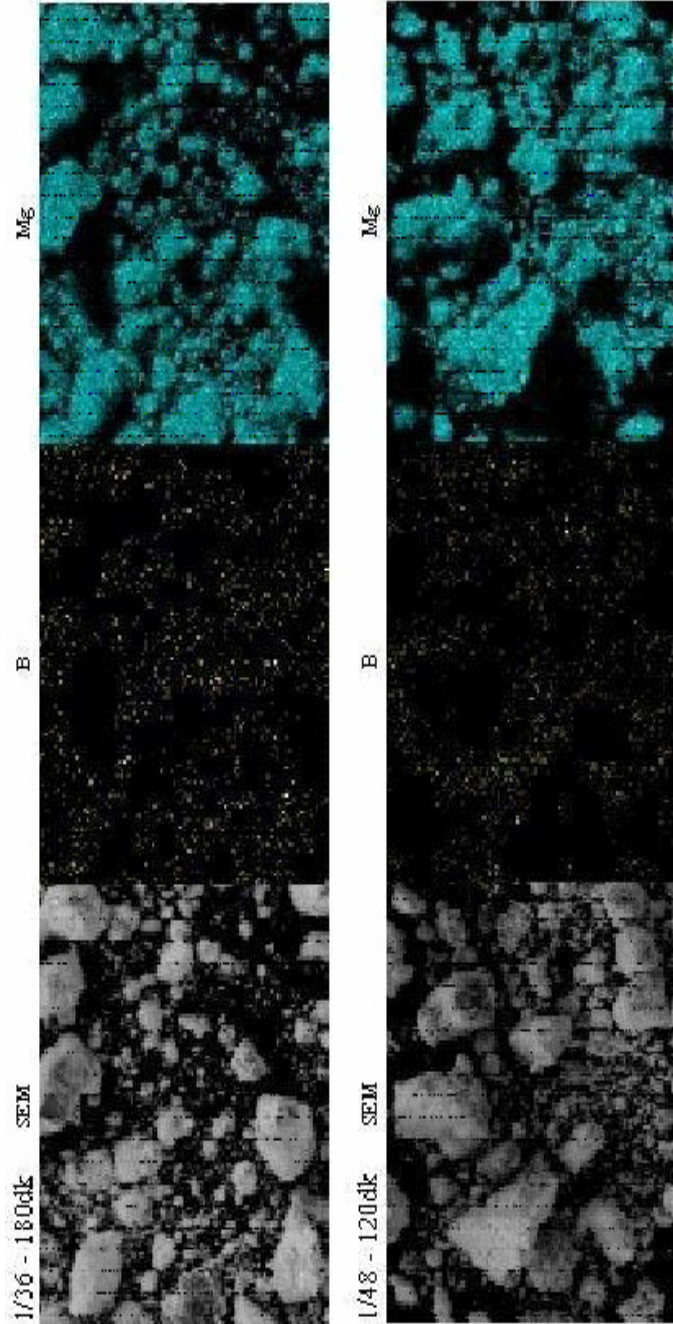
a)



b)

Resim 5.4. 1/48-120 dk'lık numuneye ait SEM görüntüleri (x1000) a) Birinci görüntü b) İkinci Görüntü

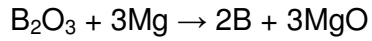
Ayrıca SEM'in özelliklerinden biri olan haritalama (mapping) yöntemi her iki numuneye uygulanmıştır. Bora ve magnezyuma ait tozlar renklendirilerek birbirinden ayrılmıştır. Her iki numune ait bu fotoğraflar Resim 5.5'te beraber verilmiştir.



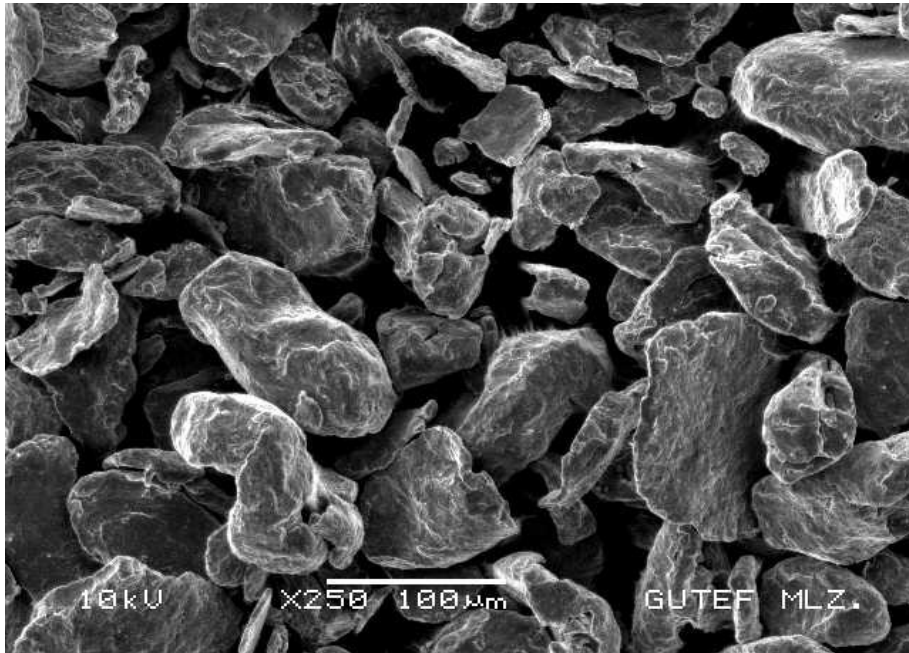
Resim 5.5 . 1/36-180 dk ve 1/48-120 dk'lık numunelerin SEM haritalama görüntüleri

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

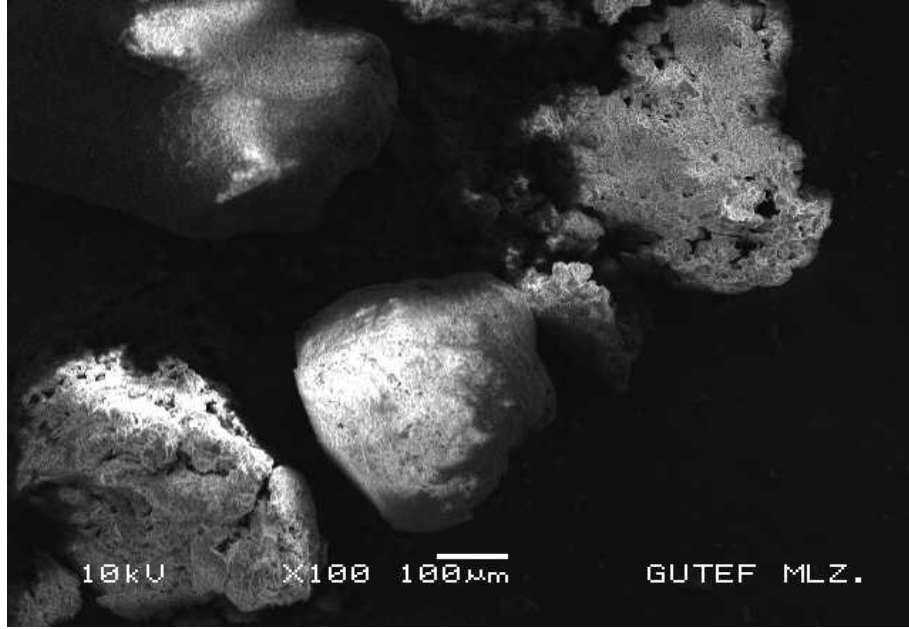
Deneysel çalışmalar ile bor oksit ve magnezyum tozları atritör ve speks tipi değirmenlerde öğütülerek aşağıdaki denklemde görülen reaksiyonun gerçekleşmesi sonucu ürün olarak da elementel bor tozu elde edilmeye çalışılmıştır.



Yukarıdaki denklem gereği bor oksitin magnezyum ile indirgenmesi için optimum şartları belirlemek amacıyla farklı parametreler denenmiştir. Bu amaçla çalışmalar hem atritör hemde spekte ayrı ayrı yapılarak elementel bor tozu elde etmek için optimum parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmalarda kullanılan magnezyum ve bor oksit tozlarına ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Resim 6.1 ve Resim 6.2'de verilmiştir.



Resim 6.1. Magnezyuma (Mg) ait SEM fotoğrafı (x250)



Resim 6.2. Bor oksite (B_2O_3) ait SEM fotoğrafı (x100)

İlk olarak atritörde çalışılmıştır. Atritörde kullanılan öğütme kabı ve öğütücü bilyalar paslanmaz çelik malzemeden seçilmiştir. Öğütücü bilyaların çapı 4,8 mm olup atritör çalışmalarında kullanılan ve miktar olarak sabit tutulan bilya toplam ağırlığı 650 g'dır.

Atritörde öğütme işlemi argon gazı altında ve su soğutmalı olarak gerçekleştirilmiştir. Devir 600 dev/dk alınarak atritörde karıştırıcı kollarının hızı artırılarak öğütme verimliliği yüksek tutulmaya çalışılmıştır.

Magnezyumun oksijen tutma özelliğinin fazla olması nedeniyle gerekli magnezyum miktarı %10, %15 ve %20 artırılarak kullanılmıştır. Atritörde yapılan uygulamalar ve kullanılan parametreler Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Atritör uygulamaları ve kullanılan parametreler

	Fazla Mg Miktarı (%)	Toz / Bilya Oranı	Devir (dev/dk)	Süre (dk)	Bilya Miktarı (g)
Birinci uygulamalar	10	1/8	600	120	650
	15	1/8	600	120	650
	20	1/8	600	120	650
İkinci uygulamalar	10	1/8	600	300	650
	15	1/8	600	300	650
	20	1/8	600	300	650

Öğütme işlemi sonucu elde edilen toz karışımları Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü'nde yer alan XRD cihazında analiz edilmiştir. Elde edilen XRD grafiklerinde oluşan zirvelerin desenlerle karşılaştırılması sonucu oluşan ürünler Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Atritör uygulamalarında elde edilen ürünler

	% 10 Mg fazla	% 15 Mg fazla	% 20 Mg fazla
Birinci uygulamalar	•	•	•
İkinci uygulamalar	•	•	•
Not: Mg (•)			

İkinci olarak bor oksit, magnezyum ile spekste öğütülerek indirgenmeye çalışılmıştır. Spekste bilya sayısı sabit tutulmuş, toz/bilya oranı ve süre değiştirilerek öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütme sonrası elde edilen toz karışımları XRD'de analiz edilmiştir. Spekste elde edilen toz karışımlarının analizleri Eti Maden İşl. Arge Laboratuvarında yer alan Rigaku D-max 2200 model XRD cihazında yapılmıştır. Karışımlara ait XRD grafiklerinde yer alan

zirve noktaları desenlerle karşılaştırılmıştır. Spekte yapılan uygulamalar, bunlara ait kullanılan parametreler ve XRD sonucu elde edilen ürünler Çizelge 6.3'te verilmiştir.

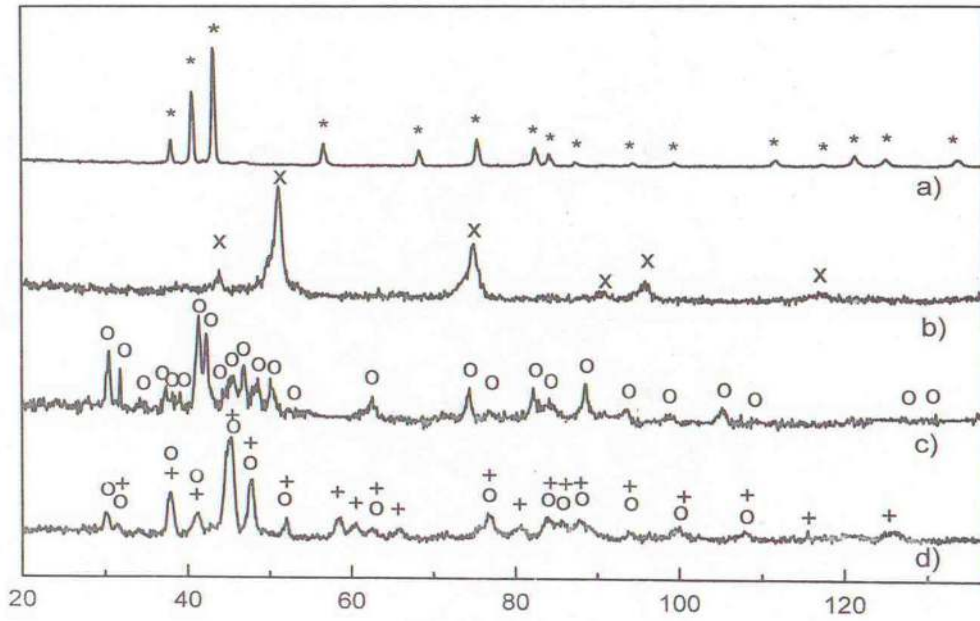
Çizelge 6.3.Speks uygulamaları ve parametreleri ile elde edilen ürünler

		Toz/Bilya Oranı	Süre (dk)	Bilya Sayısı	Ürün
Birinci Speks Uygulamaları	1. Num.	1/27	9	4	●
	2. Num.	1/27	15	4	●
	3. Num.	1/27	20	4	●
İkinci Speks Uygulamaları	1. Num.	1/48	90	4	● ○
	2. Num.	1/48	180	4	○ ■
	3. Num.	1/8	300	4	●
Üçüncü Speks Uygulamaları	1. Num.	1/48	120	4	○ ■
	2. Num.	1/48	150	4	○ ■
	3. Num.	1/36	120	4	○ ■
	4. Num.	1/36	150	4	○ ■
	5. Num.	1/36	180	4	○ ■
Not: Mg (●), MgO (○), Fe (■)					

Çizelge 6.3'te görüldüğü gibi XRD'de tepkime sonucu oluşması gereken ürünlerden MgO görünürken elementel bor görülmemiştir. Elementel bor tozunu tespit etmek amacıyla iki adet karışım ODTÜ Merkez Laboratuvarında yer alan Perkin Elmer Optima 4300DV model ICP-OES cihazında analiz edilerek içindeki elementel bor tozu miktarı tespit edilmiştir. Tozlara ait SEM görüntüleri ise Gazi Üniversitesi Metal Eğitimi Bölümü'nde yer alan JEOL JSM 6060 LV model SEM cihazında alınmıştır.

Matteazzi ve Ricceri Bölüm 4.1.3'te bahsedildiği gibi benzer bir çalışma yapmışlardır [18]. Yaptıkları çalışma ile yapılan bu çalışma karşılaştırıldığında dikkat çekici farklılıklar ortaya çıkmıştır. Matteazzi ve

Ricceri farklı parametreler kullanarak spekste yaptıkları uygulamalarda tepkimenin gerçekleşmesi için optimum şartları 1/27 karışım oranında 9 dk olarak belirlemişlerdir. Fakat aynı parametrelerle bizim yaptığımız uygulamada reaksiyonun gerçekleştiğine veya başladığına dair herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. Bunun nedeni iki uygulama arasındaki fark olan bilya sayısı, bilya boyutu ve bilya ağırlık miktarıdır. Yaptıkları çalışmada 8 adet 8 mm çapında ve toplam ağırlığı 23,49 g olan bilya kullanmışlardır. Bu durum kullanılan bor oksit–magnezyum miktarını doğrudan etkilemektedir. Kullanılan toz karışım miktarı 0,87 g iken bizim çalışmamızda 0,6485 g kullanılmıştır. Matteazzi ve Ricceri yaptıkları çalışmalar sonucu makalelerinde XRD grafikleri sunmuşlardır [18]. Matteazzi ve Ricceri'ye ait makalede verilen XRD grafikleri Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Matteazzi ve Ricceri'ye ait makalede verilen XRD grafikleri [18]

a) Öğütme öncesi bor oksit ve magnezyum karışımın, b) Karışım oranı 1/27, süre 10 dk olan karışımın (reaksiyon tamamlanmış), c) b'deki parametrelerle öğütülmüş ve kimyasal ayrıştırılmış, d) Karışım oranı 1/8, süre 300 dk olan karışımın kimyasal ayrıştırılmış XRD sonucu. Not: Mg (x), MgO (o), B (+)

XRD grafikleri incelendiğinde makale içinde verilen bilgilerle XRD sonuçları arasında çelişkiler bulunmaktadır. Ayrıca XRD’de verilen veriler literatürde yer alan değerlere göre farklılık göstermektedir.

Şekil 6.a’da verilen magnezyum – bor oksit toz karışımı öğütme öncesi XRD analiz grafiği incelendiğinde, görünen zirveler “*” ile gösterilmiş fakat “*” işaretinin neyi temsil ettiği belirtilmemiştir. Bu zirveler desenlerle karşılaştırıldığında hiçbir şeye uymamıştır. Fakat zirvelerin dizilişi ve tipik görüntüsünün magnezyuma benzemesi nedeniyle bu grafik kaydırıldığında magnezyuma ait zirvelere uyduğu görülmüştür.

Şekil 6.b’de verilen XRD grafiği 1/27 karışım oranında, reaksiyonun tamamlandığı 10 dk’lık öğütme sonucu elde edilen toz karışımına aittir. Burada oluşan zirveler magnezyum olarak tanımlanmıştır. Fakat magnezyum desenleri incelendiğinde bu zirvelerin magnezyuma ait olmadığı görülmüştür. Ayrıca reaksiyonun tamamlanması sonucu elde edildiği söylenen bu grafikte, oluşması gereken ürünler olan MgO ve elementel bor yerine magnezyum zirveleri görülmesi önemli bir çelişkidir.

Şekil 6.c’de verilen Şekil 6.b’deki parametrelerle öğütülmüş fakat kimyasal ayrıştırma sonucu elde edilen toza aittir. Matteazzi ve Ricceri çalışmalarında toz karışımının kimyasal ayrıştırılması sonucu MgO, Fe ve tepkimeye girmeyen Mg tozlarının uzaklaştırıldığını ve geriye sadece elementel bor tozu kaldığını belirtmişler. Fakat grafik incelendiğinde mevcut zirveler MgO olarak tanımlanmıştır. Kimyasal ayrıştırma ile uzaklaştırıldığı söylenen MgO XRD sonucunda ortaya çıkması diğer bir çelişkidir. Bu zirveler desenlerle karşılaştırıldığında MgO’ya ait olmadıkları anlaşılmıştır. Ayrıca literatürde MgO’ya ait desenler incelendiğinde (Ek-1), sadece on noktada MgO zirvesi oluşması gerekirken, Şekil 6.c’deki grafikte birçok noktada magnezyum oksite ait zirveler olduğu görülmektedir.

Şekil 6.d'de görülen grafik 1/8 karışım oranında 300 dk süreyle öğütülmüş ve kimyasal ayrıştırılarak elde edilen toza aittir. Bu grafikte hem MgO hemde elementel bora ait zirveler işaretlenmiştir. Yine Şekil 6.c'de olduğu gibi bu grafikte de kimyasal ayrıştırma sonucu uzaklaştırılması gereken MgO'ya rastlanmıştır. Matteazzi ve Ricceri XRD analizlerini Co K α kullanarak yapmışlardır. Bir element veya bileşiğe ait XRD grafiğinde ilk oluşması gereken zirve noktası %100'lük olandır. Co K α için elementel bora ait %100'lük zirve yaklaşık 20,3'te oluşmalıdır. Fakat Şekil 6.d'de görüldüğü gibi grafik 20'den başlamıştır. Ayrıca görünen MgO ve elementel bor zirveleri desenlere uymamaktadır. Bir diğer hususta Şekil 6.d'de olduğu gibi eğer XRD'de elementel bor tozu görülebiliyorsa neden Şekil 6.c'deki analiz sonucu elde edilen grafikte görülmemektedir.

Matteazzi ve Ricceri'nin çalışmaları sonucu vermiş oldukları XRD grafikleri yukarıda anlatılan nedenlerden dolayı hatalıdır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, elementel bor elde etmek için magnezyum ve bor oksit toz karışımları farklı öğütölme parametreleri denenerek araştırılmıştır. Bu uygulamalar ile en uygun üretim şartları belirlenmiştir.

Atritörde yapılan uygulamalarda 1/8 karışım oranı, karıştırıcı kolların hızı 600 dev/dk, bilya toplam ağırlığı 650 g alınarak sabit tutulurken, öğütme süresi 180 dk'dan 300 dk'ya çıkarılmasına rağmen atritörde oluşan enerjinin tepkimenin gerçekleşmesi için yetecek düzeye ulaşamadığı görölmüştür.

Spekte gerçekleştirilen çalışmalarda bilya sayısı 4 alınıp sabit tutularak karışım oranı 1/8'den 1/48'e kadar araştırılmıştır. 300 dk'ya varan öğütme süresi kullanılmasına rağmen karışım oranları 1/8 ile 1/36 arasındaki uygulamalarda atritörde olduğu gibi spekte meydana gelen enerjinin reaksiyonun gerçekleşmesine yetmediği anlaşılmıştır.

Reaksiyonun en kısa zamanda gerçekleşmesi ve yüksek oranlarda elementel bor tozu elde etmek için magnezyum ve bor oksit tozlarının karışım oranı (toz/bilya) 1/36 ve 1/48 alınarak en az 120 dakika süreyle spekte öğütölmesi gerektiği görölmüştür. Bu öğütme işlemleri sonunda bor oksitin (B_2O_3) yapısında bulunan elementel borun indirgenmesi ile yaklaşık %77'sinin elde edildiği tahmin edilmiştir.

Karışım oranı ve süre dışında bilya sayısı, ağırlığı ve boyutları reaksiyonun oluşumunda diğer etkenlerdir. Bilya boyutu bu çalışmalarda sabit tutulmasına rağmen, çok büyük veya çok küçük seçilmesinin öğütme verimliliği üzerinde etkin bir rolü olduğu bilinmektedir. Bu nedenle en uygun bilya sayısı ve boyutu kullanılmalıdır. Ayrıca reaksiyon hızını artırmak için katalizör kullanımı araştırılabilir.

Öğütme üzerinde etkisi olduğu bilinen diğer etkenler ise öğütme işleminin gerçekleştiği kabın hacmi ve onun geometrisidir. Kabın hacmi karışım oranını değiştirirken, kabın geometrisi ise öğütücü bilyaların hareket yönünü etkilemektedir.

Dikkat edilmesi gereken bir hususta kullanılan malzemelerin dış etkenlerden korunmasıdır. Magnezyumun kuvvetli oksijen bağlama özelliği ve bor oksitin neme olan duyarlılığı nedeniyle, bu tozlar etkin bir şekilde muhafaza edilmelidir. Koruyucu atmosfer olarak argon dışındaki gazlar araştırılabilir.

Öğütme işlemi ile elementel bor tozu üretiminde hem kullanılan hemde elde edilen ürünlerin miktarları düşüktür. Endüstriyel olarak yüksek miktarlarda elementel bor tozu üretmek için atritör, silindirik değirmen veya büyük hacimli kaba sahip speks kullanılmalı ve bunlara özel en uygun optimum parametreler belirlenmelidir.

Çalışmalar sonunda elementel borun XRD'de tespit edilemediği görülmüştür. Borun tayiti ve miktar olarak analizi ICP-OES'de yapılabilmektedir. Yine SEM'de toz karışımı içinde bor görülmekte fakat elementel bor mu yoksa bor bileşiği mi olduğu bilinmemektedir. Bu tekniklerin dışında elementel borun kesin olarak tespiti için kimyasal bor tayini yöntemleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

1. "The Economics of Boron", 10th Edition, **Roskill Information Services Ltd.**, London, England July (2002).
2. İnternet : Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) " Bor ve Özellikleri " www.boren.gov.tr/borhk.htm (2007).
3. DPT 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Kimya Sanayi Hammaddeleri, **DPT: 2608-ÖİK:619** 2: 5-40 (2001).
4. Çalık A., "Türkiye'nin Bor Madenleri Ve Özellikleri", **Mühendis Ve Makine Dergisi**, Mayıs, 508: (2002).
5. Yılmaz A., "Her Derde Deva Hazinemiz Bor", **Bilim ve Teknik Dergisi**, Mayıs, 414: 38-48 (2002).
6. "Ulusal maden varlığımız ve bor gerçeği", **Ankara Ticaret Odası**, 57-169 (2001).
7. İnternet : Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü "Bor ve Bor Rezervleri" <http://www.etimaden.gov.tr/> (2007).
8. Kalafatoğlu E.İ., Örs S.N., "21. Yüzyılda Bor Teknolojileri Ve Uygulamaları", **BAÜ Fen Bil. Enst. Derg.**, 5.1: 59-71 (2003).
9. Güvendiren M., Öztürk T., "Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama", **Mühendis Ve Makine Dergisi**, Ağustos, 523: (2003).
10. Işık E., "Ekstraktif Metalurji", Ankara, 3-245 (1976).
11. Dennis W.H., "Extractive Metallurgy", **Sir Isaag Pitman And Sons Ltd.**, London, 167-326 (1965).
12. Cankurt S., "Ekstraktif Metalurji", **İstanbul Teknik Üniversitesi**, İstanbul, 1-13 (1972).
13. Ahindra G., Roy H. S., "Principles Of Extractive Metallurgy", **Wiley**, New York, (1991).
14. Dahshan E., Ezz M. "Fundamentals Of Extractive Metallurgy", **King Saud University Press**, Riyadh, (1996).

15. Brawn D.A., "Comparative Inorganic Chemistry", **McGraw-Hill Publishing Company**, 131-132 (1967).
16. Heslap R. B., Robinson P. L., "Inorganic Chemistry", **Elsevier Publishing Company**, 258 (1963).
17. Suryanarayana C., "Mechanical Alloying and Milling", **Marcel Dekker**, New York, 359 (2004).
18. Ricceri R., Matteazzi P., "Mechanochemical Synthesis Of Elemental Boron", **International Journal of Powder Metallurgy**, 39(3): 48-52 (2003).
19. Boldyrev V., Boldyreva E., "Mechanochemistry Of Interfaces", **Materials Science Forum Vols.**, 88-90: 711-714 (1992).
20. Tokumitsu K., "Mechanochemical Reaction Between Metals and Hydrocarbons-Formation of Metal Hydrides", **Materials Science Forum Vols.**, 88-90: 715-722 (1992).
21. Hida M., Lim W.Y., Sakakibara A., Takemoto Y., Fujimoto S., "Mechanochemical Reaction In Various Systems Involving Ionic and Hydrogen Bond Crystals", **Materials Science Forum Vols.**, 88-90: 729-736 (1992).
22. Popovich A.A., Reva V.P., Vasilenko V.N., Belous O.A., "Mechanochemical Technology Of Synthesis Of Refractory Compounds and Alloys Based Upon Them", **Materials Science Forum Vols.**, 88-90: 737-744 (1992).
23. Özyürek D., Özbilen S., Çetinkaya C., " Toz Metalurjisi Yöntemleriyle Üretilen Titanyum Bazlı Malzemelerin Atritör Tipi Değirmenlerde Öğütülebilme Kabiliyetlerinin İncelenmesi", **Teknoloji**, 7(4): 629-636 (2004).
24. Sarkar R., Das S.K., Banerjee G., " Effect Of Attritor Milling On The Densification Of Magnesium Aluminate Spinel", **Ceramics International**, 25: 485-489 (1999).
25. Huang B., Jiang H.G., Perez R.J., Nutt S.R., Lavernia E.J., " The Effect Of Ni On The Cryogenic Attritor Milling Of Metglas Fe78b13si9", **NanoStructured Materials**, 11(8): 1009–1016 (1999).
26. Güvendiren M., Ünal H.E., Öztürk T., "Hidrojen Depolama Amacıyla Magnezyum Tozlarının Öğütülmesinde Katkı Maddelerinin Etkisi", **Mühendis ve Makine**, 517: (2003).

27. Kaya H., Özyürek D., " Spex Tipi Mekanik Alaşımlama/Mekanik Öğütme Cihazı ile Üretilen TiB₂ Parçacık Takviyeli Alüminyum Bazlı Kompozit Tozların Karakterizasyonu", **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 10(3): 460-464 (2006).
28. Gennari F.C., Castro F.J., Gamboa J.J.A., " Synthesis of Mg₂FeH₆ by Reactive Mechanical Alloying: Formation and Decomposition Properties", **Journal of Alloys and Compounds**, 339: 261–267 (2002).
29. Bolarin A.M., Sanchez F., Ponce A., Martinez E.E., "Mechanosynthesis of Lanthanum Manganite", **Materials Science and Engineering A**, 454–455: 69–74 (2007).
30. Garcia-Contreras M.A., Fernandez-Valverde S.M., Vargas-Garcia J.R., "Oxygen Reduction Reaction On Cobalt–Nickel Alloys Prepared By Mechanical Alloying", **Journal of Alloys and Compounds**, 434–435: 522–524 (2007).
31. Choi C.J., "Preparation Of Ultrafine Tic-Ni Cermet Powders By Mechanical Alloying", **Journal of Materials Processing Technology**, 104: 127-132 (2000).
32. Valderruten J.F., Perez Alcazar G.A., Greneche J.M., " Study Of Fe–Ni Alloys Produced By Mechanical Alloying", **Physica B** 384: 316–318 (2006).
33. Birajdar B., Gruner W., Herrmann M., Perner O., " Mgb₂ Bulk And Tapes Prepared By Mechanical Alloying: Influence Of The Boron Precursor Powder", **Supercond. Sci. Technol.**, 19: 512–520 (2006).
34. Schaffer G.B., McCormick P.G., "The Direct Synthesis Of Metals and Alloys By Mechanical Alloying", **Materials Science Forum Vols.**, 88-90: 779-786 (1992).
35. German R. M., "Powder Metallurgy Science", **Metal Powder Industries Federation**, New Jersey, 60-73 (1984).
36. Werner S., Wieters K.P., "Powder metallurgy: Prosessing and Materials", **Technical University Dresden**, Germany, 5-47 (1997).
37. Ersümer A., "Toz Metalurjisi", **İstanbul Teknik Üniversitesi**, İstanbul, 8-14 (1970).
38. İnternet : Ege Üniversitesi ICP-OES laboratuvarı "ICP-OES Genel Bilgi" <http://nukleer.ege.edu.tr/icp.htm> (2007).

39. İnternet : Orta Doğu Teknik Üniversitesi "ICP-OES Genel Bilgi"
<http://www.centallab.metu.edu.tr/rd/trk/anasayfa/cihazlar/s/eepo.php>
(2007).
40. İnternet : İstanbul Üniversitesi "SEM Cihazı Hakkında Genel Bilgi"
<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm> (2007).
41. Demirezen D., "Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) Kullanılarak Bal Örneklerinde Ağır Metal Tayini", **G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi**, 18(4): 569-575 (2005).
42. Kaya H., "Spex Tipi Mekanik Alaşımlama/Mekanik Öğütme Cihazı İle Üretilen TiB_2 Parçacık Takviyeli Alüminyum Bazlı Kompozit Tozların Karakterizasyonu", Süleyman Demirel Üniversitesi, **Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 10(3): 460-464 (2006).
43. İnternet : Gazi Üniversitesi " Toz Metalurjisi " <http://www.turktoz.gazi.edu.tr/makale.htm>. (2007)
44. İnternet : Eti Maden İşletmeleri Genel Müd. "2005 Yılı Faaliyet Raporu"
<http://www.etimaden.gov.tr/> (2005)
45. Pehlivan Y., "Bor ve temiz enerji", **Üniversite Öğrencileri Çevre Sorunları Konferansı**, Fatih Üniversitesi, Nisan, (2003).
46. "Boron minerals and chemicals", **Mineral Commodity Summaries**, U.S. Geological Survey, January, (2005).
47. Jansen L.H., "Boron, Elemental", **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Company**, December, (2000).

EKLER

EK-1 Magnezyuma (Mg) ait desen tablosu

Pattern : 35-821		Radiation = 1.540598		Quality : High										
Mg		2 θ	I	h	k	l								
Magnesium		32.194	25	1	0	0								
		34.399	36	0	0	2								
		35.620	100	1	0	1								
		47.829	15	1	0	2								
		57.375	12	1	1	0								
		63.068	16	1	0	3								
		67.314	2	2	0	0								
		68.633	13	1	1	2								
		69.966	8	2	0	1								
		72.495	2	0	0	4								
Lattice : Hexagonal S.G. : P63/mmc (194)		77.823	2	2	0	2								
		81.528	2	1	0	4								
		90.415	3	2	0	3								
		94.315	1	2	1	0								
		95.820	4	2	1	1								
		99.187	3	1	1	4								
		104.236	2	1	0	5								
		104.501	2	2	1	2								
		108.267	1	2	0	4								
		112.477	1	3	0	0								
a = 3.20936 c = 5.21120 Z = 2		117.964	2	2	1	3								
		123.886	1	3	0	2								
		134.966	1	2	0	5								
		135.646	1	1	0	6								
		140.739	1	2	1	4								
		140.860	1	3	0	3								
		147.525	1	2	2	0								
		SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : The sample was obtained from Fisher Scientific Company, Fair Lawn, New Jersey, USA. It contained a small amount of Mg(OH) ₂ . COLOR : Dark gray TEMP. OF DATA COLLECTION : The temperature of data collection was approximately 25.0 C. ADDITIONAL PATTERN : To replace 4-770. GENERAL COMMENTS : Pyroelectric. DATA COLLECTION FLAG: Ambient.												
CAS: 7439-95-4 *Nat'l. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 21, page 82, (1964) primary reference : *Z. Phys. Chem. [B], volume 40, page 347, (1938) : Javins, A. et al.														
Radiation : CuK α Lambda : 1.54060 SS/FOM: F27= 75(0.0123,29)		Filter : Monochromator crystal d-sp : Diffractometer Internal standard : W												

EK-1 (Devam) Magnezyum oksite (MgO) ait desen tablosu

Pattern : 45-046		Radiation = 1.540598		Quality : High	
Mg O		2 θ	I	I	I
Periclase, syn / Magnesium Oxide		36.937	4	1	1
		42.917	100	2	0
		62.304	39	2	0
		74.691	5	3	1
		78.630	10	2	2
		94.051	8	4	0
		105.734	2	3	1
		109.765	19	4	0
		127.285	14	4	2
		143.754	4	5	1
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 40.30			
S.G. : Fm-3m (225)		Volume /Cell = 74.68			
a = 4.21120	Z = 4	Dx = 3.585			
		Dm = 3.560			
		ρ_{calc} = 1.00			
SAMPLE PREPARATION : MgO (Heraeus, 99.99%) annealed in open Au crucible at 800 C for 1 week. COLOR : Colorless ADDITIONAL PATTERN : To replace 4-829. GENERAL COMMENTS : Validated by calculated pattern 43-1022. DATA COLLECTION FLAG: Ambient.					
*ICDD Grant-in-Aid, (1993) primary references : Korn, A., Doetzer, R., Eysel, W., Mineralogisch-Petrographisches Inst., Univ. Heidelberg, Germany. *Elements of Optical Mineralogy, page 57, (1964) optical data : Winchell, Winchell. *Moscow University Geology Bulletin, volume 47, page 80, (1962) :					
Radiation : CuK α		Filter : Monochromator crystal			
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer			
SS/FOM : F10=101(0.0099,10)		Internal standard : Si			

EK-1 (Devam) Bor oksite (B_2O_3) ait desen tablosu

Pattern : 6-297		Radiation = 1.540598		Quality : Questionable									
B₂ O₃ Boron Oxide		2 θ	θ	h	k	l							
		14.557	35										
		27.769	100	3	1	0							
		30.591	12	2	2	2							
		34.467	10										
		35.041	10	4	0	0							
		39.856	14	4	2	0							
		45.790	8	5	1	0							
		48.376	6	5	2	0							
		54.582	4	4	4	2							
		57.559	4	6	2	0							
		66.229	4	7	1	1							
		92.093	4	6	6	4							
		109.090	6	8	7	0							
		125.819	6										
Lattice: Cubic		Mol. weight = 69.62											
S.G.: P (0)		Volume /CC = 1016.59											
$a = 10.05500$		$D_x = 1.819$											
		$D_m = 1.805$											
$Z = 16$													
MELTING POINT : 294 C GENERAL COMMENTS : Sample was over 99% pure, with water as impurity. UNIT CELL DATA : Hexagonal form: $a=4.334$, $c=8.334$, $C=1.023$. S.G. = "P912"; $Z=3$ [reference: Berger, Acta Chem. Scand., 7 611 (1953)]. GENERAL COMMENTS : High pressure phase. REASON 'Q' QUALITY WAS ASSIGNED : Q assigned because average $\Delta 2\theta$ is 0.223. DATA COLLECTION FLAG: Non ambient pressure.													
CAS: 1303-86-2 *Private Communication, primary reference : Senkovits, Hawley, North American Aviation Incorporated, Downey, California, USA.													
Radiation : CuK α		Filter: Beta											
Lambda : 1.54050		d-sp : Debye-Scherrer											
SS/FOM: F11= 1/(0.2230.95)													

EK-1 (Devam) Elementel bora (B) ait desen tablosu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜNEY, Bahadır
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.01.1979 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 356 45 44
e-mail : bahadirguney@yahoo.com

Eğitim Derece

Yüksek lisans

Lisans

Lise

Eğitim Birimi

Gazi Üniversitesi /Makine Müh.

Kırıkkale Üniversitesi / Makine Müh

Fatih Sultan Mehmet Lisesi

Mezuniyet tarihi

2007

2001

1996

İş Deneyimi

Yıl

2004-2006

Yer

Eta Makina

Görev

Makine Müh.

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tiyatro, Bilgisayar teknolojileri, Basketbol