

MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE BOR OKSİTTEN ELEMENTEL BOR SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Duygu GÖKDAI¹, Metin GÜRÜ², Taner TOĞRUL³

¹Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, 11210, Bilecik

²Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara

³Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100, Tandoğan, Ankara

duygu.gokdai@bilecik.edu.tr, mguru@gazi.edu.tr, togrul@ankara.edu.tr

(Geliş/Received: 29.12.2014; Kabul/Accepted: 01.03.2016)

ÖZET

Bu çalışmada, susuz bor oksitten yola çıkarak katma değeri yüksek bor uç ürünlerinden biri olan elementel borun mekanokimyasal yöntem ile sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İndirgeme işleminde metalik halde Mg tozu kullanılmıştır. Farklı öğütme sürelerinde ve farklı tepkime oranlarında bor oksit ve magnezyum, inert atmosferde ve oda sıcaklığında öğütülmüştür. Öğütülen toza fırında ısı işlem uygulanmıştır. Sentezlenen tozun karakterizasyonu, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektrofotometresi (EDS) ve yaş analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizine göre 1/3,3 toz bilya ağırlık oranında ve 600 dakika öğütme sonucunda elde edilen üründe elementel bor fazına rastlanmıştır. Yapılan seçici çözelti saflaştırma işlemlerinden sonra XRD, EDS ve yaş analiz sonuçları safsızlıkların dikkate değer ölçüde giderildiğini göstermiştir. Yaş analiz yöntemi ile borun safiyeti %95 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor oksit, elementel bor, liç, mekanokimyasal sentez

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ELEMENTAL BORON FROM BORON OXIDE BY MECHANOCHEMICAL METHOD

ABSTRACT

In this study, synthesis and characterization of elemental boron which is one of the high valuable boron-end products were carried out by mechanochemical method starting from anhydrous boron oxide. Metallic magnesium powder was used in the reducing process. Boron oxide and magnesium which has different grinding times and different ratios of reactant was ground at inert atmosphere and room temperature. The milled powder was applied to the heat treatment in an oven. Characterization of the synthesized powder was carried out by X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectrometry (EDS) and titration method. According to the XRD analysis, elemental boron phase was observed in an obtained product as a result of 1/3.3 powder to ball weight ratio milled 600 minutes. After the leaching purification process the results of XRD, EDS and titration analysis have shown that impurities was removed at significant rate. Purity of elemental boron has been determined as 95% by titration method.

Keywords: Boron oxide, elemental boron, leaching, mechanochemical synthesis

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Türkiye sahip olduğu bor rezervi ile dünyada ilk sırada yer almasına rağmen, sahip olduğu ham boru işlemek için teknoloji ve tesis bakımından yetersiz kalmaktadır. Ülkemiz, yüksek teknoloji ürünlerinin üretiminin sağlanmasına ve bor uç ürünlerinin bu

üretimine katılmasına uzun süredir ihtiyaç duymaktadır. Bunların içinde elementel bor da önem arz etmektedir. Son yıllarda teknolojinin hızla ilerlemesiyle havacılık, uzay ve otomotiv endüstrilerinde ve diğer alanlarda kullanılmak üzere hafif aynı zamanda üstün özelliklere sahip yeni malzemelere ihtiyaç hızla artmıştır [1]. Elementel bor da sahip olduğu yüksek

sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemet, yüksek kimyasal direnç, yarı iletken özellik ve mükemmel nükleer özellikleri (atom reaktörlerinde nötron absorbanı olarak kullanılması, nükleer atıkların depolanmasında kullanılması) sayesinde birçok yerde kullanılmaktadır [2]. Yaklaşık iki asırdır elementel bor ile ilgili bilimsel çalışma yapılmış, elementel bor ve bor bileşiklerinin şaşırtıcı birçok özelliği araştırılmış ve periyodik tabloda tartışılabilir bir element olarak kendini göstermiştir. Borun sertlik, süper iletkenlik, nötron tutma ve termoelektrik gibi bazı fiziksel özellikleri, malzeme alanı ve uygulamaları için kullanılmasında etkin olmuştur [3]. Elementel bor üretim yöntemleri, kullanılan ekipman ve proses açısından dört grupta incelenmektedir: Metalotermik redüksiyon, mekanokimyasal sentezleme, ergimiş tuz elektrolizi ve gaz fazdan redüksiyon ile üretimdir. Üretim için seçilen yöntem, farklı saflıkta ve farklı yapıda elementel bor oluşmasına neden olmaktadır [2]. Gaz fazdan redüksiyon ile üretim yöntemi, bor içeren bileşiklerin termal bozunması olarak bilinmektedir ve 900°C gibi yüksek bir sıcaklıkta diboranın dekarborana dönüşmesi veya bor klorürlerin hidrojen ile indirgenmesi ile kristal yapıda ve yüksek saflıkta elementel bor oluşmaktadır [4]. Bean ve Okla'nın aldığı patent çalışması tantalyum filamenti üzerinde elementel bor tozunun biriktirilmesi esasına dayanmaktadır [5]. Kuehl almış olduğu patent çalışmasında bor triklorür ve hidrojen gazlarından yola çıkarak elementel bor elde etmeyi amaçlamıştır. Hidrojen gazı sıvı haldeki bor triklorür gazı ile beraber reaktör içerisinden geçirilerek elementel bor tozu elde edilmiştir [6]. Bu yöntem yüksek saflıkta elementel bor eldesine imkan sağlamasına rağmen kullanılan hammaddelerin hem pahalı hem de toksik özelliğinden dolayı çok tercih edilmemektedir. Harold ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışma yüksek saflıkta amorf elementel bor üretimi için magnezotermik prosesin geliştirilmesini içermektedir. Bu çalışmada daha yüksek saflığa ulaşmak için erimiş bor oksitin üretilen bor ürünüyle liç edilmesi ile safsızlıkların uzaklaştırılabileceği gözlenmiştir. Elde edilen bor ürünü ise %95 saflıklara kadar çıkmıştır [7]. Tilekar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, borun oksidatif tavlama ve borun çinko ile tavlama gibi iki yöntemle yüksek saflıkta elementel bor tozu elde etmişlerdir [8]. Vignolo ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, süperiletkenlikte kullanılan magnezyum diborürü sentezlemek amacıyla elementel bor eldesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Yapılan diğer çalışmalardan farklı olarak hammadde olan bor oksiti nano boyutlu hale getirmişlerdir ve bunun sonucunda amorf nano boyutlu elementel bor elde etmişlerdir [9]. Stern ve McKenna yaptığı bir çalışmada, erimiş tuz elektrolizi sisteminde bor karbürden elementel bor üretilmiştir [10]. Jain ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada elementel bor elektro kazanım yoluyla potasyum floroboratın erimiş potasyum florür ve potasyum klorür içinde çözündürülmesi ile elde edilmiştir [11]. Bu yöntemler arasında henüz çokça çalışılmamış ve geliştirilmeyi bekleyen yöntem ise mekanokimyasal yöntemdir.

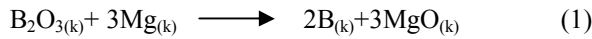
Mekanokimyasal yöntem, yüksek sıcaklık gerektirmediğinden birçok malzemenin üretiminde tercih edilmektedir. Yüksek enerjili bilyalı öğütme olarak da ifade edilebilen bu yöntem, temel tozlardan başlayarak dengede ve dengede olmayan alaşım fazın sentezinin sağlandığı [12] ve başlangıç bileşenlerine göre elde edilen ürünlerin kristal boyutunun azaltılmada kullanıldığı bir katı hal toz işleme tekniğidir [13]. Yüksek enerjili bilyalı değirmen tekniği, sentezlenen nano kristal tozların atomik veya moleküler ölçekte homojen olması sebebiyle [14] yüksek sıcaklık katı hal reaksiyon tekniği ile karşılaştırıldığında kalsinasyon sıcaklığı genellikle daha düşüktür [15]. Ağaoğulları ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışma mekanokimyasal sentez yöntemi ile elementel bor eldesine dayanmaktadır. Bu çalışmada bor oksit spex tipi bilyalı değirmende oda sıcaklığında 3 çeşit metal (Mg, Ca ve Al) ile indirgenmiştir. Bor oksitin elementel bora dönüşme verimi %95,5 olarak belirlenmiştir [16]. Ağaoğulları ve arkadaşlarının yaptığı çalışma 3 farklı indirgeyici ajandan yola çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Mg, Ca ve Al metallerinin indirgeme özellikleri karşılaştırılmıştır ve çalışma sonucunda magnezyumun elementel bor eldesi için daha etkili bir indirgeyici olduğu tespit edilmiştir.

Yaptığımız bu çalışmada magnezyumun farklı miktarları ile indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir ve magnezyum artışının elementel bor eldesine etkisi araştırılmıştır. Diğer parametreler de incelenerek yüksek verim ve saflıkta bor elementinin ekonomik ve kolay bir yöntemle elde edilmesi sağlanmıştır. Ağaoğulları ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada bor oksidin elementel bora dönüşme verimi hesaplanmış, borun safiyetine ilişkin bir sonuca yer verilmemiştir. Bu çalışmada elementel borun oluştuğu XRD analizleri ile kalitatif olarak ve yaş analiz metodu ile de kantitatif olarak desteklenmiştir. Elde edilen bor ürününün safiyeti kullanım alanının belirlenmesinde etkin bir rol oynamaktadır. %95-97 saflıkta elde edilmiş amorf bor çeşitli bor ürünlerinin (metal borür, bor nitrür, bor karbür vb.) eldesinde başlangıç hammadde olarak kullanılmaktadır [2]. Dolayısıyla yapılan bu çalışma ile katma değeri oldukça yüksek bor uç ürünlerinin elde edilmesinde bor mineralinin etkili bir şekilde değerlendirilmesi sağlanacaktır. Bilyalı öğütme reaktörleri, indirgeme reaksiyonlarını gerçekleştirmek amacı ile genellikle inert atmosfer ortamında kullanılır. Mekanokimyasal reaktörler, nano ölçekli parçacıkların birbirlerini ezmesi ile proses sürecini hızlandırır [17].

Bu çalışmada, mekanokimyasal yöntemle susuz bor oksitten magnezyum metali yardımıyla oda sıcaklığında elementel bor sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmanın ikinci bölümünde, sentezlemede kullanılan mekanokimyasal yöntem açıklanmış ve çalışılan deney koşulları verilmiştir. Üçüncü bölümde ise karakterizasyon çalışmalarının sonuçları ve sonuçlara ilişkin yorumlara yer verilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Mekanokimyasal sentez yöntemi ile yüksek enerjili Spex tipi bilyalı değirmende gerçekleştirilen indirgemedde hammadde olarak Bor oksit (Eti Maden İşletmeleri, 0,315mm tanecik boyutunda, min %98 saflıkta) ve Magnezyum (Alfa-Easer, 0,044 mm tanecik boyutunda, %99,9 saflıkta) kullanılmıştır. Saflaştırma işleminde ise J.T. Baker marka kütütle %36-38'lik hidroklorik asit kullanılmıştır. Yaş yöntemle analiz işleminde Aldrich marka 0,1 M NaOH, Honeywell marka derişik HNO₃ ve indikatör olarak mannitol ve bromitol mavisi kullanılmıştır [18]. Mg ve B₂O₃ tozları reaktöre yerleştirilmeden önce glove boxta oksijensiz ortamda karıştırılmıştır. Spex tipi yüksek enerjili bilyalı değirmende stokiyometrik oranda ve Mg'un %1, %3 ve %5 oranlarında fazlası ile argon atmosferi altında öğütülmüştür. İndirgeme işlemi sonrası reaktördeki toz oksijensiz ortamı bozulmadan glove boxta açılmıştır. İndirgeme işlemi sonucu oluşan yapı amorfür. Katı hal reaksiyonlarında en az bir reaktant hareketsiz kalmakta ve bir bariyer tabakası oluşmaktadır. Çekirdeklenme olarak bilinen bu işlemde etkin bir ısıtma işleminden sonra yüzey ürünle kaplanmaktadır [19]. Kristal yapı elde etmek ve XRD analizinde hem elementel boru hem de diğer fazları görebilmek amacıyla ısı işlem uygulanmıştır. Numune reaktörün izin verdiği maksimum sıcaklık olan 250°C'ye ısıtılmıştır ve kademeli olarak soğuması sağlanmıştır. Yavaş soğutmanın sebebi oluşacak kristal yapının tekrar amorf yapıya dönmesini engellemek içindir. Tablo 1' de farklı tepkime sürelerinde ve farklı oranlarda başlangıç malzemeleri ile hazırlanan deneylere ait çalışma programı verilmiştir. Eşitlik 1 bu çalışmada kullanılan reaksiyonu göstermektedir.



Tablo 1'de numune adında verilen kodlamalarda baştaki sayılar reaksiyon süresini ifade ederken; 11, reaksiyonun stokiyometrik olduğunu, 111, reaksiyonun %1 Mg fazlası ile gerçekleştiğini, 13, reaksiyonun %3 Mg fazlası ile gerçekleştiğini ve 15 ise reaksiyonun %5 Mg fazlası ile gerçekleştiğini göstermektedir. Reaksiyon sonucunda oluşan tozdaki magnezyum oksiti ayırabilmek için seyreltik HCl asit ile yıkama işlemi yapılmıştır. Mekanokimyasal indirgeme ve saflaştırma işlemleri sonrasında ürünler ve reaksiyona girmemiş reaktifleri bileşik halinde tespit edebilmek amacı ile XRD analizi yapılmıştır.

Tüm XRD analizleri aynı çekim hızında ve parametrelerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toz karışımlarının morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları yapılmıştır. Mekanokimyasal işlem sonrasında elde edilen tozun elementel kompozisyonunu belirlemek amacı ile enerji dağılım spektrofotometresi (EDS) analizi uygulanmıştır. Elde edilen elementel borun safiyetinin belirlenmesi amacı ile yaş analiz metodu gerçekleştirilmiştir. Bu metotta yıkama işleminden sonra elde edilen örnek önce nitrik asitte çözüldükten sonra 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisi ile pH kontrollü bir şekilde titre edilmiştir. Harcanan sodyum hidroksit miktarına göre örnek içindeki % bor miktarı tayin edilmiştir [18]. Reaksiyonlar için teorik olarak hesaplanan ürün miktarı ile gerçekte elde edilen ürün miktarı genellikle aynı değildir. Sentez sırasında yapılan kimyasal işlemler veya farklı prosesler (kurutma, saflaştırma vb.) genellikle elde edilen ürünün bir kısmının kaybolmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple elementel bor için eşitlik 2 kullanılarak yüzde verim hesaplanmıştır.

$$\text{Yüzde verim} = \frac{\text{Gerçek verim}}{\text{Teorik verim}} \times 100 \quad (2)$$

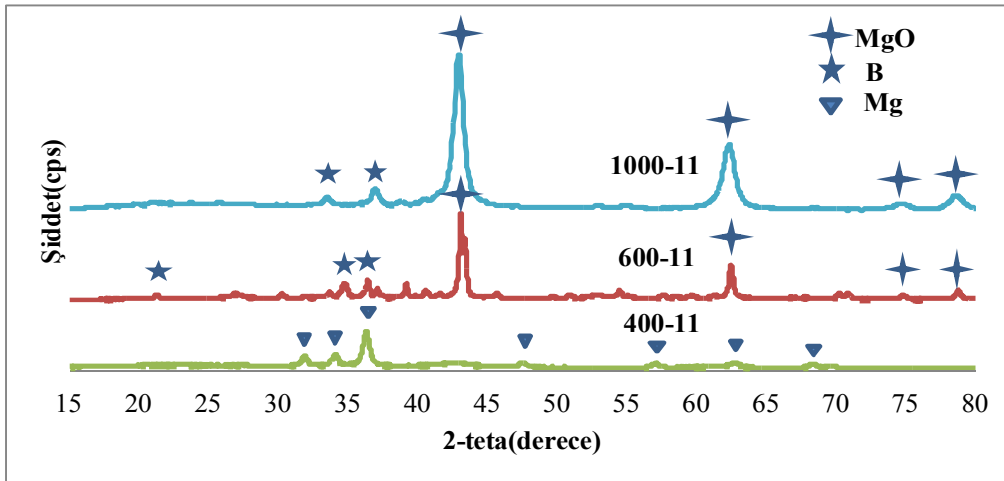
Tablo 1. Mekanokimyasal sentez yöntemi ile bor üretimi deneysel çalışma programı (Experimental program for production of elemental boron by mechanochemical synthesis method)

| Numune Adı | Toz Miktarı Mg/B ₂ O ₃ (g/g) | Bilya ağırlığı (g) | Rxn Süresi (dakika) | Isıl İşlem Sıcaklığı(°C) | Çözücü Tipi | Yapılan Analizler |
|------------|--|--------------------|---------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|
| 1000-11 | 2,56/2,44 | 17,22 | 1000 | 250 | - | XRD |
| 400-11 | 2,56/2,44 | 17,22 | 400 | 250 | - | XRD |
| 600-11 | 2,56/2,44 | 17,22 | 600 | 250 | HCl | XRD |
| 600-111 | 2,61/2,39 | 17,22 | 600 | 250 | HCl | XRD |
| 600-13 | 2,66/2,34 | 17,22 | 600 | 250 | HCl | XRD |
| 600-15 | 2,81/2,19 | 17,22 | 600 | 250 | HCl | XRD, SEM, EDS, Yaş analiz |

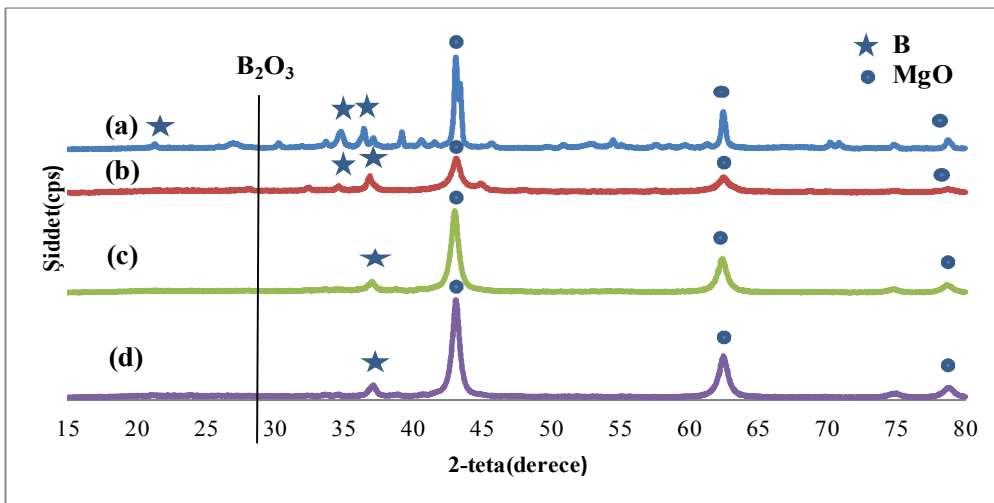
3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Mekanokimyasal sentez yöntemi ile indirgeme reaksiyonunda reaksiyon süresi ve stokiyometrik katsayı olmak üzere iki parametre çalışılmıştır. Stokiyometrik oranda ve 400, 600, 1000 dakikada gerçekleştirilen reaksiyonda meydana gelen ürünlerin XRD grafiği Şekil 1'de gösterilmektedir. 400 dakikada gerçekleştirilen reaksiyonun XRD deseni incelendiğinde hegzagonal kristal yapıda magnezyum fazı belirgin bir şekilde oluşmuştur. Magnezyum fazının 100' lük şiddetteki ana piki 36,32 derecede oluşmaktadır ve bu da grafikte keskin bir pik olarak ortaya çıkmıştır [20]. Aynı kart numarasına ait fazda bulunan yardımcı pikler de 31,92; 34,11; 56,89; 63,8 ve 68,6' da bulunmaktadır. 400 dakikada bilyaların hareketinden dolayı meydana gelen enerjinin tamamının toza aktarılamadığı ve bunun sonucunda indirgeme reaksiyonunun henüz gerçekleşmediği

görülmüştür. 1000 dakika ve 600 dakikada gerçekleştirilen reaksiyon sonucu indirgenmiş ürünlerin grafiği incelendiğinde her iki grafikte de reaksiyon ürünü olan magnezyum oksit fazlarının belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmüştür. Bu sonuca bağlı olarak reaksiyonun gerçekleşmesi için en az 600 dakika gibi bir süreye gereksinim duyulduğu görülmektedir. Bu nedenle stokiyometrik katsayıların etkisini incelemek için indirgeme reaksiyonları 600 dakikada gerçekleştirilmiştir. Mekanokimyasal yöntem ile indirgeme reaksiyonlarında indirgemenin tam olarak gerçekleşebilmesi için kullanılan bilya toz ağırlık oranının da süreye etkisi bulunmaktadır. Artan bilya toz ağırlık oranının reaksiyon süresini kısalttığı literatürde verilmektedir. Kullanılan tozların bilya ağırlığına göre az olması, bu tozların bilya hareketlerinden kaynaklanan çarpışma enerjisinden daha rahat yararlanmasını sağlamaktadır. Böylece daha iyi bir öğütme ile küçük taneli toz elde edilebilmekte ve katı faz reaksiyonu daha yüksek



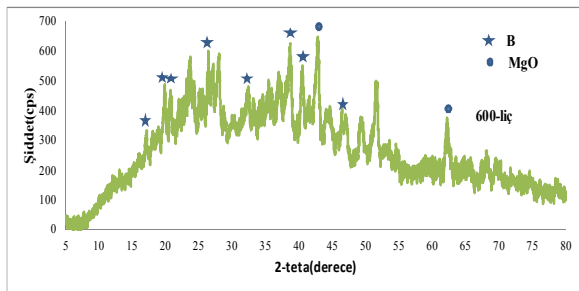
Şekil 1. Stokiyometrik oranda ve 400, 600, 1000 dakikada gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun XRD grafiği (XRD graphics of powder obtained from reactions to be held in stoichiometric ratio milled 400, 600 and 1000 minutes)



Şekil 2. a. Stokiyometrik oranda gerçekleştirilen b. Mg'un %1 fazlası ile gerçekleştirilen c. Mg'un %3 fazlası ile gerçekleştirilen d. Mg'un %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun XRD grafiği (XRD graphics of powder obtained from reaction to be held in a. stoichiometric ratio b. 1% excess of Mg c. 3% excess of Mg d. 5% excess of Mg)

verimle elde edilebilmektedir [21]. Mekanokimyasal sentez yönteminde stokiyometrik katsayıların elementel bor oluşumuna etkisi Şekil 2' de gösterilmektedir. 600 dakika boyunca stokiyometrik oranda ve Mg'un %1, %3 ve %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyonların XRD grafiğine bakıldığında her birinde 42,9; 62,3 ve 78,6 civarında ana piklere sahip MgO' e ait fazlar görülmektedir [22]. Yapılan tüm denemelerde yardımcı piki 36 derecede olan elementel bora ait faza rastlanmaktadır [23]. Stokiyometrik oranda yapılan denemede 36 derecedeki elementel bor pikine ilave olarak ana piki 20,16 [23] derecede olan bor fazı mevcuttur. Esas piki 28,7 derecede olan bor oksite ait faz hiçbir reaksiyonda görülmemiştir [24]. Tüm reaksiyonlarda kullanılan magnezyum miktarı bor oksiti elementel bora dönüştürmüştür ve grafiklerde reaksiyona girmemiş bor oksite rastlanmamıştır. Magnezyumun %1, %3 ve %5 fazlası ile yapılan indirgeme çalışmalarının grafikleri karşılaştırıldığında, magnezyumun aşırı miktarı arttırıldıkça magnezyum oksit fazının daha belirgin bir şekilde ortaya çıktığı söylenebilir. Bunun nedeni, indirgeyici reaktif olan magnezyumun oksijenle bileşik oluşturma isteğinin fazla olmasıdır [17]. Dolayısıyla magnezyum miktarı arttıkça magnezyum oksit fazı daha belirgin hale gelmiştir.

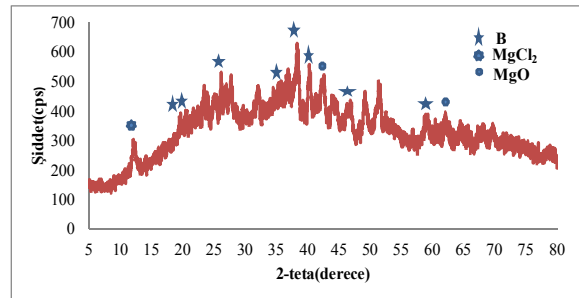
Elde edilen grafikler genel olarak değerlendirildiğinde çalışılan tüm stokiyometrik oranlarda istenilen indirgeme reaksiyonunun gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Isıl işlem sonrasında elde edilen ürün XRD desenlerinden de anlaşılacağı üzere elementel bor ve magnezyum oksit fazları içermektedir; fakat magnezyum oksit piklerinin bor piklerini örtmesi sebebiyle bor fazının görülmesi zor hale gelmektedir. Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'de HCl asit ile yıkama işleminden sonra alınan XRD grafiklerine bakıldığında elde edilen bu grafiklerin benzer olduğu görülmüştür.



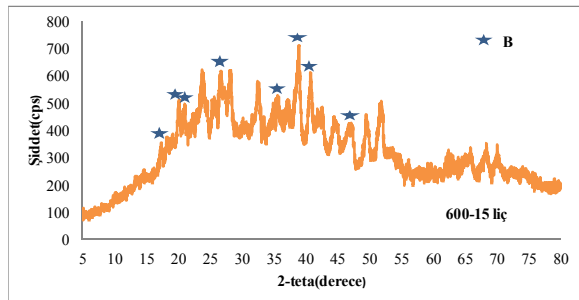
Şekil 3. Stokiyometrik oranda gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun liç işleminden sonraki XRD grafiği (XRD graphic of powder to be held in stoichiometric ratio after leaching process)

Stokiyometrik oranda ve %3 magnezyum fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan meydana gelen ürünlerde, çok belirgin olmasa da magnezyum oksite ait fazlara rastlanmaktadır. Özellikle 100' lük şiddetteki ana piki 42,9 derecede olan bu faz yıkamalar sonrasında tamamen yok edilememiştir. %5

magnezyum fazlası ile yapılan reaksiyondaki ürüne bakıldığında esas safsızlık olan magnezyum oksitin büyük oranda yok edildiği ve kristal sistemi ortorombik olan elementel bora ait fazların belirgin bir şekilde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ayrıca 600-13 kodlu numuneye ait grafikte (Şekil 4) Mg ve MgO ile HCl asitin reaksiyona girmesi sonucu beklenen magnezyum klorüre ait pik 12,80 derecede görülmektedir [25]. Safılaştırma işleminden sonra dikkat edilecek bir husus, yapıda elementel bor ile beraber oluşmuş olabilen magnezyum borat veya magnezyum klorür fazlarının varlığıdır. Oluşan bu fazlar elde edilen borun safiyetini ve tepkime verimini önemli ölçüde etkilemektedir [16].

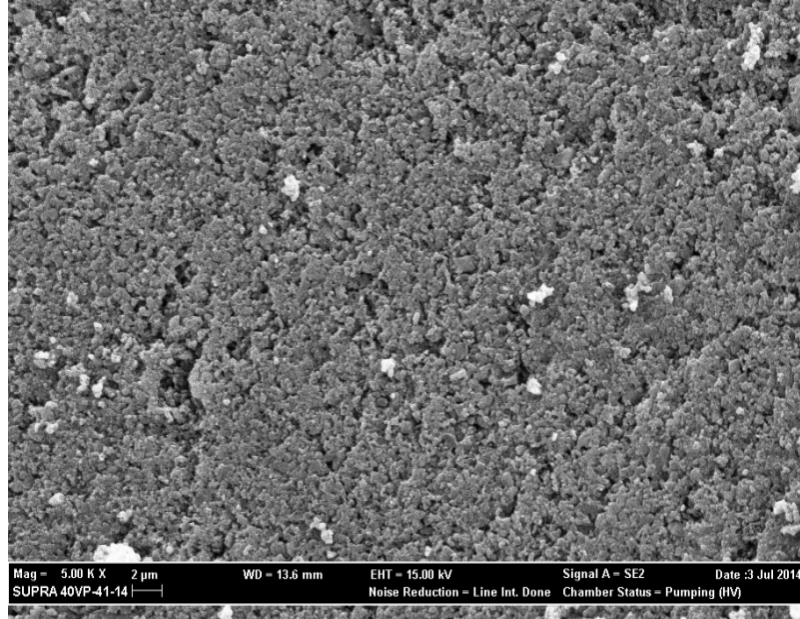


Şekil 4. Magnezyumun %3 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun liç işleminden sonraki XRD grafiği (XRD graphic of powder to be held in 3% excess of Mg after leaching process)

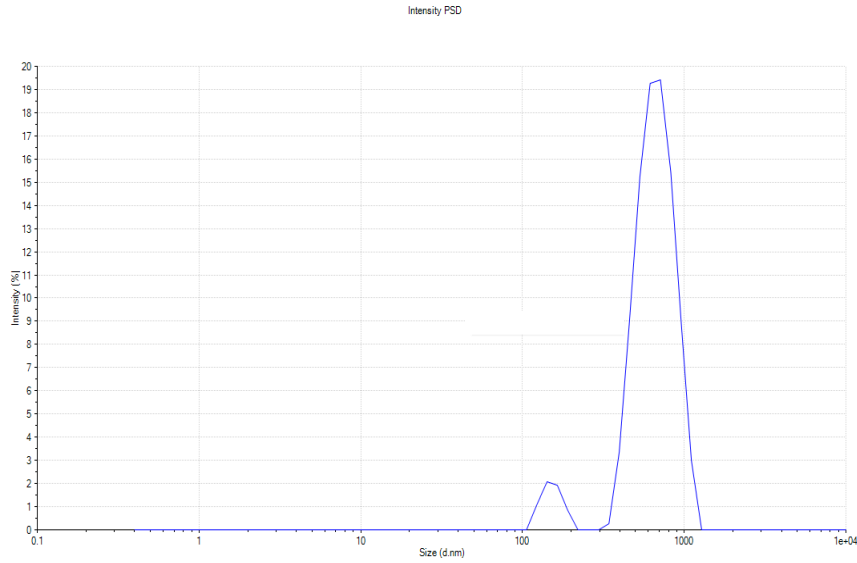


Şekil 5. Magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun liç işleminden sonraki XRD grafiği (XRD graphic of powder to be held in 5% excess of Mg after leaching process)

Grafiklerde tanımlanmamış olan piklerin boratlı bileşiklere ait olduğu değerlendirilmektedir. SEM cihazında analiz yapılmadan önce görüntüsü alınacak toz platin ile kaplanmıştır. Mekanokimyasal sentez yöntemi ile elde edilen ürüne ait 5000 büyütme oranındaki (EHT=15,0 kV, Working distance(WD)=13,6 mm, Signal=İkincil elektron) SEM görüntüsü Şekil 6'da verilmiştir. Mekanokimyasal sentez yöntemi ile magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun SEM görüntüleri incelendiğinde uniform bir dağılımın mevcut olduğu, büyük ve parlak şekilde gözükken küresel taneciklerin magnezyuma ait olduğu ve parlak olmayan taneciklerin molekül ağırlığı daha düşük olan elementel bora ait olduğu değerlendirilmektedir.



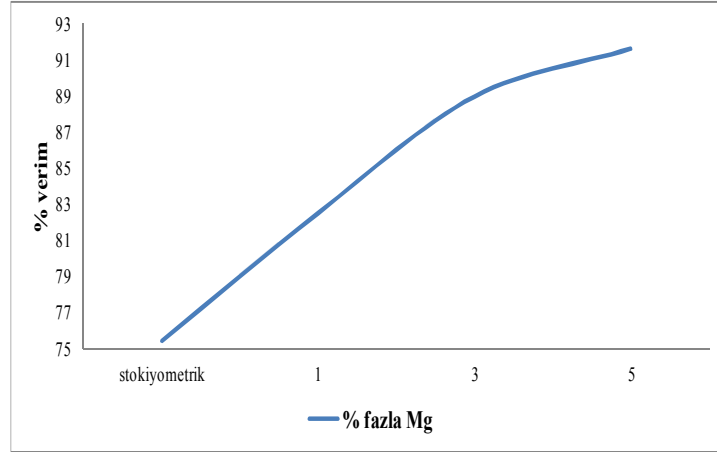
Şekil 6. Magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun SEM görüntüsü (SEM image of powder obtained from reaction to be held in 5% excess of Mg)



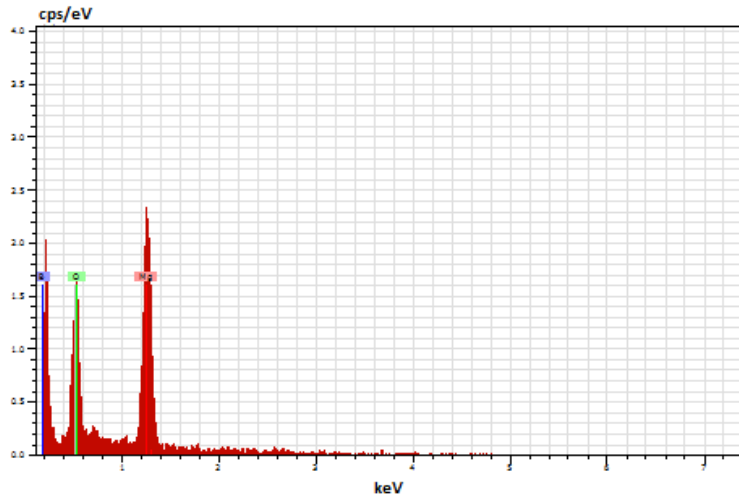
Şekil 7. Magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun parçacık boyutu analizi (Particle size analysis of powder obtained from reaction to be held in 5% excess of Mg)

Magnezyumun %5 fazlası ile yapılan indirgeme işlemi sonucu elde edilen tozun parçacık boyutu analizi Şekil 7'de verilmiştir. Analiz sonucunda ortalama parçacık boyutu 866 nm olarak belirlenmiştir. Yüksek enerjili bilyalı öğütme başlangıç bileşenlerine göre elde edilen ürünlerin kristal boyutunun azaltılmada kullanıldığı bir tekniktir [13]. Analiz sonucu ile başlangıç malzemelerinin boyutları karşılaştırıldığında elde edilen toz boyutunun nano mertebesine indirgendiği görülmektedir. Kimyasal reaksiyonlara dayalı üretimlerde % 100 verim elde edememenin pek çok nedeni vardır. Bunlardan ilki aynı koşullarda iki reaksiyonun birbiriyle yarışmasıdır. Eğer yarışmalı reaksiyonlar olursa reaktantlar farklı ürünlere dönüşür yani gerçek verim düşük çıkar. Saflaştırma işlemi

sırasında yapıda bulunan magnezyum oksitle beraber hidroklorik asit reaksiyona girerek magnezyum klorür oluşmasına neden olur. Kimyasal reaksiyonlarda verimin düşük çıkmasının başka bir nedeni ise saflaştırma işlemlerinde madde kaybının olmasıdır. Reaksiyon sonrası elde edilen bor magnezyum oksit gibi safsızlıklar içermektedir. Bu safsızlıkları gidermek için yapılan yıkama, süzme ve kurutma gibi işlemlerde bir miktar madde kaybı söz konusu olmaktadır. Magnezyumun aşırı miktarları kullanılarak elde edilen ürünlerin verim sonuçları Şekil 8' de verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında, magnezyumun %5 fazlası kullanıldığında bor oksitin yaklaşık %91'inin elementel bora dönüştüğü gözlenmektedir.



Şekil 8. Magnezyumun aşırı miktarları kullanılarak elde edilen örneklerin verim sonuçları (Yield results of samples obtained from reaction to be held in various excess of Mg)



Şekil 9. Liç işleminden sonra magnezyumun %5 fazlası ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen tozun EDS görüntüsü (EDS image of powder after leaching process obtained from reaction to be held in 5% excess of Mg)

Kullanılan magnezyum miktarı arttırıldıkça reaksiyon veriminin arttığı fakat bir noktadan sonra sabitlendiği değerlendirilmektedir. Mg miktarı arttıkça sınırlayıcı reaktif olan Mg'un reaksiyona girme isteği artmıştır ve bu durum verimin artmasına neden olmuştur. Verim grafiği değerlendirildiğinde %5 Mg ilavesinden daha fazla Mg kullanımının tepkime verimini önemli ölçüde değiştirmeyeceği gözlenmiştir. Mekanokimyasal sentez yönteminde magnezyumun %5 fazlası ile elde edilen reaksiyonda meydana gelen ürüne ait EDS sonucu Şekil 9'da verilmiştir.

Tablo 2. Liç işleminden sonra elde edilen EDS sonuçları (EDS results obtained after the leaching process)

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

Mekanokimyasal sentez yönteminde liç öncesi ve sonrası elde edilen ürünlerin analiz sonuçlarına bakıldığında, üretimdeki en büyük safsızlık olan

magnezyum oksitin liç işleminden sonra büyük oranda uzaklaştırıldığı görülmektedir. Ayrıca elementel analiz sonuçlarının XRD grafikleri ile de uyumlu olduğu görülmektedir. Elementel borun safiyetinin belirlenmesinde yaş analiz metodu (titrasyon) kullanılmıştır. Titrasyon işlemi bor miktarı tayin edilirken dikkat edilecek en önemli husus pH'tır ve titrasyon işlemi pH kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmiştir. pH kontrolü sodyum hidroksit ve nitrik asit çözeltileri ile sağlanmıştır. Titrasyon işlemi sonrasında harcanan sodyum hidroksit miktarına göre yüzde bor oranı %95 olarak tespit edilmiştir. EDS ve yaş analiz sonucundaki farklılıklar EDS ile yapılan analizlerde düşük atom numarasına sahip elementlerin tam doğru sonuç vermemesinden kaynaklanmaktadır. Bunun başlıca sebebi bor elementinden daha yüksek atom numarasına sahip bir element ile beraber analiz edildiğinde bu elementler daha yüksek spektrumlu pik verirken bor elementinin göstereceği piki çakışma sonrasında kapatabilmektedirler. Düşük atom ağırlığına sahip elementler numunenin ve detektörün içinde yüksek emmeye neden olduğundan dedektördeki bu yüksek absorplama yanlış analize

neden olabilmektedir. Düşük atom ağırlıklı elementlerin kapladığı hacmin yüksek atom ağırlıklı elementlerden daha fazla olduğu durumlarda bile uygulanan gerilimde Auger elektronlarının oluşumundan dolayı daha az X ışını üretilebilmektedir. Düşük enerjilerinden dolayı da henüz numune yüzeyine ulaşmadan emilebilmektedirler [26]. Yaş analiz EDS analizine göre özellikle düşük atom ağırlığına sahip elementlerde daha hassas ölçüm yapılabilen bir analiz tekniğidir. Bu çalışmada EDS analizi birebir kantitatif bir sonuç almak amacıyla değil; üretilen numunede elementel haldeki borun tespiti amacıyla yapılmıştır ve XRD sonuçları ile desteklenmiştir. Kantitatif bir sonuç için yaş analizin değerlendirilmesi daha uygun bulunmaktadır.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışma kapsamında stokiometrik katsayının etkisi optimum olarak belirlenen 600 dakika öğütme süresinde incelenmiştir. Magnezyum tozunun bor oksitteki oksijenleri koparma eğilimi fazladır, bu sebeple 600 dakikalık öğütme süresinde magnezyum tozunun %1, %3 ve %5 fazlası ile çalışmalar yapılmıştır. Hem tepkime verimleri hem de analiz sonuçları dikkate alındığında en iyi sonuç magnezyumun %5 fazlası ile yapılan çalışmalarda gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak da eklenen fazla magnezyum tozunun bor oksitteki oksijeni daha fazla oranda koparma eğiliminde olduğu düşünülmüştür. İndirgeme sonucunda oluşan magnezyum oksit, saflaştırma prosesi ile büyük ölçüde uzaklaştırılarak XRD ve EDS analizleri ile elementel bor fazı tespit edilmiştir. Elde edilen elementel borun safiyeti ise yaş analiz yöntemi ile %95 olarak belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Çalışmamıza verdiği desteklerinden dolayı Kalkınma Bakanlığı "Süperiletkenlik Araştırma Merkez Laboratuvarı" (No:2010K12052) projesine ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne teşekkür ederiz.

KISALTMALAR (ABBREVIATIONS)

EDS Enerji dağılım spektrofotometresi
SEM Taramalı elektron mikroskobu
XRD X-ışınları difraktometresi

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Arslan, D. ve Gürü, M., "Mekanokimyasal yöntemle bor karbür sentezi ve alüminyum matrisli kompozit malzemede kullanılabilirliğin incelenmesi", **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 28, No 4, 876, 2013.
2. Balcı, Ö. ve Duman, İ., "Elementer Bor Üretim Proseslerine Genel Bakış". Teknik Yazı, **Türk**

Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, 156. Sayı 1-7, 2010.

3. Aydın, S. ve Şimşek, M., "First-principles calculations of elemental crystalline boron phases under high pressure: Orthorhombic B₂₈ and tetragonal B₄₈", **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 5219, 2011.
4. Neale, R. N., "Elemental Boron & Magnesium Boride synthesis - Review", **17th International Symposium of Boron&Borides**, İstanbul, Turkey, Sept., 2011.
5. Bean, K.E. ve Okla, W.E.M.M., "Boron Deposition Method", **Patent No 3, 053, 636**, 1962.
6. Kuehl, D.K., "Boron Production", **Patent No 3, 488, 152**, 1970.
7. Harold, M., Baier, R.W. and Sawyer, D.L., "Process for Producing Amorphous Boron of High Purity", **Patent No 529, 862**, 1958.
8. Tilekar, K.V., Gajbhiye, V.P., Prasanth, H. and Soman, T., "Preparation of high purity amorphous boron powder", **Defence Science Journal**, 55, 471-475, 2005.
9. Vignolo, M., Romano, G., Bernini, C., Martinelli, A. and Siri, A.S., "A novel process to produce amorphous nano-sized B useful for MgB₂ phase synthesis", **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, 22, 1-16, 2012.
10. Stern, D.R. ve McKenna, Q.H., "Production of Elemental Boron Electrolytically", **Patent No 649, 730**, 1959.
11. Jain, A., Anthonysamy, S., Ananthasivan, K., Ranganathan, R., Mittal, V., Narasimhan, S.V. and Rao, P.R.V., "Characterization of electrodeposited elemental boron", **Materials Characterization**, Cilt 59, 890-900, 2008.
12. Furlani, E., Aneghi, E., Leitenburg, C. ve Maschio S., "High energy ball milling of titania and titania-ceria powder mixtures", **Powder Technology**, Cilt 254, 591, 2014.
13. Cedeno-Mattei, Y., Perales-Perez, O. and Uwakweh O.N.C., "Effect of high-energy ball milling time on structural and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Cilt 341, 17, 2013.
14. Bafrooei, H.B. and Ebadzadeh T., MgAl₂O₄ nanopowder synthesis by microwave assisted high energy ball- milling", **Ceramics International**, Cilt 39, 8933, 2013.
15. Bilen, M., Gürü, M. ve Çakanyıldırım, Ç., "Role of NaCl in NaBH₄ production and its hydrolysis", **Energy Conversion and Management**, Cilt 72, 134, 2013.
16. Ağaoğulları, D., Balcı, Ö. ve Duman, İ., "Mechanisms and Effects of Various Reducing Agents on the Fabrication of Elemental Boron", 19th International Conference on Metallurgy and Materials, **METAL**, Czech Republic, 2010.

17. Çakanyıldırım, Ç. ve Gürü, M., "Processing of NaBH_4 from NaBO_2 with MgH_2 by ball milling and usage as hydrogen carrier", **Renewable Energy**, Cilt 35, 1895-1899, 2010.
18. Dulski, T.R., "A manual for the Chemical Analysis of Metals", **ASTM**, 152-153, 1996.
19. Kang, S.J.L., "Sintering, Densification, Grain Growth, Microstructure", **Elsevier Butterworth-Heinemann**, 224-226, 2005.
20. Schimmel, G.H., Huot, J., Chapon, L.C., Tichelaar, F.D. and Mulder, F.M., "Hydrogen Cycling of Niobium and Vanadium Catalyzed Nanostructured Magnesium", **J. Am. Chem. Soc.**, Cilt 127, No 41, 14348-14354, 2005.
21. Güney, B., "Bor Oksitten Elementel Bor Tozu Parametrelerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, 39-46, 2007.
22. Swanson, H.E., ve Tatge, E., "Standard X-ray Diffraction Powder Patterns.", **U.S. Government Printing Office**, 1953.
23. McCarty, L.V., Kasper, J.S., Horn, F.H., Decker, B. F., ve Newkirk, A.E., "A New Crystalline Modification of Boron", **J. Am. Chem. Soc.**, Cilt 80, No 10, 2592-2592, 1958.
24. Li, Y., Wang Y., Lv, Q., Qin Z. ve Liu X., "Synthesis of uniform plate-like boron nitride nanoparticles from boron oxide by ball milling and annealing process", **Materials Letters**, 108, 97, 2013.
25. Wevers, M.A.C., Schön, J.C., ve Jansen, M., "Determination of Structure Candidates of Simple Crystalline AB_2 Systems", **Journal of Solid State Chemistry**, Cilt 136, No 2, 233-246, 1998.
26. Berlin, J., "Analysis of Boron with Energy Dispersive X-Ray Spectrometry", **Imaging&Microscopy**, 13, 19-21, 2011.