



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra Nur ÖZER

**KALSİYUM METABORATTAN KATI FAZ
REAKSİYONU İLE KALSİYUM
HEGZABORÜR SENTEZİ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

OSMANIYE – 2021

**T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KALSİYUM METABORATTAN KATI FAZ
REAKSİYONU İLE KALSİYUM HEKZABORÜR
SENTEZİ**



Büşra Nur ÖZER

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**OSMANIYE
EYLÜL - 2021**

TEZ BİLDİRİMİ

Tezimin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı ve bu tezi Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünden başka bir bilim kuruluşuna akademik gaye ve unvan almak amacıyla vermediğimi; tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını ve çalışmada kullanılan ve çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Büşra Nur ÖZER

ÖZET

KALSİYUM METABORATTAN KATI FAZ REAKSİYONU İLE KALSİYUM HEGZABORÜR SENTEZİ

Büşra Nur ÖZER
Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Fırat KARABULUT

Eylül 2021, 108 Sayfa

Siyah parlak renkli, toz formunda, oksijensiz, metalimsi kalsiyum hegzaborür, düşük ısıl genleşme katsayısına, düşük elektriksel dirence, yüksek sertliğe, yüksek ergime sıcaklığına, yüksek kimyasal karalılığa ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip refraktif bir bileşiktir. Kristal yapısı B_6 oktahedrelerin birbirine B-B kovalent bağlarıyla bağlanmasıyla oluşmuş kübik yapıdadır. Yapıdaki her bir B_6 oktahedrali de köşelerinde kalsiyum atomu bulunan bir kübün merkezindedir. CaB_6 senteziyle ilgili literatürdeki yöntemler arasında en başarılı yöntem karbotermal indirgeme yöntemi olarak kabul edilmektedir. Fakat bu yöntemde yüksek proses gereksinimlerine ve oluşan safsızlıkların arındırılması için ilave işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Daha önce mekanokimyasal yöntemle kalsiyum hegzaborür sentezini başarıyla gerçekleştiren çalışmalar ışığında bu çalışmada kalsiyum metaborat ve oksijen tutucu (redüktant) olan aktif karbon başlangıç reaktantları olarak kullanılmıştır. Atmosferik koşullarda speks tipi bilyalı öğütücüde üç boyutlu yüksek enerji çarpımlı katı faz reaksiyonları ile pilot ölçekli kalsiyum hegzaborür sentezi gerçekleştirilmiştir. Ürünün karakterizasyonu ve sentez reaksiyonu veriminin belirlenmesinde Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi analizine başvurulmuştur ve kalsiyum hegzaborür sentezini başarıyla gerçekleştirdiği görülmüştür. Bu çalışmanın sonuçları, CaB_6 tozlarının üretimi açısından mevcut literatüre yeni katkılar sağlayabilir.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum hegzaborür, katı faz reaksiyonu, mekanokimyasal yöntem, kalsiyum metaborat, speks tipi bilyalı öğütücü

ABSTRACT

CALCIUM HEXABORIDE SYNTHESIS WITH SOLID PHASE REACTION FROM CALCIUM METABORATE

Büşra Nur ÖZER
M.Sc., Department of Chemical Engineering
Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ahmet Fırat KARABULUT

September 2021, 108 Pages

Black bright colored, powder form, oxygen-free, metallic calcium hexaboride is a refractive compound with low thermal expansion coefficient, low electrical resistance, high hardness, high melting temperature, high chemical stability and high electrical conductivity. The crystal structure has a cubic structure formed by B_6 octahedrons bonded to each other by B-B covalent bonds. Each B_6 octahedron in the structure is also at the center of a cube with a calcium atom at its corners. Among the methods in the literature on CaB_6 synthesis, the most successful method is considered to be the carbothermal reduction method. However, in this method, high process requirements and extra processes are needed to remove the impurities. In the light of the works which previously was synthesized successfully calcium hexaboride by mechanochemical method, calcium metaborate and oxygen-scavenging activated carbon were used as starting reactants in this study. Pilot scale calcium hexaboride synthesis was carried out with three dimensional high energy multiplication solid phase reactions in a spex type ball mill under atmospheric conditions. Fourier Transform Infrared Spectrometer analysis was used to characterize the product and determine the synthesis reaction efficiency and it was seen that calcium hexaboride synthesis was achieved successfully. The results of this study may provide new contributions to the existing literature in terms of the production of CaB_6 powders.

Keywords: Calcium hexaboride, solid phase reaction, mechanochemical method, calcium metaborate, spex type ball mill



Sevgili eşime ve değerli oğluma...

TEŞEKKÜR

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi'nde Yüksek Lisans tez konumun belirlenmesi ve tez çalışmamın yürütölme sürecini üstlenen, çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleriyle katkılarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Fırat KARABULUT'a ve özel imalat speks tipi bilyalı değirmenin tedarik edilmesinde yardımcı olan sayın hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bölümdeki çalışmalarım süresince beni destekleyen diğler bölüm hocalarıma ve deneysel çalışmalarımı gerçekleştirebilecek çalışma ortamı sunan Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İTHAF	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Bor Elementi	2
1.2 Bor Tarihi	7
1.2.1 Dünya’da Bor Tarihi	7
1.2.2 Türkiye’ de Bor Tarihi	8
1.3 Dünyada Bor Rezervleri, Oluşumu, Üretim/Tüketimi Ve Ticareti	8
1.3.1 Türkiye’de Bor Rezervi	10
1.3.2 Dünyada Bor Üretimi	12
1.3.3 Dünyada Bor Tüketimi ve Ticareti	14
1.4 Borun Genel Olarak Kullanım Alanları	18
1.4.1 Cam Ve Cam Elyafı Endüstri	19
1.4.2 Seramik Endüstri	20
1.4.3 Tarım Endüstri	21
1.4.4. Deterjan Ve Temizlik Endüstri	21
1.4.5. Borun Diğer Kullanım Alanları	21
1.5 Bor Mineralleri Ve Ticari Bor Ürünleri	23
1.5.1. Bor Mineralleri Ve Özellikleri	25
1.5.2 Rafine Bor Ürünleri	29
1.5.3 Ticari Açından Önemli Bor Uç Ürünleri (Bor Kimyasalları)	33
1.5.3.1 Elementel Bor	34
1.5.3.2 Bor Karbür	38

1.5.3.3 Bor Nitrür	43
1.5.3.4 Bor Hidrür	50
1.5.3.5 Bor Halojenürler.....	62
1.5.3.6 Metal Borürler.....	67
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	80
2.1 Kalsiyum Oksit, Kalsiyum Hidroksit Gibi Kalsiyum İçeren Bazı Bileşiklerin Doğrudan Elementel Bor İle Reaksiyonuyla Gerçekleşen Sentezler	79
2.2 Karbotermal Sentez Yöntemi.....	81
2.3 Elektroliz Sentez Yöntemi	83
2.4 Mekanokimyasal Sentez Yöntemi	85
2.5 Diğer Sentez Yöntemleri	86
3.MATERYAL VE YÖNTEM	88
3.1 Materyal	88
3.2 Yöntem	89
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	92
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	100
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bor Elementinin Atomik Özellikleri.....	5
Çizelge 1.2. Bor Elementinin Genel Fiziksel Özellikleri.....	6
Çizelge 1.3. Bor Elementinin Genel Kimyasal Özellikleri.....	7
Çizelge 1.4. Dünya bor rezervleri ve kaynakları (Milyon ton, B ₂ O ₃ bazında)	10
Çizelge 1.5. Maden Sahaları, Cevher Tipleri Ve Total Rezerv Miktarı	11
Çizelge 1.6. Başlıca Bor Üreticileri	13
Çizelge 1.7. Borun Diğer Kullanım Alanları	23
Çizelge 1.8. Bor Mineralleri, B ₂ O ₃ Yüzdeleri ve Bulunduğu Bölgeler.....	24
Çizelge 1.9. Ticari Rafine Bor Ürünleri.....	30
Çizelge 1.10. Rafine Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları	32
Çizelge 1.11. Bor Karbürün Fiziksel Özellikleri	39
Çizelge 1.12. h-BN, Alümina Ve Grafitin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması	46
Çizelge 1.13. Bazı Bor Hidrürlerin Fiziksel Özellikleri	52
Çizelge 1.14. Boran Yapıları Ve Örnekleri.....	53
Çizelge 1.15. Bazı Metal Bor Hidrürlerin Fiziksel Özellikleri	54
Çizelge 1.16. NaBH ₄ 'ün Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	56
Çizelge 1.17. NaBH ₄ 'ün Çeşitli Çözücülerdeki Çözünürlüğü.....	57
Çizelge 1.18. Sodyum Bor Hidrürün Diğer Üretim Yöntemleri.....	59
Çizelge 1.19. Bor Trihalojenürlerin Fiziksel Özellikleri	64
Çizelge 1.20. Bazı Metal Borürlerin Fiziksel Özellikleri	71
Çizelge 1.21. Kalsiyum Hegzaborürün Genel Özellikleri	76
Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dünya Bor Rezervleri	3
Şekil 1.2. Periyodik Tabloda Bor Elementi	4
Şekil 1.3. Farklı Renklerdeki Bor	5
Şekil 1.4. Borun Oluşum Süreci.....	9
Şekil 1.5 Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı.....	10
Şekil 1.6. a) Türkiye’de Bulunan Maden Sahaları, b) Rezerv Oranları.....	11
Şekil 1.7. Dünya Bor Pazarındaki Üreticilerin Yıllar Göre Payları.....	13
Şekil 1.8. Türkiye Rafine Ürün Üretim Kapasitesi ve Fiili Üretimler	14
Şekil 1.9. Yıllara Göre Dünya Bor Ürünleri Tüketimi (bin ton).....	15
Şekil 1.10. Bor Tüketiminin Bölgelere Göre Dağılımı (%).....	16
Şekil 1.11. Bor Tüketim Sektörlerinin Dağılımı (%).....	16
Şekil 1.12. Eti Maden Bor Ürünleri İhracatı (milyon \$).....	17
Şekil 1.13. Türkiye ‘nin 2019 Yılı İhracat Miktarının Bölgelere Göre Dağılımı	17
Şekil 1.14. Eti Maden’in Yurtiçi Bor Ürünleri Satışları	18
Şekil 1.15. Ülkemizdeki bor mineralleri: (a) Tinkal, (b) Kolemanit, (c) Üleksit	25
Şekil 1.16. Boraks (Tinkal) Kristalleri	25
Şekil 1.17. Kernit (Razorit) Minerali	26
Şekil 1.18. Üleksit Minerali	26
Şekil 1.19. Probertit minerali	27
Şekil 1.20. Kolemanit.....	27
Şekil 1.21. Pandemit minerali.....	28
Şekil 1.22. Hidroborasit Minerali.....	28
Şekil 1.23. Konsantre Bor Ürünlerinin Basit Üretim Şeması	29
Şekil 1.24. Türkiye Konsantre Bor ile Rafine Bor Ürünleri Üretim İlişkisi	30
Şekil 1.25. Rafine Bor Genel Üretim Şeması	31
Şekil 1.26. Bor Karbürün Kristal Yapısı	38
Şekil 1.27. Bor Karbür Üretiminde Oluşabilecek Reaksiyonların Gibbs Serbest Enerjileri.....	41
Şekil 1.28. Bor Nitrürün Polimorfik Modifikasyonları.....	44
Şekil 1.29. Sırasıyla Hegzagonal Bor Nitrür Ve Grafitin Kristal Yapısı.....	44

Şekil 1.30. Sentetik Elmas Ve C-BN Kübik Bor Nitridin Kristal Yapı.....	49
Şekil 1.31. Bor Hidrür Oluşturduğu Bilinen Elementler.....	50
Şekil 1.32. B ₂ H ₆ Yapısı.....	51
Şekil 1.33. Kapalı Formüle Göre Üçgen Çokyüzlü Kafes Yapıları.....	52
Şekil 1.34. n = 11 için Closo-Nido-Arachno-Hypho İlişkisinin Şematik Gösterimi.....	53
Şekil 1.35. LiBH ₄ Kristal Yapısı	55
Şekil 1.36. BCl ₃ Bileşiğinin Lewis Yapısı	62
Şekil 1.37. Bor Trihalojenürlerin Reaksiyon Şeması.....	63
Şekil 1.38. Metal Yönünden Zengin Bazı Metal Borürlerin Oluşturduğu Yapılar.....	67
Şekil 1.39. MB ₂ Formüllü Metal Borürlerin Kristal Yapısı.....	68
Şekil 1.40. Kalsiyum Hekzaborürün Kristal Kafes Yapısı	69
Şekil 1.41. Metal dodekaborürlerin (ScB ₁₂) Kristal Kafes Yapısı.....	69
Şekil 1.42. YB ₆₆ 'nin Kristal Kafes Yapısı.....	70
Şekil 1.43. Metal Borürlerin Özellikleri	70
Şekil 1.44. Kalsiyum Hekzaborürün Kristal Yapısı.....	76
Şekil 1.45. Refrakter Malzemelerin Kullanım Alanları ve Tüketimdeki Payları.....	79
Şekil 2.1. Elektroliz Yöntemi ile Kolemanitten Kalsiyum Hekzaborürün Üretim Akış Şeması	84
Şekil 4.1. Reaksiyon Süresinin Değişmesine Bağlı Olarak Ürün İçerisinde Yer Alan Kalsiyum Metaborat Spektrumları	92
Şekil 4.2. 500 Dakika Reaksiyon Süresinde Ca-B Titreşim Bantlarının Pik Alanı ...	93
Şekil 4.3. 1500 Dakika Reaksiyon Süresinde Ca-B Titreşim Bantlarının Pik Alanı .	94
Şekil 4.4. Reaksiyon Süresinin Kalsiyum Hekzaborürün FT-IR Absorbans Pik Alanı Üzerindeki Etkisi.....	94
Şekil 4.5. Karbon Aşırılık Oranı 1,5 Kat İken Kalsiyum Hekzaborürün FT-IR Absorbans Pik Alanı	95
Şekil 4.6. Karbon Aşırılık Oranındaki Değişime Bağlı Olarak Kalsiyum Hekzaborür Spektrumları.....	96
Şekil 4.7. Karbon Aşırılık Oranının Kalsiyum Hekzaborürün FT-IR Absorbans Pik Alanı Üzerindeki Etkisi.....	96

Şekil 4.8. Optimum Reaksiyon Şartlarında Kalsiyum Hegzaborürün FT-IR Absorbans Pik Alanı	97
Şekil 4.9. Optimum Reaksiyon Şartlarında Saflaştırma İşlemi Uygulanan Kalsiyum Hegzaborürün FT-IR Absorbans Piki	98
Şekil 4.10. Optimum Reaksiyon Şartlarında Kalsiyum Hegzaborürün XRD Kırınım Desenleri.....	99



SİMGELER ve KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

BTU	İngiliz ısı birimi
nm	Nanometre
pH	Hidrojenin gücü
ppm	Milyonda bir birim
rpm	Dakikadaki devir
°C	Santigrat derece
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
Ar-Ge	Araştırma ve geliştirme
CRT	Katot ışınlı tüp
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işını
LCD	Sıvı kristal ekran
M.S.	Milattan sonra

1.GİRİŞ

Tezin Amacı

Çalışmamızda üstün özelliklere sahip kıymetli bir ürün olan kalsiyum hegzaborürün kalsiyum metaborat ile başka bir ara ürüne gerek duymaksızın katı faz reaksiyonu yöntemiyle oda şartlarında geleneksel metotlarda var olan limitasyonlar ve yüksek proses gereksinimleri gibi verim düşürücü ve maliyet artırıcı unsurlar olmadan sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Bununla birlikte bağımsız reaksiyon parametrelerinin prosese etkisini inceleyerek en uygun proses şartlarının belirlenmesidir.

Tezin Kapsamı

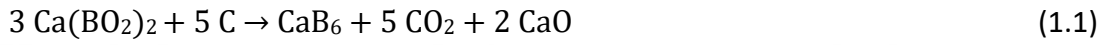
Metallerin yükseltgenmeye karşı olan aşırı ilgileri oksijen tutucu olarak kullanılmasını mümkün kılmıştır. Maliyet yönünden daha avantajlı olan alkali metallerle oluşmuş oksijen içeren bileşikler, kükürt ve karbon gibi oksidasyon basamağına sahip olan elementlerin kullanılmasıyla oksijenini kaybeder. Kalsiyum metaborat hem kalsiyum hem de bor kaynağı olarak ve karbon redüktant olarak kullanılmıştır. Çalışma, kalsiyum metaboratın oksijenini kaybederek kalsiyum hegzaborür oluşturması temeline dayanır.

Çalışmada speks tipi bilyalı çalkalayıcıda üç boyutlu yüksek enerji çarpımlı katı faz reaksiyonları meydana getirilmiştir. Bu yöntem katı faz reaksiyonu yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemle tanecik boyutunu küçültmek suretiyle reaktiflerin yüzey alanları ve reaktif tanecikler yüksek hızlarla birbirine çarptırılarak taneciklerin iç enerjileri arttırmakta böylece reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Bu reaksiyonlar maliyet artırıcı unsurlar ve limitasyonlar olmadan, herhangi bir ısıl işlem uygulanmadan, oda şartlarında (25°C ve 1atm) gerçekleştirilmektedir.

Ayriyeten bu çalışmada diğer reaksiyon parametreleri sabit tutularak karbon aşırılık oranının ve reaksiyon süresinin sentez reaksiyonunun verimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve sentezin optimum koşullarda gerçekleşmesi sağlanmıştır. Ürün karakterizasyonu ve değişken parametrelerin optimizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektrometresi ile gerçekleştirilen analizlerle gerçekleştirilmiştir.

Özgün Değer

Bu çalışmanın özgün yanı, reaktant olarak kalsiyum metaboratın hem kalsiyum hem de bor kaynağı olarak kullanılması suretiyle başka bir ara basamağa ve ara ürüne gerek duyulmaksızın kalsiyum hegzaborürün sentezinin gerçekleştirilmesidir. Kalsiyum metaborat, kalsiyum bor hidrürden hidrojen üretiminde yan ürün olup, kıymetli bir bor bileşiğine çevrilmesi önem arz etmektedir. Katı fazlı mekanokimyasal yöntemle kalsiyum hegzaborür sentezi literatüre yakın zamanda kazandırılmış bir yöntem olsa da 1.1 reaksiyonunda olduğu gibi kalsiyum metaboratın reaktif olarak kullanıldığı herhangi bir çalışma henüz mevcut değildir.

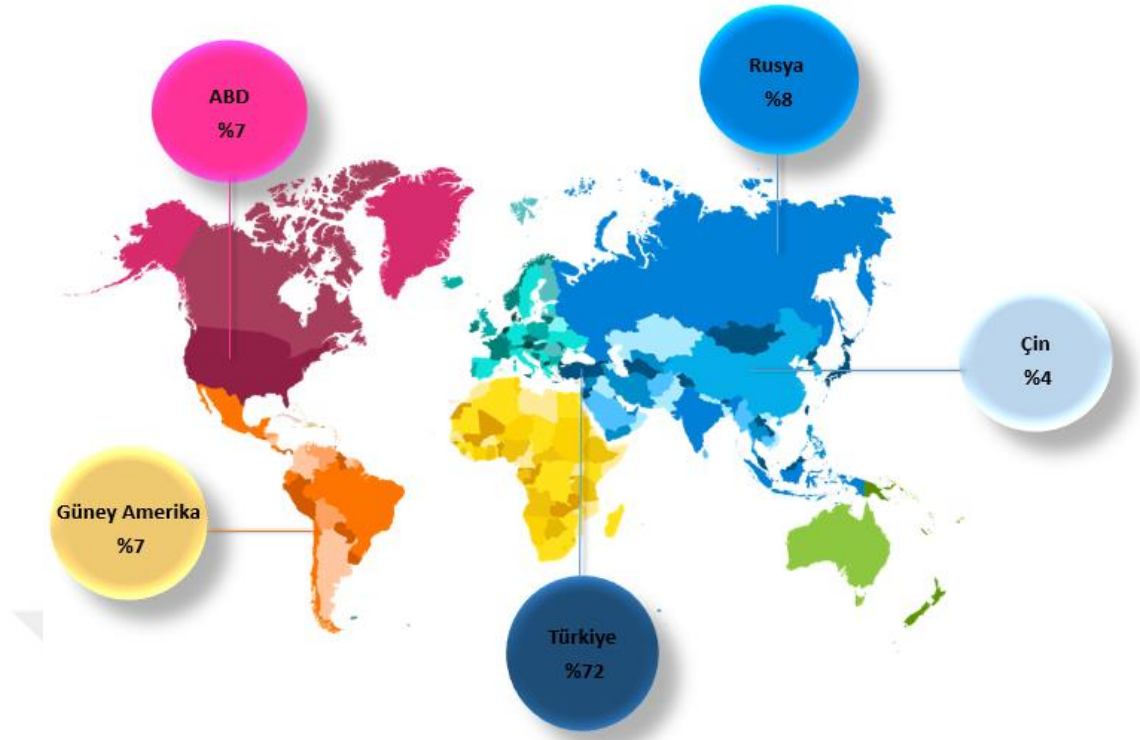


1.1 Bor Elementi

1.1.1 Borun Önemi

Bor ve bor ürünlerinin katma değerleri oldukça yüksektir ve kullanım alanlarına baktığımızda stratejik öneme sahip oldukları görülmektedir. Bor madeninin stratejik önemi, ülkeleri planlı davranmaya ve çıkarlarını düşünmeye sevk etmektedir. Bor hakkında sürdürülen araştırmalar sonucunda, bor bileşiklerinin yüksek teknoloji ürünlerdeki yeni kullanım alanları keşfedilmiştir ve gelecekte petrol gibi üzerinde uluslararası mücadelelerinin yaşandığı bir ürün konumuna getirilebileceği düşünülmektedir [2].

Dünyada bilinen bor rezervleri aşağıda oranları ile verilmiştir. Bugünün modern endüstrisinde, bor ve mineralleri geniş kullanım alanları bulmaktadır.



Şekil 1.1. Dünya Bor Rezervleri [3]

Türkiye’ de bor madenleri, rezerv büyüklüğü, yüksek tenörü, işletme kolaylıkları ile gerek kalite ve çeşitlilik, gerekse üretim maliyetlerindeki rekabet üstünlükleri açısından dünyada rakipsizdir. Türkiye, dünyanın en büyük üleksit, boraks ve kolemanit yataklarına sahiptir. Tüm dünya ülkeleri üleksit üretimi yönünden kısmen, kolemanit üretimi yönünden ise tamamen Türkiye’ye bağımlıdır [4]. Dünya bor piyasasında büyük kazanç sağlayan uluslararası şirketler, gelirlerini Türkiye’den bor olarak sağlamaktadırlar. Fakat dünya piyasası yıllık 80-90 milyar dolar civarında olan bor ürünlerinde Türkiye’nin pazar payı %1’i bile bulamamaktadır [2]. Yani, Türkiye en büyük rezerv sahibi olarak dünya piyasasını ve fiyatlarını belirleyebilecek konumda olabileceken, bor ile ilgili teknolojiye sahip olan gelişmiş ülkelerin piyasaları kontrol ettiği açıkça görülmektedir. Türkiye sanayileşmesini tamamlayamadığından, malesef nihai ürünün eldesini sağlayacak teknolojileri de geliştirememiştir. Öyle ki bugün, hammadde olarak ihraç ettiğimiz cevherlere gelecekte ihtiyacımız olacaktır. Ne yazık ki, hammadde ihracı ile yeterli katma değer sağlanamamaktadır. Teknolojik yatırımlara ve Ar-Ge çalışmalarına önem verilmesi katma değerın sağlanabilmesi için bir gerekliliktir.



Şekil 1.3.Farklı Renklerdeki Bor

Kristalize görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve nerdeyse elmas kadar serttir. Ayrıca kristal bor, önemli ölçüde hafiftir ve çizilmeye karşı mukavemetlidir. Bor elementinin atomik özellikleri aşağıda Çizelge 1.1. de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bor Elementinin Atomik Özellikleri [8]

Atomik Çapı	1,17Å
Atomik Hacmi	4,6cm ³ /mol
Kristal Yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹
İyonik Çapı	0,23Å
Elektron Sayısı (Yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton Sayısı	5
Valans Elektronları	2s ² p ¹

Bor, bileşiklerinde metal olmayan bileşikler gibi davranır, oda sıcaklığında neredeyse bir yalıtkan gibi elektriği iletmezken, yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkendir. Farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Ayrıca bor, ergime ısısının 2300°C olması nedeniyle yanmaya karşı yüksek dirençlidir. Genel fiziksel özellikleri Çizelge 1.2'de ayrıntılı olarak listelenmiştir.

Çizelge 1.1. Bor Elementinin Genel Fiziksel Özellikleri [9]

Fiziksel özellikler	
Atom kütlesi	10,811 (g/mol)
Kaynama noktası	3 727 (°C)
Termal genişleme katsayısı	8,3 $\mu\text{m}/(\text{m.K})$, (0 °C' de)
Elektriksel iletkenlik	$1,0 \text{ E}^{-12} \mu\text{S}/\text{cm}$
Isıl iletkenlik	0,274 W/cm.K
Yoğunluğu	2,34 g/cm ³ , (25 °C'de)
Görünüşü	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Elastik modülü	Kütle: 320/GPa
Atomizasyon entalpisi	573,2 kJ/mol, (25 °C'de)
Füzyon entalpisi	22,18 kJ/mol
Buharlaşma entalpisi	480 kJ/mol
Sertliği	Mohs: 9,3 Vickers: 49 000 MN.m ⁻²
Buharlaşma ısı	489,7 kJ/mol
Ergime noktası	2075 °C
Molar hacmi	4,68 cm ³ /mol
Fiziksel durumu	Katı, (20 °C ve 1 atm'de)
Spesifik ısı	1,02 J/g.K
Buhar basıncı	0,348 Pa (300 °C'de)

1.1.3 Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri

Ametaller arasında elmastan sonra elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Bor elementinin kimyasal özelliklerini incelediğimizde tane büyüklüğüne ve morfolojisine bağlı olduğu görülmektedir. Mikron ebatındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristal bor, kimyasal özelliği bakımından durağan bir yapıya sahiptir yani soy davranışlar göstermektedir. Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, hidroklorik ve hidroflorik asitlerle normal sıcaklıkta veya kaynatıldığında reaksiyon vermez. Fakat ince öğütüldüğünde veya mikro boyuta getirildiğinde konsantre yüksek sıcaklıklarda yine konsantre nitrik asit ile yavaşça oksitlenerek borik asite dönüşebilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit oluşturur [6].

Çözünürlüğünü incelediğimizde ise oldukça düşük olduğu görülmektedir ve bilinen çözücülerin hiçbirinde çözünmemektedir. İyi bir indirgen olan bor elementi, metal oksitlerin büyük bir kısmını ve ametal oksitlerin tümünü elementel hale indirgeyebilmektedir. Ayrıca, karbon, kükürt ve halojenlerle bileşikler oluşturabilir ve yüksek sıcaklıklarda birçok metal ile borürleri oluşturabilmektedir. Bileşikleri çok kararlı olduğundan elementel olarak üretmek güçtür.

Çizelge 1.2. Bor Elementinin Genel Kimyasal Özellikleri [11]

Kimyasal özellikler	
Elektrokimyasal Eşdeğer:	0,1344 g/amp-hr
Elektronegativite	2,04 Pauling
Füzyon Isısı:	50,2 kJ/mol
İyonlaşma potansiyelleri:	
Birinci potansiyeli:	8,298 eV
İkinci potansiyeli:	25,154 eV
Üçüncü potansiyeli:	37,93 eV
Değerlik elektron potansiyeli	190 eV

1.2 Bor Tarihi

1.2.1 Dünya’da Bor Tarihi

Bor tarihine baktığımızda, altın, gümüş gibi bor ve türevlerinin uzun yıllardan beri kullanıldığı bilinmektedir. Bor tuzlarının 4 bin yıl önce ilk kez Tibet’te kullanılmış ve Babilliler ziynet eşyalarını boraks kullanarak kaynak yapmışlardır. Ayrıca eski Mısırlıların ölülerini mumyalamakta boraks kullandıkları iddia edilmekte olup, tıpta ve metalurji uygulamalarında da kullandıkları bilinmektedir. Eski Yunan ve Romalılarca arena temizliği için kullandıkları ve Çinlilerin de milattan 300 yıl kadar önce seramiklerde kullandığı bilinmektedir. Bor kullanımına ilişkin ilk yazılı metine, M.S.762 yılında Bağdat ve çevresindeki Arap yerleşim yerlerinde rastlanmıştır. Persler ve Araplar da 2000 yıl kadar önce ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır.

Modern bor endüstrisi, 13. yüzyılda borun Marco Polo tarafından Tibet’ten Avrupa’ya getirilmesiyle başlamıştır ve Avrupa’da da ilaç yapımında, lehimleme ve sırlama malzemesi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ticari ilişkiler sayesinde, 13. yüzyılda Avrupanın tanıştığı borla 15. yüzyılda Venedikliler, 17.yüzyılda Hollandalılar ve 18. yüzyılda İtalyanlar tanışmıştır. 1771 yılında, İtalya’da sıcak su kaynaklarında Sassolit (katı borik asit) varlığı keşfedilmiş ve takiben 1830 yılında İtalya’da borik asit üretimi gerçekleşmiştir. Aynı dönemlerde, Şili’de de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır [12].

Sonraki yıllarda ise Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir [13]. 1800’lü yılların başında ise elementel bor, Fransız

Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard tarafından ve onlardan bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. Böylece bu ülkeler, 19. yüzyılın sonlarına kadar dünya bor ticaretine yön vermişlerdir.

1.2.2 Türkiye’ de Bor Tarihi

Türkiye’de ise bor yataklarına ilk olarak Balıkesir’de rastlanmıştır. Ülkemizde ilk bor işletmesinin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865’te bir Fransız şirketine 20 yıllık işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir [12]. Bu dönemde bor, “alçıtaşı” olarak işletilmiş ve Fransızlar, 1885 yılına kadar ülkemizdeki boru çıkarıp Avrupa’ya satmışlardır. Cevherlerimiz uzun yıllar yabancı şirketler tarafından imtiyazlarla işletilmiştir. 1935 yılında Maden Tetkik ve Arama ve Etibank gibi yerli kuruluşlar ruhsatlarını alarak maden arama faaliyetlerine başlamıştır. 1950 yılında Bigadiç-Balıkesir’de, 1952’de Mustafa Kemal Paşa-Bursa’da ve 1956 yılında Emet-Kütahya bölgesinde kolemanit yataklarına rastlanmıştır. Ülkemizde bulunan bu yeni yatakların imtiyazları Etibank’a verilmiştir. Sonraki yıllarda yabancı şirketlerin bir kısmı millileştirilmiş ve 1968’de başlangıçta yabancı şirketler tarafından işletilen madenlerimiz, yabancı şirketlerin imtiyazlarının devlete devredilmesi ile Etibank ve bir kısım küçük ölçekli yerli şirket tarafından işletilmeye başlanmıştır [14].

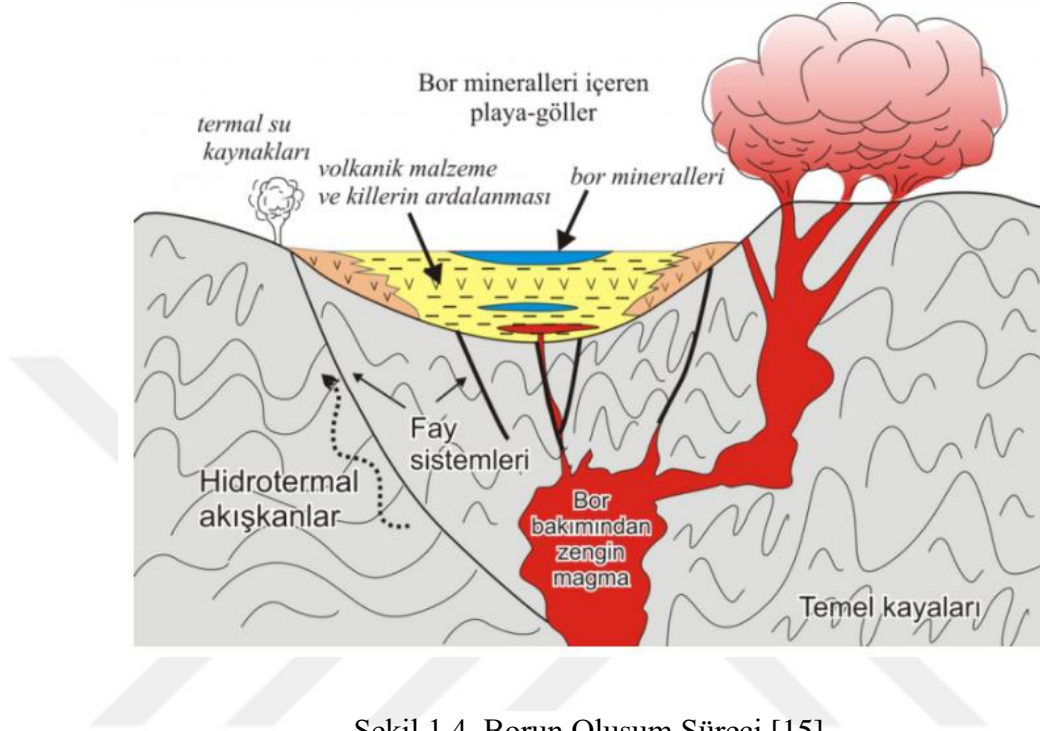
1978 yılında ise bor madenlerinin devlet tarafından işletilmesine karar verilmiştir. Bu kararlar, 1996 ve 2001 yıllarında Kırka’da, 1987’de Bandırma’da bor tesislerimiz işletmeye alınmıştır. 2003 yılında Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) kurulmuştur ve ardından 2004 yılında Emet’te de bor tesisimiz işletmeye alınmıştır.

1.3 Dünyada Bor Rezervleri, Oluşumu, Üretim/Tüketimi Ve Ticareti

1.3.1 Dünya’da Bor Rezervleri Ve Oluşumu

Oluşumuna baktığımızda, bor mineralleri dağ aralarındaki kapalı playa göllerinde oluşur. Bor mineralleri, fay hatları ve çatlaklar boyunca borca zengin magmatik getirimlerin kapalı playa göllerine ilerlemeleri ve Ca, Na ve Mg iyonlarıyla etkileşerek çökelmeleriyle meydana gelirler. Tortulların litolojisi, birbirlerinden farklılık göstermesine karşın genellikle yataklardaki bu mineraller çamurtaşı, kumtaşı, tuf, tüfit, kıltaşı ve çakıltaşları gibi tortul kayaçlar içerisinde gelişmiştir. Yapılan incelemelerle birlikte bor yatakları üç farklı ortamla ilişkilendirilmiştir. Bu yataklar derinlik

kayaçlarıyla ilişkili yataklar, volkanik etkinliklerle ilgili yataklar ve denizel tortullarla ilgili yataklardır. Ekonomik açıdan en önemli olanları ise derinlik kayaçları ve volkanik etkinliklerle ilgili olanlardır ve denizel olmayan birçok ekonomik bor yatağının ana bileşenleri Ca ve Na boratlarıdır.



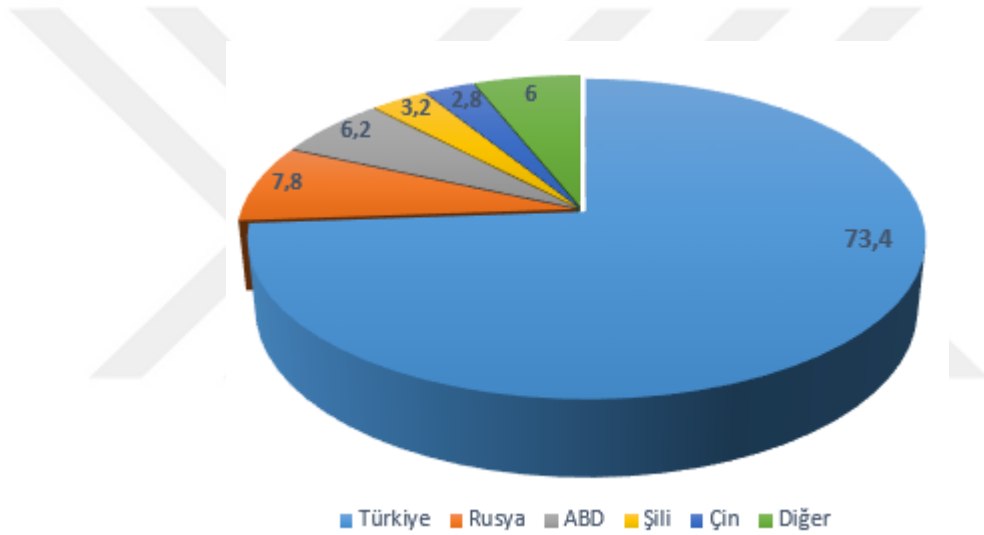
Şekil 1.4. Borun Oluşum Süreci [15]

Bu yataklar dünya çapında genellikle dört bölgede toplanmaktadır. Bu bölgeler; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü", Güney Amerika'da yer alan "And Kemerini", Türkiye'nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemerini" ve Doğu Rusya'dır [16].

Rezervler incelendiğinde boroksit (B_2O_3) bazında 363 milyon ton görünür, 522 milyon ton muhtemel/mümkün olmak üzere dünyadaki toplam bor rezervinin 885 milyon ton olduğu öngörülmektedir. Çizelge 1.4.'te dünya bor rezervlerinin ülkelere göre miktarı ve dağılımı verilmiştir.

Çizelge 1.4 Dünya bor rezervleri ve kaynakları (Milyon ton, B₂O₃ bazında)[17]

ÜLKELER	Toplam Rezerv (Bin Ton B ₂ O ₃)	DAĞILIM (%)
Türkiye	944.270	73.4
Rusya	100.000	7.8
A.B.D	80.000	6.2
Şili	41.000	3.2
Çin	36.000	2.8
Peru	22.000	1.7
Sırbistan	21.000	1.6
Bolivya	19.000	1.5
Kazakistan	15.000	1.2
TOPLAM	1.287.270	100



Şekil 1.5. Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı [17]

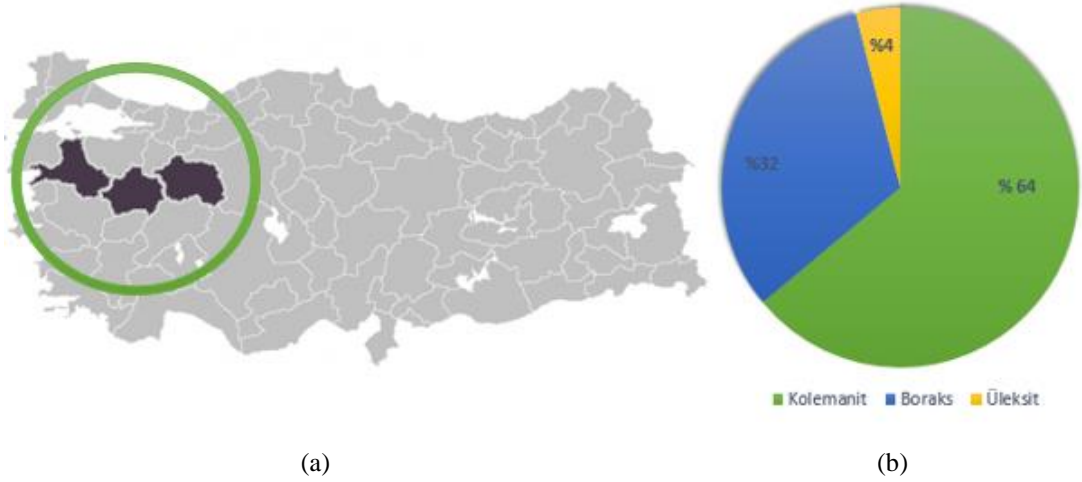
1.3.2 Türkiye’de Bor Rezervi

Şekil 1.5.’te de görüldüğü gibi Türkiye’nin bor rezervleri dünyada rakipsizdir. Günümüz üretim hızına göre Türkiye’de rezervlerimizin 350-400 yıl daha işletilebileceği düşünülmektedir. Görünür rezerv bazında rezerv ömrüne bakıldığında dünya tüketimini karşılama süresi yönüyle yataklarımız şu anda ana rakibimiz ABD’nin kontrolündeki rezervlerin yaklaşık dört katı olup, son yıllardaki tüketim artış hızı da göz önüne alındığında araştırmalara göre 70-80 yıl sonra Türkiye’nin yataklarının dünyada tek bor kaynağı olma olasılığı oldukça yüksektir. Ülkemizde fay hatları ve çatlaklar boyunca ilerleyen borca zengin magmatik getirimler, kapalı bir göl

sisteminde mevcut Na, Ca ve Mg iyonlarıyla etkileşerek ve çökelerek bor yataklarını oluşturmuştur. Türkiye’deki borat yataklarının alt ve üst katmanlarında kireçtaşı ve kıltaşı vardır ve yatakların tümünde bor elementinin kökeni volkanik aktivite ve hidrotermal sistemlerdir. Türkiye’de borat yatakları Bigadiç, Sultançayı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır ve rezervler ağırlıklı olarak kolemanitten oluşmaktadır.

Çizelge 1.5. Maden Sahaları, Cevher Tipleri Ve Total Rezerv Miktarı [17]

Maden Sahası	Cevher Tipi	Total Rezerv (Bin Ton)
Bigadiç, Balıkesir	Kolemanit, Üleksit	620.689
Emet, Kütahya	Kolemanit	1.806.998
Kestelek, Bursa	Kolemanit	5.254
Kırka, Eskişehir	Tinkal	817.924
TOTAL		3.250.866



Şekil 1.6. a)Türkiye’de Bulunan Maden Sahaları, b) Rezerv Oranları

Ayrıca, Türkiye’deki bor ABD’dekinden daha kalitelidir. Bor yataklarımızın başka bir avantajı da cevherin yüzeye yakın olması ve çıkarma maliyetinin derinden çıkaran ülkelere göre düşük olmaktadır.

Türkiye’deki bor madenlerinin yerlerini ve miktarlarını belirleyen yeterli bir inceleme tam olarak yapılmadığından, Türkiye’de muhtemel/mümkün rezervin oldukça fazla olduğu ve dünya rezervlerinin daha da büyük bir kısmının topraklarımızda saklı

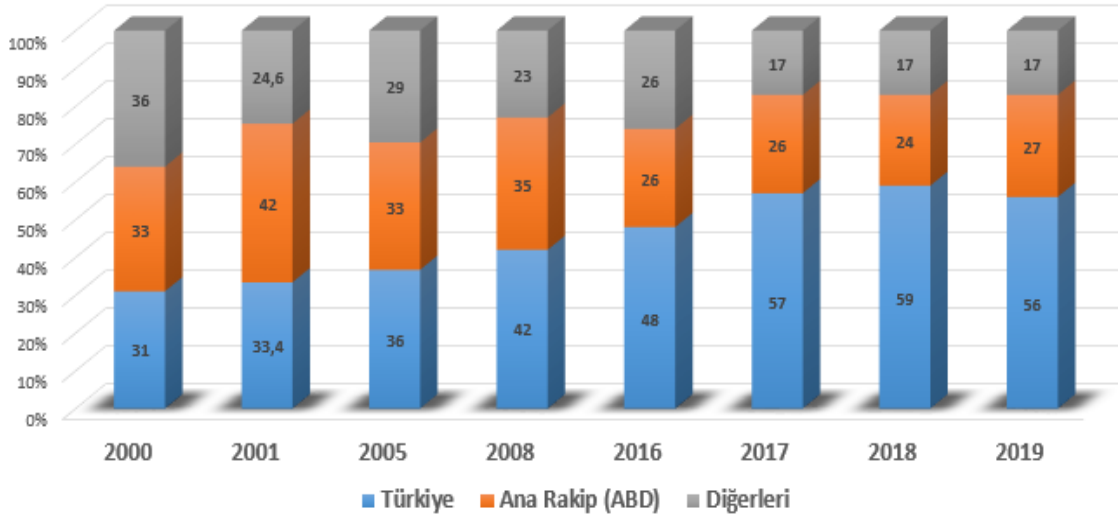
olduğu düşünölmektedir. Hatta yeni arama çalışmalarıyla ölkemiz rezervlerinin iki katına dahi çıkabilme ihtimali söz konusudur [18].

1.3.3 Dünyada Bor Üretimi

Dünyada bor üretiminde söz sahibi olan önemli ölkeler Türkiye, Rusya, ABD, Çin, şili, Bolivya, Arjantin ve Peru'dur. 1970 yılında dünyada bor üretiminin % 66,4'ünü ABD gerçekleştirmiştir ve o dönemde dünya bor piyasasına hâkimdir. % 15,9 oranla Türkiye dünya bor üretiminde az bir paya sahiptir. Diğer ölkelerin payı ise % 17,7 civarındadır [19]. 2001 yılında, B₂O₃ bazında en büyük üretici 650.000 ton ile ABD olmaya devam ederken onu 517.000 ton ile Türkiye izlemiştir. Toplam üretim oranlarına baktığımızda ABD'nin payı %42 ve Türkiye'nin payı %33,4 'dür. Yani Türkiye üretim sahasında payını arttırırken ABD piyasada hala söz sahibi konumdadır.

2002 yılına gelindiğinde ise 630.000 ton ile Türkiye üretim payını %40'a çıkararak birinci sıraya yükselirken 520.000 ton ile ABD ikinci sırada yer almıştır. 2002 yılından itibaren Türkiye her geçen yıl üretim sahasında payını arttırmıştır. 2008 yılı sonuna geldiğimizde dünyadaki bor üretimi 1,91 milyon ton B₂O₃ civarında gerçekleşmiştir. Toplam üretimde payların %42 Türkiye'ye, %35 ABD'ye ve %23'ü ise diğer ölkelere aittir. 2012 yılında ise yine Türkiye %47,2 pay ile birinci sırada yer alırken, bunu ABD %27,6 payla takip etmiştir. Ayrıca, Güney, Amerika % 15,8 ve Asya %9,4 paya sahiptir [17].

2017 yılına dünya geneline baktığımızda B₂O₃ bazında 2,7 milyon ton civarında üretim kapasitesine sahip olduğu görölmektedir. 2019 yılına geldiğimizde dünya bor üretim kapasitesinin 5,7 milyon ton ve dünya fiili bor üretiminin ise 3,8 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Fiili bor üretiminde; Türkiye'nin %56 pay ile birinciliğini koruduğu, ana rakibi ABD'nin %27 payla sahip olduğu ve Güney Amerika %17 payla onları takip ettiği öngörülmektedir [17]. 2020-2021 yılı ekonomi tahminlerine göre ise dünya ekonomisini önemli ölçüde etkileyen Covid-19 salgını sebebiyle, ekonominin %3 oranında daraldığı ve bunun bor pazarını da etkileyeceği ön görölmektedir.



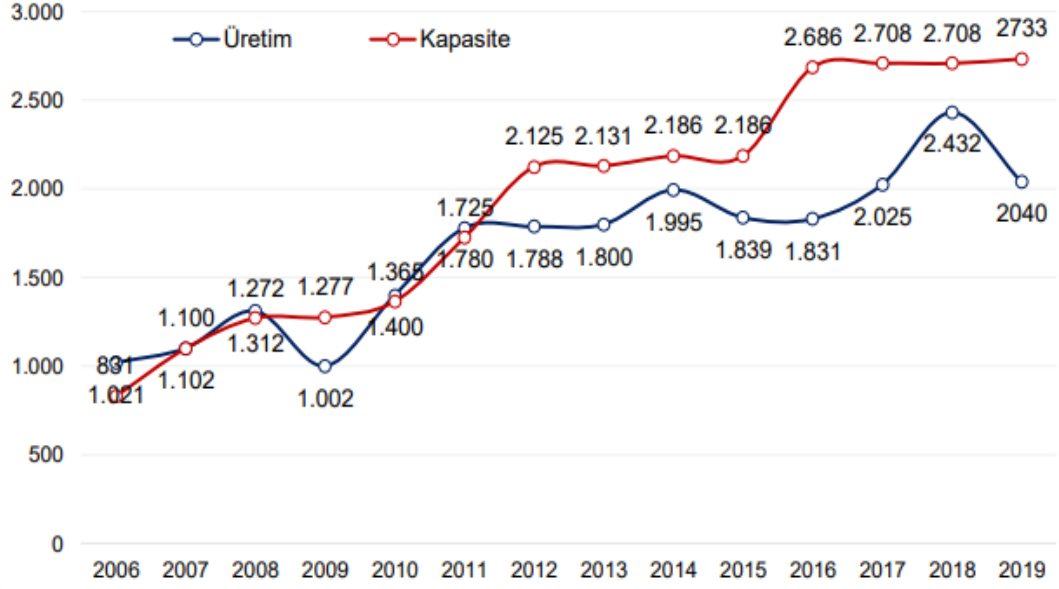
Şekil 1.7. Dünya Bor Pazarındaki Üreticilerin Yıllar Göre Payları (Miktar Bazında)

[17]

Dünya bor pazarına baktığımızda, ülkemizde yurt içi bor taleplerinin tamamı Eti Maden tarafından karşılanmaktadır. Dünya genelinde bor üretimi sağlayan başlıca büyük bor üreticileri ise Çizelge 1.6.'da verilmiştir. Eti Maden'in 2019 yılı sonunda toplam rafine bor ürünleri üretim kapasitesi yaklaşık 2,7 milyon tondur [17].

Çizelge 1.6. Başlıca Bor Üreticileri [20]

Kuruluş	Ülke
Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü	Türkiye
Rio Tinto US Borax Co.	ABD
JSC Boron	Rusya
Devlet Organiasyonları	Çin
Sucersal Argentina	Arjantin
Quiborax	Şili
Searles Lake Valley Co.	ABD
SQM Salar	Şili

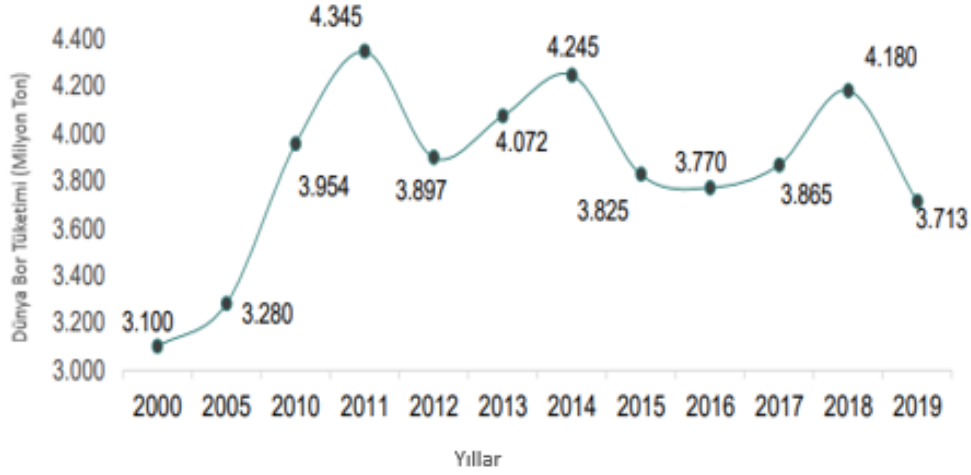


Şekil 1.8. Türkiye Rafine Ürün Üretim Kapasitesi ve Fiili Üretimler (bin ton) [17]

Görüldüğü gibi Türkiye her geçen yıl bor üretim pazarında payını arttırmakta ve zirvedeki yerini güçlendirmektedir. Fakat 2019 yılına gelindiğinde dünya ekonomisindeki daralma fiili üretimi de etkilemiştir ve 2020-2021 yıllarında da fiili üretimde düşüşün devam edeceği düşünülmektedir.

1.3.4 Dünyada Bor Tüketimi ve Ticareti

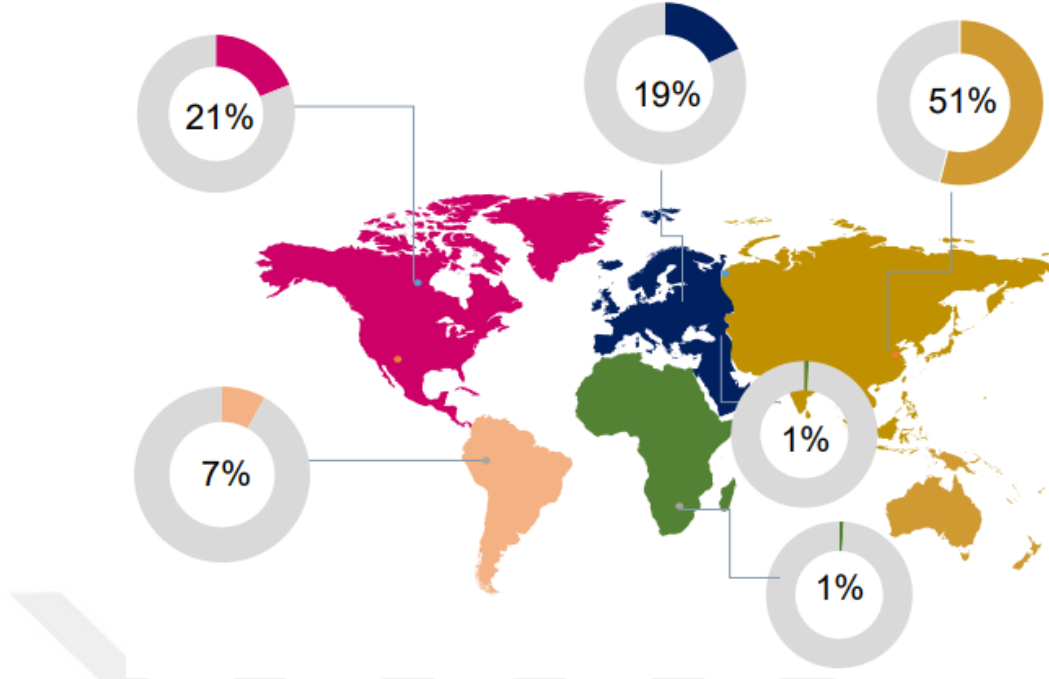
Dünya ekonomisinin 2000'li yıllarda büyümesine bağlı olarak bor madenine olan talepte bu yıllarda artış göstermiştir. 2011 yılına kadar talepteki artış devam etse de, ülkeler arası ticari savaşlar, korumacı politikalar, jeopolitik gerginlikler ve ekonomik belirsizlikler nedeniyle tüketimde yıllara göre dengesizlikler görülmüştür. 2019 yılına gelindiğinde ise dünya ekonomisinin büyük gücü Çin ve ABD arasındaki ticari gerginliğin artması ile Asya-Pasifik bölgesinde, başta Çin olmak üzere yaşanan tüketim azalması nedeniyle küresel pazarda bir önceki yıla göre %11 oranında talep düşüşü yaşanmıştır. 2020 yılında baktığımızda ise yaşanan Covid-19 salgını sebebiyle, dünya ekonomisinin 3% oranında daraldığı düşünülmekte ve küresel talepte bir önceki yıla kıyasla düşüş gerçekleşeceği öngörülmektedir. 2021 yılında da talepteki düşüşün devam etmesi beklenmektedir.



Şekil 1.9. Yıllara Göre Dünya Bor Ürünleri Tüketimi (bin ton) [17]

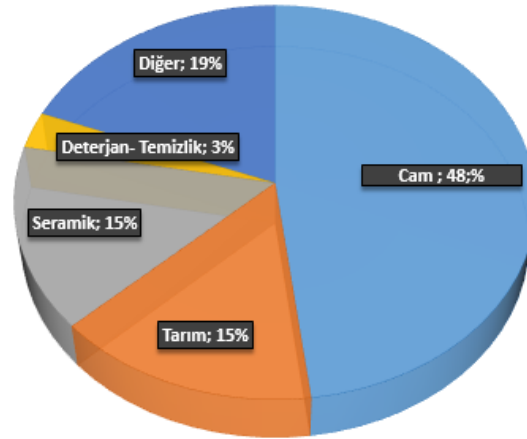
2007 yılında dünya toplam tüketiminde Asya %39,8, Batı ve Güney Avrupa %16,8 ve Kuzey Amerika'da %23,9'luk paya sahiptir. Genel olarak dünya bor tüketiminin, bor üreticisi olan ve bor teknolojisine sahip ülkelerce gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

Günümüzde ise, bölgesel bazda, Asya tüketim payını arttırmış ve %51 payla en fazla tüketime sahip bölge olmuştur. Asya kıtasındaki önemli tüketici ülkelerin başında ise bir bor üreticisi olan Çin gelmektedir. Çin dışında Japonya, Malezya ve Hindistan da önemli tüketici ülkelerdir ve bu ülkeler Türkiye için bor tüketim pazarında büyük öneme sahiptir. Çünkü Türkiye bor ihracatının %50'sini Çin, Japonya ve Malezya'ya gerçekleştirmektedir. Özellikle Çin'in yıllara göre ekonomik büyüme göstermesi bor madenine olan talebi arttırmış ve Türkiye'nin de bu bölgede pazar payını da oldukça arttırmıştır. Bugün Çin'deki bor talebinin %77'sini Türkiye karşılamaktadır. Asya'nın tüketimdeki payını ise %21'le Kuzey Amerika, %19'la Avrupa, %7'yle Güney Amerika, %1'er payla ise Afrika ve Ortadoğu takip etmektedir. Bu dağılım Şekil 1.10'da da verilmiştir.



Şekil 1.10. Bor Tüketiminin Bölgelere Göre Dağılımı (%) [17]

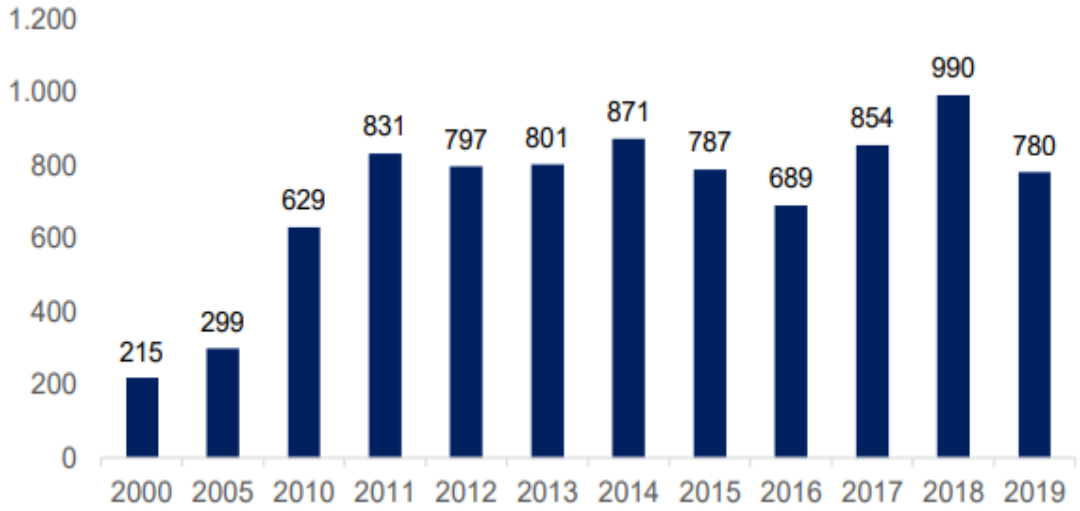
Borun başlıca tüketim alanı, cam endüstrisidir. Aşağıda Şekil 1.11.'de bor tüketimindeki başlıca sektörler ve tüketimdeki payları verilmiştir. Küresel pazarda bu sektörlerdeki olumlu/olumsuz gelişmeler bor tüketimini doğrudan etkilemektedir.



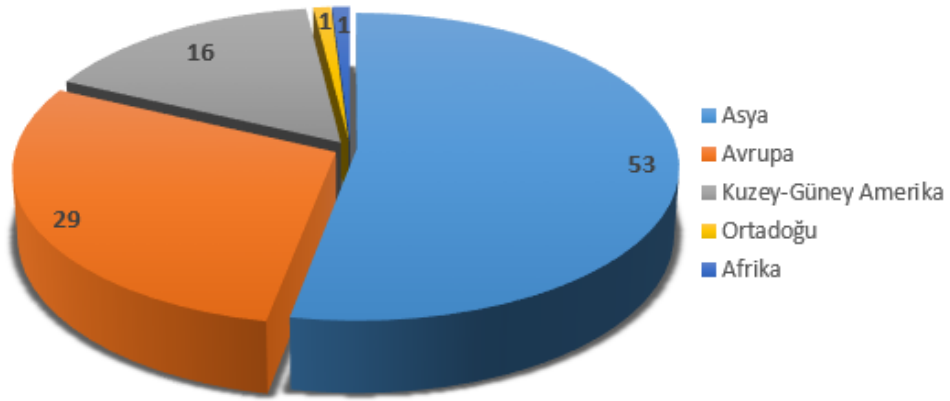
Şekil 1.11. Bor Tüketim Sektörlerinin Dağılımı (%) [17]

%19'luk pay ise içinde kimya, metalürji, çatı kaplama, tutkal, bor bileşikleri, böcek koruyucu, alçıpan, selülozik izolasyon, madeni yağ gibi kullanım alanlarını barındırmaktadır.

Türkiyenin, bor rezervleri rakipsizken ham bor ve bor ürünleri tüketiminin dünyadaki payı yaklaşık %2-3 gibi son derece düşüktür. Türkiye, rafine boru genel olarak 90% yurt dışına, kalanı ise yurtiçine satmaktadır. Yani Türkiye küresel bor pazarında en büyük ham bor ihracatçısıdır. 2019 yılında ise Türkiye'nin toplam satış gelirlerinin %95'i yurt dışı kaynaklıdır ve bu ihracatın %53'lük payı Asya bölgesine aittir. Şekil 1.12'de Eti Maden'in yıllara göre gerçekleştirdiği bor ürünleri ihracatı ve Şekil 1.13'te bu ihracatların gerçekleştirildiği ülkelerin dağılımı verilmiştir.



Şekil 1.12. Eti Maden Bor Ürünleri İhracatı (milyon \$) [17]



Şekil 1.13. Türkiye'nin 2019 Yılı İhracat Miktarının Bölgelere Göre Dağılımı [17]

Yurtiçi rafine bor tüketiminde ise, sodyum perborat en büyük paya sahiptir ve yaklaşık %95'i yurtiçine satılmaktadır. 2019 yılında yurtiçi bor ürünleri satışımız 101 bin ton'dur ve bu satışların sektörel bazda payları Şekil 1.14'te verilmiştir.

SEKTÖR	YURTIÇİ SATIŞ MİKTARI (TON)	PAY
TEMİZLİK	34.422	34%
CAM	28.347	28%
SERAMİK	21.260	21%
TARIM	4.050	4%
TUTKAL	3.037	3%
DİĞER	10.124	10%

Şekil 1.14. Eti Maden'in Yurtiçi Bor Ürünleri Satışları [17]

Günümüz şartlarında küresel pazarda deterjan-temizlik sektörüne yönelimin arttığı bir gerçektir. Ayrıca artan dünya nüfusuyla tarımda verim artışı gündeme gelmiştir. Önümüzdeki dönemde yurt içi bor tüketim miktarının daha çok deterjan-temizlik ve tarım-gübre sektöründeki tüketimlerle artacağı düşünülmektedir [17].

1.4 Borun Genel Olarak Kullanım Alanları

Günümüz yaşam standartlarının hızla yükselmesi ve teknolojinin hızla gelişmesiyle bor bileşiklerine duyulan talep artmış ve çeşitli kullanım alanları ortaya çıkmıştır. Buna bağlı olarak da farklı bor ürünleri gündeme gelmiştir. Bor kimyasalları; insanlar, hayvanlar ve çevre sağlığı açısından bir risk taşımamaları, bazı kullanım alanlarında alternatiflerinin bulunmayışı, bazı kullanım alanlarında ise alternatiflerine göre daha avantajlı olmaları nedenleri ile geniş bir kullanım alanına sahiptirler [17].

Sanayinin tuzu olarak da bilinen bor ürünleri, cam ve cam elyafı, seramik, tarım, deterjan ve ağartıcılar gibi başlıca endüstrilerinde yüksek talep görmektedir ve toplam bor tüketiminin %80'ini bu sektörler oluşturmaktadır. En büyük sektörel pay ise %48 oranla cam ve cam elyafı endüstrisinde. Başlıca kullanım alanlarından ayrıntılı olarak bahsedecek olursak;

1.4.1 Cam Ve Cam Elyafi Endüstri

Borosilikat Cam

Bor minerallerinin en çok tüketildiği sektör, cam sektörü ve bu sektörde en önemli cam tipi borosilikat camlarıdır. Düz camlarda ise bor kullanımı oldukça düşüktür. Borosilikat camlara farklı miktarda bor ürünleri katılanabileceği gibi istenilen özelliğe göre farklı bor ürünleri de (hem konsantre borlar hem de rafine bor ürünleri) kullanılabilir. Borosilikat camlarda, borik asit vazgeçilmeyen bir katkı maddesi olup, rafine sulu/susuz boraks, boraks pentahidrat, borik asit veya kolemanit/boraks da kullanılmaktadır. Bu boratlar ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında yapısındaki bor oksit, karışımın ergime sıcaklığını düşürmekte ve ısıl direnç sağlamakta, viskoziteyi düşürerek iplikleşme verimini artırmakta, kristallenme eğilimini azaltmakta, son ürünün kimyasal ve radyasyona karşı dayanımını arttırmaktadır. Ayrıca yüzey sertliğini arttırarak mekanik dayanımını, aşınma dayanımını da artırır.

Borlu camların kullanıldığı bazı uygulama alanlarına baktığımızda; güneş enerji sistemlerinde, arabaların far ve sinyal camlarında, laboratuvar malzemelerinde, özel fırın kaplarında, LCD ekranlar ve CRT camında (renkli tv katot tüpleri), mikrociplerde, yarı iletken elemanların üretiminde, fiber optik kablolarda, nükleer reaktörlerde ve tıbbi alanlarda kullanılmaktadır. Borosilikat cam pazarına %30,9 payla Asya-Pasifik bölgesi ve ve bu bölgede Çin ve Hindistan hâkimdir.

Cam Elyaf

Cam elyafı da bor ürünleri için büyük bir pazardır. Cam elyafı; tekstil tipi cam elyafı ve ızalasyon tipi cam elyafı olmak üzere 2 ana formda ve ve çeşitli tiplerde üretilen bir malzemedir. Her iki tip cam elyafında da camın erime noktasını düşürür ve optimal elyaflaşmayı sağlamak için ısı, viskozite ve yüzey gerilimini ayarlar. Böylece üretilen elyaf dayanıklı, bio-çözünürlüğe sahip, su ve kimyasal etkilere dirençli hale getirilir.

- **Tekstil tipi cam elyafı;** Tekstil tipi cam elyafı kullanımda yaklaşık 90% paya sahiptir ve E-cam en çok kullanılan tekstil tipi cam elyafıdır. Çoğunlukla boraks pentahidrat katkı maddesi olarak kullanılmakta olup bor oksitte yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sayede plastik, kauçuk, çimento ve diğer

malzemelerde yüksek mekanik performans sağlamakta ve elektriksel ve ısı direnci arttırılmaktadır.

- **İzolasyon tipi cam elyafı;** Cam yünü olarak da bilinir. Ergimiş cama, %7 borik asit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit probertit katılmaktadır. Çalışma sıcaklığını ve enerji tüketimini düşürmekte, dayanıklılığını ve son ürünün izolasyon değerini arttırmakta ve ihtiyaç duyulan cam elyaf miktarını azaltmaktadır.

Kullanıldığı alanlara baktığımızda; Temel olarak bina izolasyonlarında kullanılmakta ve liflerinin gözeneklerinde havayı hapsederek ısı kayıplarını önlemektedir. Otomobiller ve uçakların ağırlığını hafifleterek yakıt tüketimini azaltmakta ve araçların paslanmalarını geciktirmektedir. Ayrıca rüzgâr türbinlerinde ve spor malzemelerinde (kayaklar, tenis raketleri vb) de kullanılmaktadır.

Burada da Asya-Pasifik bölgesindeki Çin, Japonya ve Hindistan önemli tüketicilerdir. Ayrıca, %30 payla Kuzey Amerika bölgesinde ABD pazara hâkimdir. Otomotiv endüstrisinin büyümesi ve inşaat faaliyetlerinin artması cam elyaf talebini her geçen gün arttırmaktadır.

1.4.2 Seramik Endüstri

Seramik sektöründe kolemanit, üleksit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, borik asit ve susuz boraks seramik sırası ve emaye yapımında kullanılmaktadır. Örneğin emayeye genellikle sulu boraks katılırken seramiğe katılan kolemanit ise çizilme direncini arttırmaktadır. Genel olarak bileşiklerin yapılarındaki bor oksit, sırlarda ve fritlerde (sır ve emayenin ham maddelerinden biri) ergime sıcaklığını düşürmek ve böylece ergimenin erken safalarında cam oluşumunun önüne geçmek, sırrın ısısal genişleme kat sayısını düzenleyerek sır veya emayenin kapladığı malzeme ile iyi yapılmasını sağlamak, camın viskozitesini ve yüzey gerilimini azaltarak sır ve emayenin hızlı ve pürüzsüz bir şekilde oluşmasını sağlamak, kaplamanın mekanik dayanımını ve çizilme direncini arttırmak, seramik malzemenin kimyasallara ve suyun etkilerine karşı direncini arttırmak gibi özellikler sağlar. Ayrıca bor katkısı sırların

refrakter endeksini arttırılarak sır görünümünü de iyileştirir ve renklendirme işlemi için zemin hazırlar.

Mutfak aletleri, banyolar, su tankları, kimya sanayi teçhizatları ve silahlar emaye ile kaplanır ki böylece asitlere karşı direnç artar, paslanma önlenir ve güzel bir görünüm sağlanır. Seramik sırlar ise başta seramik karo kaplamada, sıhhi ürünlerde, süs ve sofrta gereçlerinde kullanılmaktadır. Yine Asya-Pasifik bölgesi seramik sektöründe de borun en büyük tüketim payına sahiptir. Bu bölgede öne çıkan ülkeler ise Çin, Hindistan, Japonya'dır.

1.4.3 Tarım Endüstri

Doğada bitkilerin büyümesi, gelişmesi, ürün vermesi tozlaşması ve tohum oluşturması için toprakta bulunması gereken bir elementte bordur. Artan dünya nüfusuna karşılık ekilebilir alanların sınırlı olması, tarımda verim artışını gündeme getirdiğinden, mikrobeseleyici uygulamaları giderek daha da önem kazanmakta ve bu kapsamda bor tüketimi de yaygınlaşmaktadır [21].

Tarım uygulamalarında kullanılan bor rafine formunda olup; boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, sodyum pentaborat, disodyum oktaborat tetrahidrat ve borik asittir. Bor ürünlerinin direk mahsulün üzerine püskürtülmesiyle veya gübreye karıştırılmasıyla uygulamak mümkündür. Mikrobeseleyici olarak kullanıldığında diğer besleyicilerin emilimini kolaylaştırmakta, bitkinin haşerilere ve hastalıklara direncini arttırmakta, ürün kalitesi ve verimini yükseltmektedir. Uygulanan bor miktarı kritiktir çünkü gerekenden fazlası bitkiye zarar verebilir.

Bor katkısı, bitki örtüsünün gelişmesini arttırmak için kullanıldığı gibi önlemek amacıyla da kullanılabilir. Bor; sodyum klorat, bromosol ve diğer toksik kimyasallarla karıştırıldığında yabancı otların temizlenmesi, toprağın sterilleştirilmesi ve böcek/haşere kontrolü için kullanılır Tarım uygulamalarında bor katkısı Avrupa, Orta Doğu ve Afrika, Asya-Pasifik ve Kuzey Amerika'da gerçekleşmektedir.

1.4.4 Deterjan Ve Temizlik Endüstri

Bor, aktif bir oksijen kaynağı olduğundan güçlü bir beyazlatıcıdır. Ayrıca pH'ı dengelediği ve suyu yumuşattığı için, lekeleri çözüp yağları parçaladığı için, kumaşı

yıpratmadığı ve renklerini soldurmadığı için, çamaşırın yıkanma süresini düşürdüğü ve böylece su tüketimini azalttığı için, makinalardaki çeliğin aşındırmadığı için ve düşük sıcaklıkta bile etkin sonuç verdiği için deterjan ve temizlik malzemelerinde bor katkısı kullanılmaktadır. Hatta çamaşır yıkamada 55°C üstünde sıcak su kullanımında klorlu temizleyicilerin yerini alabileceği düşünülmektedir. Çoğunlukla bor katkısı olarak sodyum perborat kullanılmakta olup boraks dekahidrat da mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca deterjanlarda olduğu gibi dezenfekte edicilerde, antiseptiklerde, lens solüsyonlarında, diş macunlarında, şampuanlarda, kolonya ve parfümlerde de kullanılabilir.

Küresel perborat tüketim pazarına Batı Avrupa hâkimdir. Fakat günümüzde yaşanan Covid-19 salgını tüm dünyaya temizlik sektörünün ne kadar önemli olduğunu göstermiştir. Önümüzdeki yıllarda deterjan ve temizlik sektörünün bor tüketimindeki sektörel payının artacağı öngörülmektedir. Ayrıca bor, savunma endüstri, nükleer endüstri, havacılık ve uzay endüstrisi, enerji sektörü, kimya ve tıp sektörü, makina ve metalurji sanayi gibi daha birçok kullanım alanına sahiptir. Aşağıda diğer kullanım alanları Çizelge 1.7’de verilmiştir.

Çizelge 1.7. Borun Diğer Kullanım Alanları [21]

SEKTÖR	SEKTÖRDEKİ KULLANIM ALANI
Savunma Endüstrisi	Zırhlı plakalar, silah namluları ve fişekler
Bilgisayar ve Elektronik Endüstrisi	Mikrodalga tüpleri, sensörler, süper iletkenler, yarı iletkenler, mikro çipler, LCD ekranları, CD sürücüler, cep telefonları, modemler, akım levhaları, fiber optik kablolar, vakum tüpler, elektrik kondansatörleri, kapasitörler.
Enerji Endüstrisi	Gaz türbinleri, yüksek ısı transistörleri, ısı enerjisi depolayıcılar, bataryalar ve piller, hidrojen depolayıcılar, güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak, PV ve CSP güneş enerjisi panelleri ve hücre yakıtları.
Kimya Endüstrisi	Redüksiyon prosesleri, elektrolitik işlemler, flotasyon reaktifleri, banyo çözümleri, katalistler, atık temizleme amaçlı olarak, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyaları, yapıştırıcılar, soğutucu kimyasallar, korozyon önleyiciler, pasta ve cilalar, kireçlenme önleyicileri, parlatıcılar.
Makina, Malzeme ve Metalurji Endüstrisi	Yüksek sıcaklık refrakterleri, paslanmaz ve alaşımlı çelik, sürtünmeye-aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, kaynak elektrotları, metalurjik flaks, briket malzemeleri, döküm malzemelerinde katkı maddesi olarak, kesiciler, kompozit malzemeler, zımpara ve aşındırıcılar, manyetik cihazlar, kompozit malzemeler, katı yağlayıcılar, sızdırmazlık contaları, motorlar ve yüksek performanslı motor yağları.
Otomobil Endüstrisi	Titreşim söndürücü malzemeler, hava yastığı şişirme mekanizmaları, bor hidrür yakıtları (boranlar), hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksamalarda, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizler.
Uzay ve Havacılık Endüstrisi	Sürtünmeye, aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, zeplinler, balonlar, radar dalgası soğurucular.
Nükleer Endüstri	Nükleer atık depolama, reaktör aksamları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer atık depolayıcı olarak ve nükleer teknolojide emniyet malzemelerinde.
Tıp Endüstrisi	Yapay organlar, antibiyotikler (boromicyn), osteopoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, kemik gelişiminde, menopoz tedavisinde, BNTC terapi yöntemiyle beyin kanserlerinin tedavisinde tümör öldürücülerde, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında.
Tekstil Endüstrisi	Isıya dayanıklı kumaşlar, yanmayı geciktirici ve önleyici selülozik malzemeler, tekstil boyaları, deri renklendiricileri, dericilikte kireç çöktürücü, suni ipek parlatma malzemeleri.

1.5 Bor Mineralleri Ve Ticari Bor Ürünleri

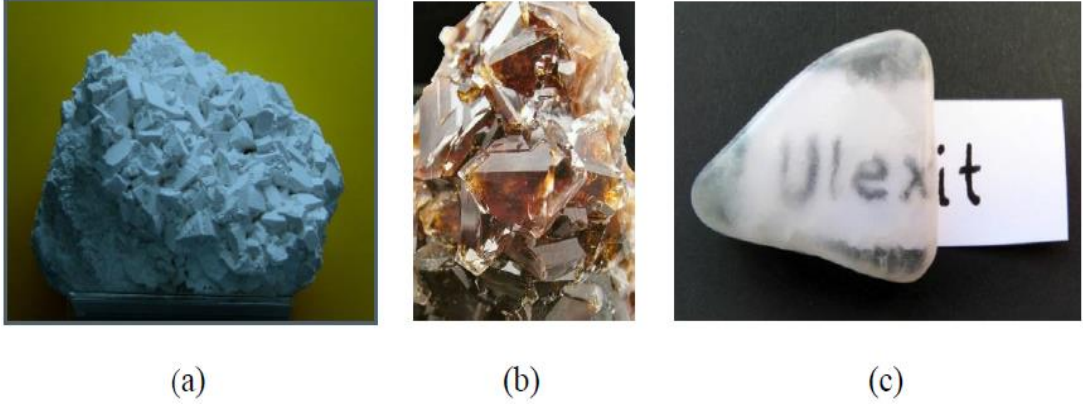
Bir borat anyonu, hidrojenle veya metalik bir katyon ile birleşerek bor minerallerini oluşturur ve mineraller birleştikleri metal katyonunun adıyla bilinirler. Ca- Borat, Na-Borat gibi. Bu bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içermektedir ve bileşiklerin içindeki B_2O_3 oranına “tenör” adı verilmektedir[13]. Bor madenlerinin değeri, içindeki bu B_2O_3 oranı ile ölçülmekte ve tenörü yüksek olan mineraller daha değerli kabul edilmektedir. Bu sebeple bor minerallerinin uluslararası ticareti, B_2O_3 içerikleri göz önüne alınarak gerçekleştirilir. Tabiatta 200’den fazla bor

minerali bulunmaktadır ve bunlar arasında Tinkal (Boraks), Kolemanit, Üleksit, Kernit, Probertit, Pandermit ve Hidroborasit ticari açıdan öneme sahip ve en yaygın olanlarıdır. Çizelge 1.8.'de bu ticari bor mineralleri ve onların kimyasal formülleri, içerdikleri B₂O₃ yüzdeleri ve çıkarıldığı yerler verilmiştir.

Çizelge 1.8. Bor Mineralleri, B₂O₃ Yüzdeleri ve Bulunduğu Bölgeler [22]

Tipi	Mineral adı	Bileşimi	%B ₂ O ₃	Buldukları bölgeler
Hidrojen boratlar	Sassolit	H ₃ BO ₃	56,3	Doğal borik asittir ve ilk kez İtalya'da üretilmiştir.
Sodyum boratlar	Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ •10H ₂ O	36,5	Kırka, ABD, Arjantin, Bolivya, Hindistan
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ •5H ₂ O	48,8	Genellikle aksesuar olarak kullanılmaktadır.
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ •4H ₂ O	51,0	Kernit yatakları Arjantin'in Tincalayu ve Blanca bölgelerinde bulunmaktadır. Ayrıca Türkiye, ABD ve Çin'de de vardır.
Sodyum-kalsiyum boratlar	Üleksit	NaCaB ₃ O ₆ •8H ₂ O	43,0	Üleksit yatakları, Şili, ABD, Peru, Sırbistan, Bolivya, Çin ve Türkiye'de bulunmaktadır.
	Probertit	NaCaB ₃ O ₆ •5H ₂ O	49,6	ABD'de Death Valley bor yataklarında bulunmaktadır.
	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ •5H ₂ O	50,8	En büyük rezerv Türkiye'dedir.
Kalsiyum boratlar	Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ •7H ₂ O	49,8	Peru, Bigadiç ve Kırka bor yataklarında bulunmaktadır. (İsmi Bandırma'dan almıştır.)
	Nobleit	CaB ₆ O ₁₀ •4H ₂ O	62,0	ABD'de Death Valley bor yataklarında bulunmaktadır.
	İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ •13H ₂ O	37,6	
	Meyerhofferit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ •7H ₂ O	46,7	
	Datolit	CaBSiO ₄ OH	24,9	Datolit yatakları esas olarak Rusya'nın Doğu bölgelerinde ve Kazakistan'da bulunmaktadır.
Kalsiyum borosilikatlar	Danburit	CaB ₂ Si ₂ O ₈	28,3	Danbury, Connecticut, ABD
	Havlit	Ca ₄ Si ₂ B ₁₀ O ₂₃ •5H ₂ O	44,5	Bigadiç, Susurluk
	Hidroborasit	CaMgB ₂ O ₁₁ •6H ₂ O	50,5	Arjantin'de kolemanit ile birlikte hidroborasit oluşumu da bulunmakta ve ağırlıklı olarak seramik sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca Kazakistan ve Türkiye'de vardır.
	İnderborit	CaMgB ₂ O ₁₁ •11H ₂ O	41,5	İnder Gölü, Kazakistan
	Aşarit	MgBO ₂ OH	41,4	Bu mineral oluşumu ağırlıklı olarak Kazakistan ve Çin'de bulunmaktadır.
Magnezyum boratlar	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. Kolemanit, üleksit bazen tünelit ve veaçit-a ile birlikte rastlanır.
	Kumakovit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ •15H ₂ O	37,3	İnder Gölü, Kazakistan
	İnderit	MgB ₃ O ₃ (OH) ₅ •5(H ₂ O)	37,3	İnder Gölü, Kazakistan
	Suanit	Mg ₂ B ₂ O ₅	46,3	Suan, Kuzey Kore
	Kotoit	Mg ₂ B ₂ O ₅	36,5	Bundjiro Koto (1856-1935)
	Pinnoit	MgB ₂ O ₄ •3H ₂ O	42,5	Almanya ve Death Valley, Kaliforniya
	Kahnit	CaAsBO ₆ •2H ₂ O	11,7	Emet, Kütahya
	Vonsenit	(Fe,Mg) ₂ FeBO ₅	10,3	Magnus Vonsen (1879-1954), Riverside, Kaliforniya
	Ludvigit	(Fe,Mg) ₄ Fe ₂ B ₂ O ₇	17,8	Ernst Ludwig (1842-1915)
	Tünelit	SrB ₆ O ₁₀ •4H ₂ O	52,9	George Tunnel (1900-1996)
Diğer boratlar	Bakerit	Ca ₄ B ₄ (BO ₄)(SiO ₄) ₃ (OH) ₃ •(H ₂ O)	27,9	Death Valley, Kaliforniya
	Searlesit	NaBSi ₂ O ₅ (OH) ₂	17,0	Searles Gölü, Kaliforniya
	Teepleit	Na ₂ B(OH) ₄ Cl	21,7	John Edgar Teeple (1874-1931), Searles Gölü, Kaliforniya

Türkiye'de ise ticari öneme sahip mineraller yapılarında bulunan sodyum, magnezyum ve kalsiyum elementlerine göre sınıflandırılır. Kalsiyum kökenli olanlar kolemanit, sodyum kökenli olanlar tinkal, kalsiyum- sodyum kökenli olanları ise üleksit olarak adlandırılmaktadır [18].



Şekil 1.15. Ülkemizdeki bor mineralleri: (a) Tinkal, (b) Kolemanit, (c) Üleksit [3]

Çizelge 1.15’de görüldüğü üzere ülkemizde bulunan bor mineralleri yüksek tenörlü olup ekonomik olarak değerlidir. Ticari öneme sahip bor minerallerini daha ayrıntılı inceleyecek olursak;

1.5.1. Bor Mineralleri Ve Özellikleri

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

Görünümü renksiz ve saydamdır fakat bünyesindeki diğer bileşenlere göre pembe veya sarımsı gri bir renk alabilir. Özgül ağırlığı $1,7 \text{ gr/cm}^3$ ve sertliği 2-2,5 Mohs’dir. B_2O_3 içeriği %36,6’dır. Kolay bozunan bir yapıya sahiptir ve suda yavaş, asitte ise hızla çözünmektedir. Su ile ayrışma ve bağ oluşturmaya yatkındır ve bu sayede yüksek verimliliğe sahip ve endüstride kullanışlı bir türevi olan tinkalkonite kolaylıkla dönüşebilir. Ülkemizde en çok Kırka’da ve dünya ülkelerinde ise ABD’de çıkarılmaktadır [23].



Şekil 1.16. Boraks (Tinkal) Kristalleri [23]

Kernit (Razorit): Na₂B₄O₇.4H₂O

Görünümü renksiz, saydamdır. Doğada uzunlamasına iğneleri andıran kristal kümeler halinde bulunur. B₂O₃ içeriği %51, özgül ağırlığı 1,5 gr/cm³ ve sertliği 3 Mohs'tur. Soğuk suda çözünürlüğü azdır. Türkiye'de Kırka bölgesinde, dünyada ülkelerinde Arjantin ve ABD'de bulunur[23].



Şekil 1.17. Kernit (Razorit) Minerali [23]

Üleksit: NaCaB₅O₉.8H₂O

Doğada karnabahar şeklinde, lifsi yapıda bulunur. Yüzeğe yakın yerlerde bulunur bu nedenle çıkarılma maliyeti derinlerdeki minerallere göre düşüktür. Saf olanı, beyaz renklidir ve ipek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, probertit ve hidroboraksit ile birlikte sert ve yoğun bir tabaka öbeği halinde çıkartılır. B₂O₃ içeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet bölgelerinde, dünya ülkelerinde ise Arjantin'de bulunmaktadır.



Şekil 1.18. Üleksit Minerali [23]

Probertit: $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

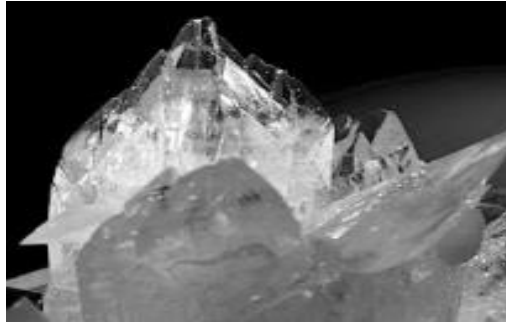
Görünümü kirlili beyaz ve açık sarımsı renklindedir. Ayrıca lifsi yapıda ve şekilli kristaller olarak bulunur. B_2O_3 içeriği %49,6'dır. Ülkemizde Kestelek ve Emet bölgelerinde, dünya ülkelerinde ise ABD'de çıkarılmaktadır.



Şekil 1.19. Probertit minerali [23]

Kolemanit: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Monoklinik sistemde kristallenir [24]. Özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$, sertliği 4-4,5 Mohs ve B_2O_3 içeriği %50,8'dir. Suda yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Oluşumunda termal kaynaklar etkili olmuştur ve en yaygın bor mineralidir. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek'de, dünyada ülkelerinde ise ABD, Şili ve Arjantin'de bulunmaktadır.



Şekil 1.20. Kolemanit [23]

Pandermit (Priseit): $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Görünümü beyaz renkli, tek parçadır ve kireçtaşına benzer. B_2O_3 içeriği %49,8'dir. Çoğunlukla kil ve Jips'le birlikte çıkarılır. Dünyada yalnızca Türkiye'de Sultançayır ve Bigadiç bölgelerinde çıkarılmaktadır.



Şekil 1.21. Pandemit minerali [23]

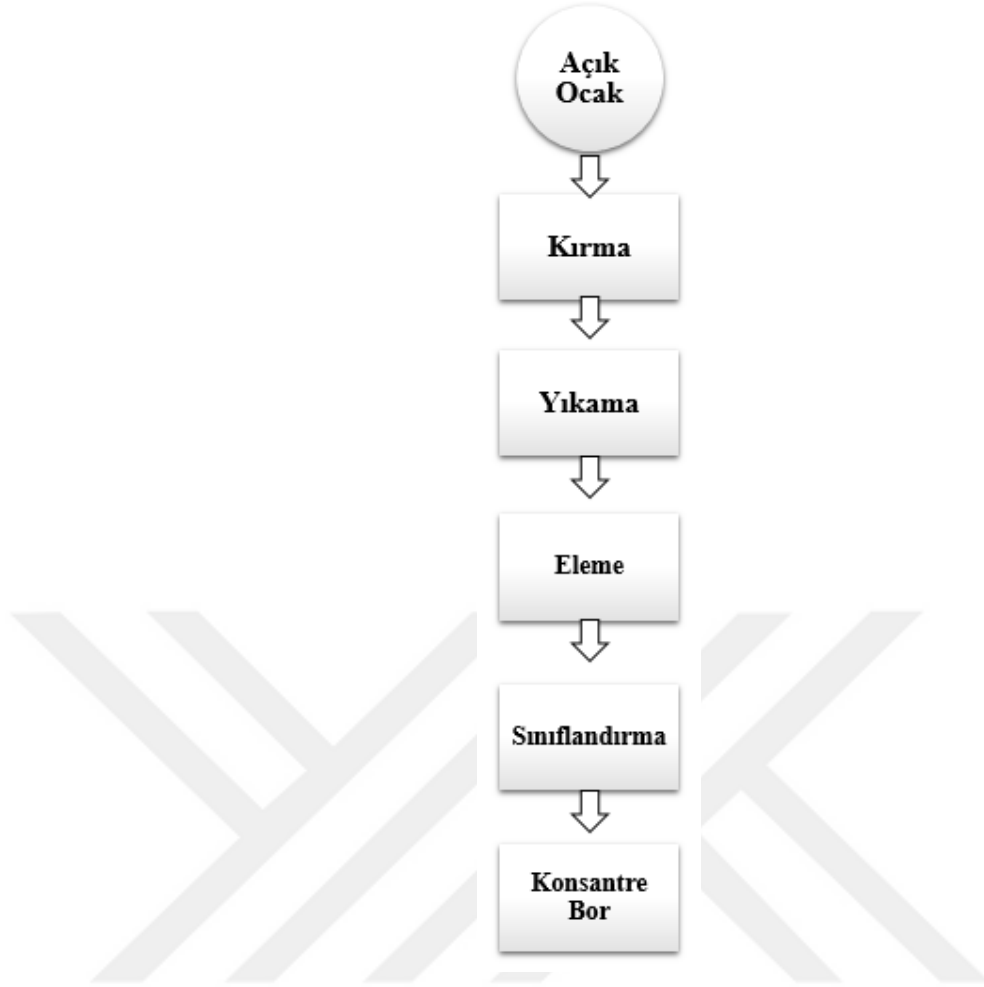
Hidroborasit: $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2$

Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur [24]. B_2O_3 içeriği %50,5'tir. Görünümü beyaz renkli, bazen bünyesindeki arsenik içeriğine bağlı olarak sarı ve kırmızı renklere olabilir ve lifsi bir yapıdadır. Kolemanit, üleksit ve probertit ile beraber bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Kestelek, Doğanlar ve İğdeköy'de çıkarılmaktadır.



Şekil 1.22. Hidroborasit Minerali [23]

Çıkarılan bor minerallerinin hemen hemen tamamı eleme, öğütme gibi fiziksel zenginleştirme işlemlerinden geçirilir ve B_2O_3 konsantrasyonu artırılır. Böylece konsantre bor adı verilen ürünler elde edilir. Bu ürünlere ham bor ürünleri de denilmektedir. Bu ürünlerin en önemlileri kolemanit, tinkal ve üleksittir. Konsantre bor ürünlerinin üretimi oldukça basittir ve Şekil 1.23.'de verilmiştir.



Şekil 1.23. Konsantre Bor Ürünlerinin Basit Üretim Şeması [21]

Çıkarılan cevherin kırılma ve yıkama aşamasından sonra öğütülerek ya da kalsine edilerek zenginleştirilmesi de söz konusudur. Dünyada üretilen bor minerallerinin yaklaşık %10 gibi az bir kısmı fiziksel işlemlerden sonra doğrudan mineral olarak kullanılmaktadır.

1.5.2 Rafine Bor Ürünleri

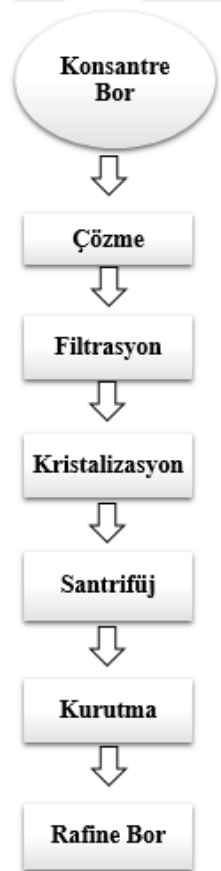
Elde edilen bor ürünleri konsantre halde satılabilecekleri gibi, çözme, reaksiyon, filtrasyon, kristalizasyon ve kurutma gibi kimyasal proseslere tabi tutularak rafine edilerek ve böylece çeşitli rafine bor ürünlerine dönüştürülerek de satılabilirler. Başlıca rafine bor ürünleri: Öğütülmüş Kolemanit, Boraks Pentahidrat, Boraks Dekahidrat, Borik Asit, Susuz Boraks, Bor oksit, Sodyum Perborat'tır. Rafine bor ürünleri borun en çok tüketilen türevleridir. Bu rafine ürünler büyük miktarlarda üretilen ve tüketilen, uluslararası pazarda söz sahibi olan ürünlerdir.

Çizelge 1.9. Ticari Rafine Bor Ürünleri [21]

Ürün Adı	Formülü	B ₂ O ₃ (%)
Boraks Pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47.8
Boraks Dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5
Susuz Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69.3
Borik Asit	H ₃ BO ₃	56.5
Susuz Borik Asit (Bor Oksit)	B ₂ O ₃	100.0
Sodyum Perborat	NaBO ₃ .4H ₂ O	22.0
Sodyum Metaborat	Na ₂ B ₂ O ₄ .4H ₂ O	64.2

Bahsedilen bu bileşikler ticari ürünlerdir ancak bu rafine ürünler doğrudan doğruya son ürün olarak değil de küresel endüstride seramikten izolasyon malzemelerine, boya ve kozmetikten ilaçlara kadar birçok ürün elde edilmesinde kullanılırlar.

Rafine Bor Ürünleri Üretim Yöntemleri [22]



Şekil 1.25. Rafine Bor Genel Üretim Şeması [21]

- **Boraks Dekahidrat Üretimi;** Tinkal konsantresi 95°C de suyla çözülür ve flokülün ilavesiyle çözünmeyenler çöktürülür. Berrak sıvı soğuk su ile soğutulduktan sonra kristalizatörlere gönderilerek kristallendirilir. Kristaller santrifüjlerde ayrılır ve elde edilen kristaller kurutucularda kurutulur.
- **Boraks Pentahidrat Üretimi:** Boraks dekahidrat 50°C’de ısıtıldığında boraks pentahidrat’ı vermektedir.
- **Susuz Boraks Üretimi:** Boraks pentahidrat ısıtılarak sıcaklık 160–170°C’ye geldiğinde boraks dihidrata, sıcaklık 290–299°C’ye geldiğinde boraks mono hidrata ve 400–450°C’de susuz boraksa dönüşür.



- **Sodyum Perborat Üretimi;** Boraks dekahidrat %50’lik sodyum hidroksit çözeltisi ile karıştırılır ve çözelti içindeki çözünmeyen parçaların ayrılması için filtrelendirir. Süzülen çözelti atmosferik soğutucularda soğutulduktan sonra kristalizatöre gönderilerek %50’lik hidrojen peroksit ilavesiyle kristallendirilir. Son olarak elde edilen kristaller santrifüjle ayrılır ve çıkan ürün akışkan yataklı kurutucuda kurutulur.

Rafine Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

Rafine bor ürünlerinin cam ve cam elyafı, seramik, sabun ve deterjan gibi genel kullanım alanları Çizelge 1.10’da ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 1.10. Rafine Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları [26]

Boraks Dekahidrat/ Boraks Pentahidrat <ul style="list-style-type: none">❖ Çamaşır tozu❖ Sabun, temizlik maddeleri❖ Patlayıcı maddeler❖ Flotasyon reaktifleri❖ Elektrotlar, elektrolitler ve elektrik ızalasyonu❖ Deri sanayi❖ Çimento❖ Tarım ilaçları, gübre❖ Yangın söndürücüler❖ İlaç ve kozmetikler❖ Antifirizlerde korozyon önleyici❖ Böcek ve mantar zehirleri	Sodyum Perborat <ul style="list-style-type: none">❖ Çamaşır tozu ve deterjan katkı maddesi❖ Tekstil ve tekstil boyları❖ Dezenfekte maddesi❖ Gargara suyu Sodyum Metaborat <ul style="list-style-type: none">❖ Yapıştırıcılar❖ Çamaşır tozu ve deterjanlar❖ Tarım ilaçları❖ Fotoğrafçılık❖ Tekstil sanayi Borik Asit/ Bor Oksit <ul style="list-style-type: none">❖ Porselen boyları,❖ Cam hamuru ve vernikler❖ Tekstil cam elyafı,❖ İzalasyon cam yünü ve Borasilikatlı (sert) camlar❖ Sülfürtrioksit dengeleyici madde❖ Mikrop öldürücü antiseptikler❖ Kaynak ve lehim eritgenleri❖ Fotoğrafçılık❖ Kozmetik sanayi❖ Refrakter ve biriket malzeme
Susuz Boraks <ul style="list-style-type: none">❖ Borasilikatlı (sert) camlar❖ İzalasyon cam yünleri❖ Porselen boyları❖ Cam hamuru, cila ve vernikler❖ Metalurjik eritgen❖ Kaynak lehim ve lehimcilik❖ Sodyum perborat❖ Gübre	

1.5.3 Ticari Açıdan Önemli Bor Uç Ürünleri (Bor Kimyasalları)

Uç ürünler, ham ve rafine ürünlerden üretilirler. İleri teknoloji gerektiren yöntemler ile üretilirler ve bu uç ürünlerin en önemli özelliğidir. Ham ve rafine bor ürünlerine göre ürün çeşitliliği daha fazla olsa da üretim ve tüketim miktarları rafine ürünlere göre çok azdır. Büyük bir bölümü endüstride hammadde olarak kullanılır.

Ticari açıdan en önemli uç ürünlere baktığımızda bunlar;

- Elementel Bor
- Bor Karbür
- Bor Nitrür
- Bor Hidrür
- Bor Halojenürler
- Metal Borürler'dir.

1.5.3.1 Elementel Bor

Elementel bor özellikleri, bor elementinin özellikleri kısmında anlatılmıştır. Sahip olduğu yüksek sertlik, yüksek mukavemet, yarı iletken özellik, yüksek kimyasal direnç, yüksek ergime sıcaklığı ve mükemmel nükleer özellikleri sayesinde birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır. Oluşan ürünün yapısı, üretim yöntemine değil reaksiyon sıcaklığına ve reaksiyon süresine bağlıdır. Eğer reaksiyon 900°C de ve kısa süreli gerçekleşirse amorf bor elde edilir. Reaksiyon 1400°C üzerinde ve uzun süreli gerçekleşirse elde edilen bor yapısının β-rombohedral veya tetragonal olduğu görülmektedir.

Elementel Bor Üretim Yöntemleri

Bor Bileşiklerinin Metalotermik Redüksiyonu ile Elementel Bor Üretimi

Elementer bor üretimindeki en yaygın üretim yöntemi metalotermik redüksiyon ile üretimdir. Bu yöntemde; 300-2000°C gibi yüksek sıcaklık ortamında bor içeren bileşiklerin (B_2O_3 , H_3BO_3 , HBO_2 , $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7$ vb.) elektropozitif metaller (Be , Mg , Ca , Ti , Al , Fe , Zn , K , Na , Li vb) ile indirgenme reaksiyonları sonucunda elementel bor elde edilebilmektedir. Bazı prosesler basınç altında da gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemde saflık oranı çoğunlukla %95'in altındadır ve yüksek empürite içeren elementel bor oluşur. Ayrıca kristal yapıda elde edilememektedir.

Sonraki adımda ürün empüritelerden sıcak asit liçi yapılarak arındırılır. Liç işlemini asit çeşidi, liç süresi, liç sıcaklığı, liç konsantrasyonu ve katı-sıvı oranı etkilemektedir. Ürünü arındırmak için kullanılan bir diğer yöntem de, 650-900°C sıcaklıkları arasında klor gazının üründen geçirilmesiyle metal empüritelerin, metal klorür olarak uzaklaştırılmasıdır. Böylece yüksek safiyetle elementer bor üretilebilmektedir.

- Bu yöntemde en çok tercih edilen indirgeyici ajan magnezyum olmuştur. Endüstride uygulanan en yaygın üretim yöntemi bor trioksitin elementel magnezyum ile reaksiyonudur. Oluşan MgO bor tozlarından 800°C'de HCl liçi uygulanarak uzaklaştırılır ve amorf yapıdaki bor %95 saflıkta elde edilir.



- Ayrıca potasyum da indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır.



- 500°C sıcaklıkta yüksek basınç altında KBF_4 'ün Na ile indirgenmesiyle de bor üretimi gerçekleştirmiştir. Ardından oda sıcaklığına soğutulur ve 100°C'de HF-HCl gibi asitlerle liç işlemi uygulanır ve empüriteler giderilir. Böylece, %90-98 saflıkta elemental bor elde edilir.



Bu proses ile üretilen bor tozlarının yüksek safiyet gerektiren alanlarda kullanımı mümkün değildir. Ayrıca bu bor tozları sadece amorf yapıda üretilebildiği için kullanım alanı oldukça sınırlıdır ve çeşitli bor uç ürünlerinin (metal borür, bor nitrür, bor karbür vb.) eldesinde hammadde olarak kullanılmaktadır.

Eritilmiş Bor Tuzlarının Elektrolizi İle Elemental Bor Üretimi

Bu yöntemde borat veya floroborat tuzları, alkali metal klorür/florür varlığında 300-1000°C arasında ergitilir ve ergimiş tuz banyosu oluşturulur. Elektroliz sisteminde metal veya karbon elektrodlar kullanılmaktadır. Gerçekleşen elektroliz işlemi sonunda, metal ya da karbon katot malzemesi üstünde elemental bor toplanır. Son olarak asit liçi işlemi uygulanır ve katot-toz ayrımı gerçekleştirilir. Elde edilen elemental bor genelde amorf yapıdadır ve saflığı üretim şartlarına bağlıdır.

- Başlangıç tuzu olarak B_2O_3 kullanıldığında katot reaksiyonu;



- Bu konudaki bir çalışma KBF_4 , KF ve KCl tuzlarının 650-1000°C arasında grafit potada ergitilmesi ve saf demir katot üzerinde amorf yapıda bor tozlarının toplanmasıdır. Borun saflığı %98'i bulmaktadır.
- Diğer bir çalışmada, ayrı deneylerde tuz banyosunun içinden BCl_3 ve BF_3 gazları geçirilmiş ve katot üzerinde %99 saflıkta elemental bor tozları biriktirilmiştir.
- B_2O_3 , KF ve KCl tuzlarının belli oranları grafit pota içinde ergitilmiş ve elektroliz sonunda katotta %90-97,5 saflıkta amorf bor elde edilmiştir.
- Son dönemde yapılan bir çalışmada indüksiyon bobinde 1000°C ye ısıtılan grafit potada boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ergitilmiş ve elektroliz edilmiştir. İşlem sonucunda demir

katotta %98-99 saflıkta amorf ve kristal yapıda elementel bor tozları toplanmıştır [27].

Genel olarak, bu yöntem ile üretilen bor tozlarının saflığı %99 olup, bu yolla amorf ve α -rombohedral yapıda bor tozlarını üretmek mümkün olabilmektedir.

Mekanokimyasal Sentezleme ile Elementel Bor Üretimi

Bu yöntemde bor içeren bileşik redükleyici ajan yardımıyla bir öğütücü ya da değirmende bilyalar varlığında mekanik bir parçalanmanmaya uğrar. Böylece tane veya mikro boyutuna getirilir. Öğütme sırasında kimyasal ya da indirgeme reaksiyonları gerçekleştirilebilir ve yeni bir ürün elde edilebilir. Elde edilen bor tozları yüksek oranda empürite içerir ve bu empüriteler asit liçi ile üründen uzaklaştırılır. Elde edilen bor tozunun yapısının değirmen tipine, ortam atmosferine, öğütme hızına, öğütme süresine, bilya/toz ağırlık oranına ve proses kontrol ajanına bağlıdır. Bu yöntemde uygun bor kaynakları borhidrürler ve bor trihalojenürlerdir. Diboranın, 650-800°C sıcaklıkta parçalanması bu yönteme örnektir.



Diboranın ayrışmasıyla şimdiye kadar ki en saf (%99,9999) elemental bor üretilmiştir. Diğer çalışmalarda, B_2O_3 , H_3BO_3 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bileşiklerinin Mg, Al ve Ca ajanları ile bilyalı değirmende mekanokimyasal yöntemle indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Redükleyici ajan olarak Mg kullanıldığında HCl ile, Al kullanıldığında NaOH veya KOH ile, Ca kullanıldığında HCl veya H_2SO_4 ile liç işlemi uygulanmış ve bor tozu saflaştırılmıştır. Farklı deneylerle %90-95 saflıkta elementel bor üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu zamana kadarki çalışmalarda bor tozları en fazla %95 saflıkta elde edilebilmiştir. Proses parametrelerinde yapılacak iyileştirmeler ile ilerleyen dönemlerde bu yüzdenin değiştirilebilmesi mümkündür.

Gaz Fazdan Redüksiyon ile Elementel Bor Üretimi

Bor içeren gaz bileşikleri, indirgen bir gaz ile karıştırılarak elektriksel olarak ısıtılmış alt yüzeye gönderilir. Bu yöntem, yöntemin bor içerikli gazın kızgın yüzeye temas ettiği redükleyici gaz yardımıyla termal olarak ayrışması prensibine dayanmaktadır ve ileri teknoloji uygulaması olarak kabul edilir. Gaz karışımlarının alt yüzeydeki

reaksiyon sonucu, bu yüzeyde reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak amorf ya da kristal yapıda elemental bor doplanması gerçekleşir. Üretim ortamı olarak (alt yüzey) elektrik arkı, tüpler ve filamanlar kullanılmaktadır ve aralarında endüstriyel üretim için en uygunu filaman ortamıdır. Bor tozlarının saflığını sadece reaktant gazlarının saflığı etkiler. Bu nedenle yüksek saflıkta elementer bor üretebilmek için gaz fazındaki bor bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta indirgenmesi gerekir.

Redükleyici olarak hidrojen gazı kullanıldığında uygun şartlar altında yüksek miktarda kristalize bor üretimini sağlamaktadır. Hidrojen ile elementel bor üretilebilmesi için, bor kaynak maddesi olarak bor trihalojenürlerin kullanılması gerekmektedir. Serberst enerji hesaplamalarına bakıldığında bor triflorürün hidrojen ile indirgenebilmek için, aşırı derecede yüksek sıcaklık gerekmektedir bu sebeple bor tribomür ve bortriklorür proses için en uygun olanlarıdır. Genel olarak bu yöntemde BCl_3 gazının redükleyici hidrojen gazı ile alt tabaka filamanı olarak kullanılan volfram tel üzerine gönderilmesi ile alt yüzeyde bor tozları doplanır ve bu yöntem kimyasal buhar biriktirme(CVD) denir. Bor triklorür ve redükleyici olarak hidrojen gazının kullanıldığı reaksiyon denklemi;



Bu yöntemle, genellikle kristalin bor fiberleri üretilse de istenirse amorf bor üretimi de mümkündür. Ayrıca diğer yöntemlerden daha yüksek saflıkta (%99,995) bor tozlarının üretimi gerçekleştirilebilir ve en kararlı bor yapısı olan β -rombohedral borun üretimi sadece bu yöntem ile mümkündür. En büyük sorun ise bor tozlarının alt yüzeyden ayrılması metotlarının saptanmasıdır. Üretilen elemental bor, yakıtlarda kompozit katkı malzemesi, yarı iletkenlerde dopant malzemesi ve nükleer uygulamalarda nötron absorbanı gibi yüksek saflık gerektiren alanlarda kullanıma uygundur [27].

Elementel Bor'un Genel Kullanım Alanları

Elementel Borun Başlıca Kullanım Alanları;

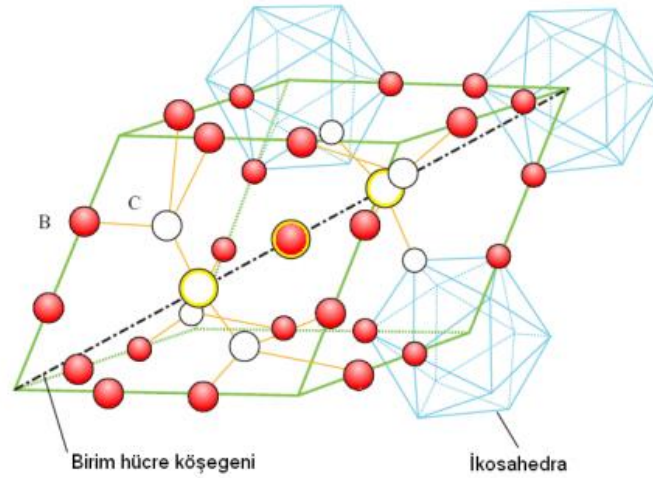
- Otomobil hava yastıklarında ateşleyici olarak
- Metalleri sertleştirici kompozit katkı malzemesi olarak

- Piroteknik karışımlarda (roket yakıtı, fişekler gibi) katı malzemesi olarak
- Nükleer uygulamalarda nötron absorbanı olarak
- Bazı bor uç ürünlerinin (ferrobor gibi metal borürlerin) üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır.

1.5.3.2 Bor Karbür

Bor Karbür'ün Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Uç ürünler içinde en çok tercih edilen ve refrakter özellik gösteren bor bileşiklerindedir. Atomik yapısında baktığımızda her karbon atomu, dört veya daha fazla bor atomu ile bağlanmıştır ve atom bileşimlerinin yapısal dağılımı köşegenlerden birisine paralel olarak uzayan bir küp şeklinde görülür. Küp görüntüsünden dolayı Bor karbürün kristal yapısı rombohedral olarak adlandırılır. 3 karbonu atom birim hücre köşegeni boyunca hücrenin merkezine yerleşmiştir. Sekiz köşede ise on ikişer adet bor atomu içeren ikosahedral yapılar bulunur.



Şekil 1.26. Bor Karbürün Kristal Yapısı [28]

Elmas ve kübik bor nitrür (cBN)'den sonra bilinen en sert üçüncü malzeme olması (Mosh sertliği 9-10) en önemli özelliklerinden biridir. Bor karbür genellikle siyah renkli granül katı formdadır ve saf kristalleri hafif parlak görünümlüdür. Yaklaşık 80% bor içeriğine sahip bir bileşiktir. Fiziksel özellikleri Çizelge 1.11'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 1.11. Bor Karbürün Fiziksel Özellikleri [30]

Görünümü	Siyah, parlak toz
Kimyasal Formülü	B _{4,9} C, B _{4,3} C (B ₄ C)
Molekül Ağırlığı (g)	54,17-58,50 (55,26)
Bor İçeriği (%)	77,83 – 79,47 (78,26)
Kristal Yapısı	Rombohedral
Özgül Ağırlığı (g/cm ³)	2,51
Ergime Noktası °C	2450
Kaynama Noktası °C	>3500
Sertlik Mohs Skala Knoop (0,1) Nmm ²	9,5+3000
Isı Geçirgenliği (25°C) W/ m ² K	35
Isı Değişme Genliği ^{1/0} C	5/10 ⁶
Elektrik Direnci (25 °C) ohmcm ⁻¹	0,1-10
Mikroskobik karşılama kesiti (termik nötronlar) barn	600

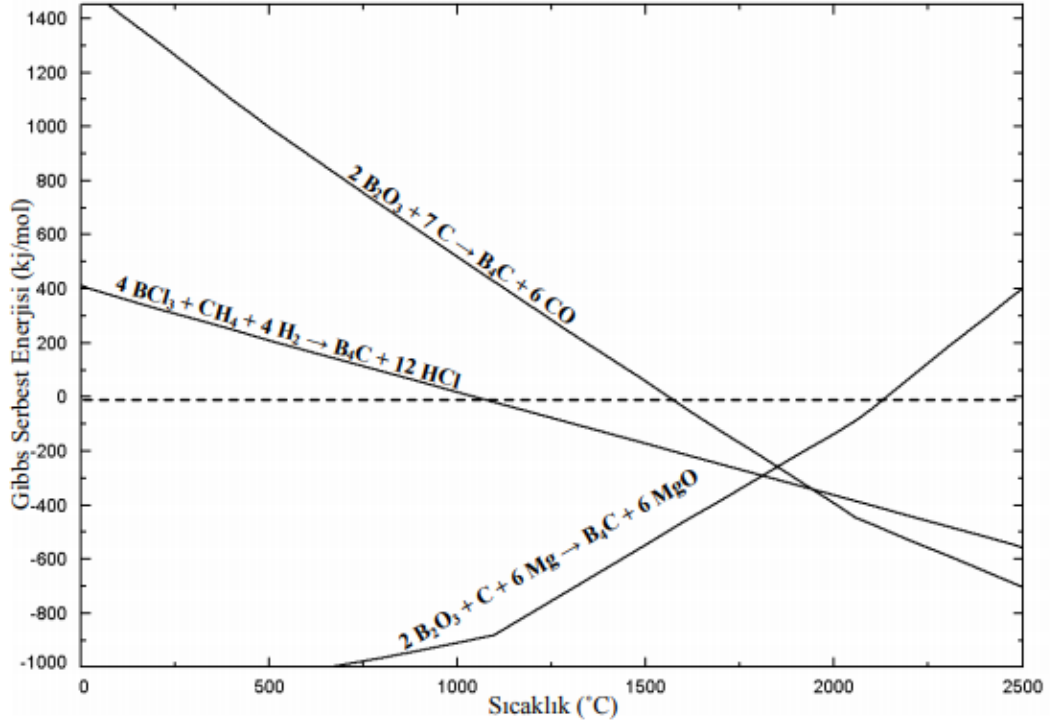
Yüksek bor içeriğiyle bor karbür, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, yüksek elastiklik, yüksek sertlik, düşük yoğunluk, kimyasallara ve korozif ortamlara karşı üstün direnç ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle günümüz ileri teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. Ayrıca kimyasal ve fiziksel kararlılığı sayesinde nötronların absorpsiyonunda oldukça etkili ve ekonomiktir.

Sulu ortamdaki asitli minerallere, alkalilere ve organik bileşiklere karşı oldukça inerttir. Fakat HF, H₂SO₄, HNO₃ karışımlarında yavaşta olsa çözünme gözlemlenir. Ayrıca 200-300°C’ deki su buharına karşı dahi dayanıklıdır. Fakat sıcaklık arttıkça ve toz tanecik boyutu azaldıkça oksidasyona yatkınlık artar ve yüzey tabakasında bor oksit ve borik asit filmi oluşabilir. Reaksiyon yatkınlığına baktığımızda ise, bazı metaller, metal hidrürler ve metal oksitlerle borürler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, 4A ve 5A diborürleri bor karbürle reaksiyon vermezken, 3A ve 6A grubundaki bazı metaller, lantanitler ve aktinitler bor ve karbonla güçlü bor karbür fazlar oluştururlar.

Bor Karbür Üretim Yöntemleri

Bilindiği üzere bir reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için Gibbs serbest enerjisinin 0’dan küçük olması gerekir ve bu nedenle endüstriyel uygulamalarda,

serbest enerjinin negatif olmasını sağlayan sıcaklık değerinin üzerinde çalışılmalıdır. B₄C üretiminde kullanılan başlıca reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri Şekil 1.27.'de verilmiştir.



Şekil 1.27. Bor Karbür Üretiminde Oluşabilecek Reaksiyonların Gibbs Serbest Enerjileri [30]

Görüldüğü gibi bor karbür üretiminde enerji önemli bir parametredir.

Karbotermik Yöntemle Üretim

Bor karbür; elektrik ark ocağında veya grafit dirençli fırınlarda borik asit (H₃BO₃), bor oksit (B₂O₃), boraks (NaB₄O₇·10H₂O), ve borasit (Mg·Cl₂B₁₆O₃₀) gibi çeşitli bor-oksijen bileşiklerinin uygun sıcaklık ortamında karbon ile indirgemesiyle üretilmekte olup genellikle bor kaynağı olarak borik asit ve bor oksit kullanılmaktadır. Proses reaksiyonları şöyledir:



Proses reaksiyonu endotermik olup elektrik ark veya grafit direnç fırınlarında reaksiyon için 1500-2500°C sıcaklık gerekmektedir. Borik asit, petrol koku ile bir karıştırıcıda iyice karıştırılarak fırına beslenir Elektrik arkının oluşturduğu ısı enerjisinin ilk olarak bor oksidi eritmesi daha sonradan karbon ile reaksiyonunu takip eder ve B₄C oluşumu ergime sıcaklığının üzerindeki 2763°C’de gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan karbon monoksit gazı, sistemden ventilasyon ile uzaklaştırılır.

Ergimiş bor karbür çok sert bir malzeme olduğu için otojen öğütme tercih edilebileceği demir bilyeli değirmende de öğütme yapılabilir. Daha sonra öğütülmüş toz B₄C’ün manyetik ayırma ve kimyasal arındırma işleminden geçirilerek saflaştırılması gerekir. Asit liçi işlemi uygulanarak metalik kalıntılar giderilir. Son olarak toz ürün tane boyutuna göre sınıflandırma işleminden geçirilir.

Metalik Magnezyum Tozu Kullanılarak SHS Yöntemi ile Üretimi

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yönteminde, reaksiyon tetikleme ile aşırı ekzotermik reaksiyonun kendiliğinden başlaması ve bir dalga şeklinde reaksiyon karışımı üzerinde kendiliğinden ilerlemesi şeklinde olmaktadır [29]. Bu yöntem, bor içeren bileşiğin (B₂O₃, Na₂B₂O₇, metalik tetra borat) C ve Mg tozu ile 930-2000 °C arası bir sıcaklıkta inert gaz içeren grafit tüp fırında indirgenme reaksiyonudur. Bu reaksiyon çok şiddetli olup kontrol parametresi reaksiyonun adyabatik sıcaklığıdır. Proses reaksiyonu;

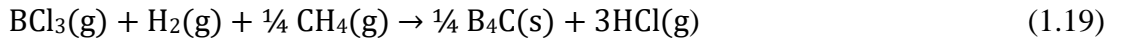


Şekil 1.27’de görüldüğü üzere bu reaksiyon egzotermik bir reaksiyon olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir. Reaksiyon sonunda serbest karbon, azot ve magnezyum uzaklaştırılır ve yan ürün MgO ve MgB ile reaksiyona uğramamış Mg, üründen sıcak HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ asit liçi ile üründen ayrıştırılır. İşlem sonunda, 0,1-5 µm boyutunda bor karbür tozu doğrudan elde edilmiş olur ve böylece öğütme işlemine gerek kalmamaktadır. 1200°C’nin altındaki sıcaklıklarda çalışabilmeye olanak sağlaması karbotermik yöntemle göre avantaj sağlar. Fakat reaksiyonun çok hızlı ve kontrolsüz ilerlemesi, ürünlerinin saçılmasına ve verim kaybına neden olabilmektedir.

Kimyasal buhar Çöktürme (KBÇ) Yöntemi ile Üretim

Bu yöntem ile bor karbür üretimi ve aynı zamanda üretim esnasında kaplama imkânı da sağlar. Başlangıç maddesi olarak genellikle organometalik bileşikler, halojenürler, karboniller, hidrürler ve hidrokarbonlar gibi bileşikler kullanılır. Başlangıç maddeleri 1000-1800°C arası sıcaklıkta gaz karışımı halinde reaktöre gönderilir. Hidrojen gazının da indirgen olarak kullanılmasıyla reaktörde kimyasal tepkime gerçekleşir. Kimyasal tepkime hızı yüksektir. Ürün, ısı farkının oluşturulmasıyla kaplanacak yüzeye yönlendirilir ve böylece kaplama gerçekleşir.

Başlangıç maddelerine göre proses reaksiyonları;



Eğer amaç yüzey kaplama değilse oluşan ürünler vakum pompası ile sistemden çekilir ve filtrelenir. Son olarak HCl üründen ayrıştırılır. Gaz fazında üretim, hem ince taneli toz ürün eldesini hem de ince film oluşturmayı sağlar. Ayrıca, katı ve sıvı faz sentezleme yöntemlerine göre yüksek verimde ve yüksek saflıkta ürünler üretebilmeyi sağlar. Bu yöntemle kolayca ve ekonomik olarak, düşük sıcaklıklarda, iyi niteliklerde ürün elde etmek mümkün olduğundan bor karbür üretimi için en uygun yöntemdir.

Kimyasal buhar çöktürme prosesi lazer veya plazma destekli olarak gerçekleştirilir. Yine üretim çok hızlı bir şekilde ve yüksek verimle gerçekleşir. Yöntemin işleyişi, bor halojenürlerin hidrokarbon ve hidrojen gazı ile reaksiyona girmesi esasına dayanmaktadır. BCl_3 , C_2H_2 veya CH_4 ve H_2 gaz karışımı alümina tüplerden geçerek ısıya dayanıklı cam reaktör içerisine gelmektedir ve burada gaz karışımı CO_2 lazer güç kaynağı ile 1400°C'ye ısıtılarak reaksiyon verir ve B_4C üretimi gerçekleşir. Reaksiyon sonrası oluşan ürünler vakum pompası ile sistemden çekilir ve filtrelenir. Son olarak HCl üründen ayrıştırılır.

Bor Karbürün Kullanım Alanları

Bor karbür, yüksek ergime noktası ve termal dengesi nedeniyle refrakter uygulamalarında çelik veya diğer ferro-metallerin yüzeylerinin bor ile sert ve

aşınmaya dayanıklı tabaka oluşturulmasında (yüzey borlamada) kullanılır. Ayrıca sahip olduğu yüksek bor içeriği, bor halojenleri veya metal borürler gibi diğer bor bileşiklerinin elde edilmesinde önemli bir kaynak yapmaktadır. Yüksek sertliği sayesinde bor karbür zımparalama, parlatmada ve sert malzemeler için öğütücü ortam uygulamaları için abrasiv malzeme yapımında kullanılır. Örneğin matkap uçları, kesim plakaları, rendeler, frezelerde vb. Ayrıca bor karbürün diğer önemli bir kullanım alanı da aşınmaya dayanıklı makine parçalarının üretiminde örneğin piston ringlerinde ve rulman yataklarında kullanılmasıdır.

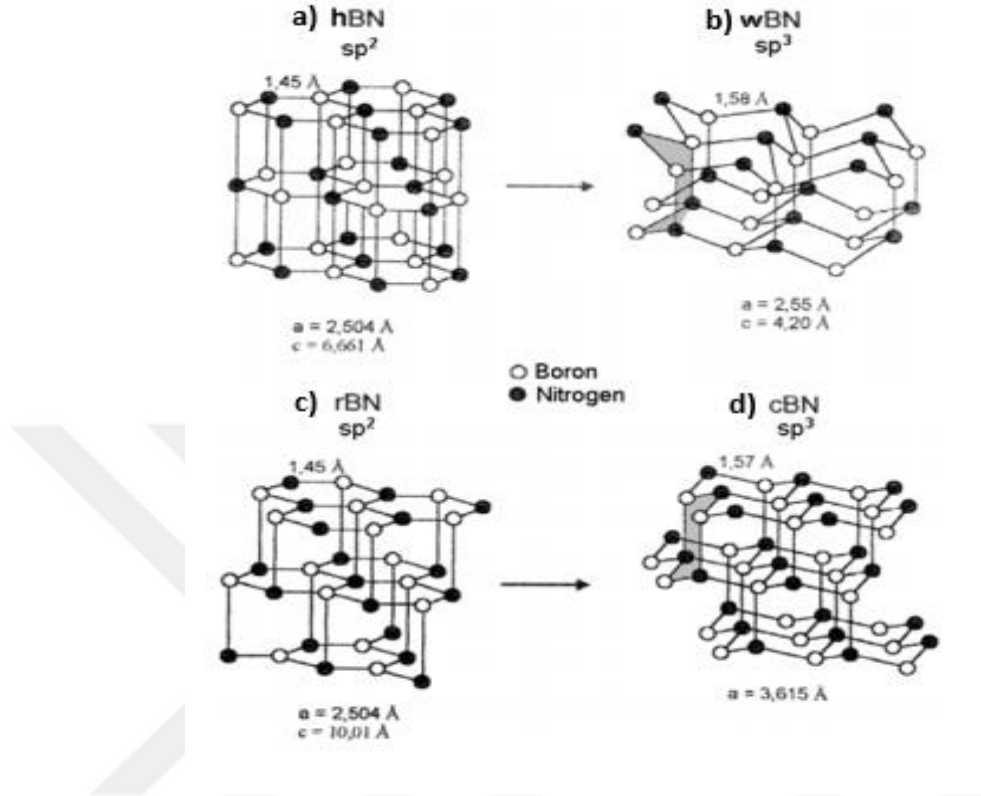
Nötron yakalama kapasitesi, kimyasal inertliği, termal şok dayanımı ve radyasyon stabilitesi gibi özelliklerinden dolayı nükleer füzyon reaktörlerinde ilk duvar malzemesi olarak, atıkların muhafazasında, nötron detektörü, koruyucu kılıf ve kontrol çubuğu olarak yararlanır. Bu nötron yakalama özelliği sayesinde kanser iyileştirme uygulamalarında dahi kullanım alanı bulabilmektedir. Bunlara ek olarak, düşük yoğunluğu, yüksek sertliği, çarpma direnci ve düşük termal genleşme özellikleri sebebiyle askeri araçların zırhlanmasında, helikopterlerde ve can yeleklerinde kullanılır ve uzay araçlarında kullanılan Be/Be alaşımlarının yerine kullanılabilir olacak önemli bir adaydır. Bor karbür bir p-tip yarı iletken olduğundan dolayı yüksek sıcaklıkta çalışan elektronik cihazlarda örneğin 2000°C'nin üzerindeki sıcaklıkların ölçülmesinde termo çift olarak, diyot ve transistör üretiminde yine kullanıma aday bir malzemedir.

1.5.3.3 Bor Nitrür

Bor Nitrürün Özellikleri ve Kristal Yapısı

Eşit sayıda Bor (B) ve azot (N) atomu içeren bor nitrürün ampirik formülü BN'dir. Katı formda, beyaz renkli ve refrakter özellik gösteren kimyasal bir bileşiktir. Bir düzlem oluşturacak şekilde bağ oluşturmuş bor ve azot atomları birbirine kovalent bağ ile bağlı olup, düzlemin dış tabakaları arasında atomlar birbirlerine zayıf van der Waals kuvvetleri bağlanmıştır. Periyodik Çizelge'de bor III-A, azot ise V-A grubunda yer almakta olup karbona komşu olan bu iki elementin oluşturdukları bor nitrür bileşiği, karbon atomuyla izoelektroniktir. İzoelektronik oluşu sebebiyle, bor nitrürün polimorfik modifikasyonları (Kübik c, wurtzit w, hekzagonal h, rombohedral r) ile karbondan oluşmuş yapılar arasında izomorfizm (eşbiçimcilik) vardır. Ayrıca bor

nitürün yüksek basınç altında faz dönüşümleri (h, r→w, c) yine karboninkine benzerlik göstermektedir. Karbondan daha fazla teknolojik avantaja sahip bor nitür karbondan farklı olarak, doğada bulunmamakta olup sentezi özellikle önemlidir [31].



Şekil 1.28. Bor Nitürün Polimorfik Modifikasyonları [31]

- a) h-BN (hekzagonal bor nitür)
- b) w-BN (würztit bor nitür)
- c)r-BN (rombohedral bor nitür)
- d) k-BN (kübik bor nitür)

Bor nitürün polimorfları yukarıda verilmiştir. Hekzagonal bor nitür (h-BN) grafitte, kübik bor nitür (c-BN) elmasa, würtzit bor nitür (w-BN) ise kristal yapısı olarak karbonun içi boş bir küreyi andıran polimorfuna benzemektedir(izomorfizm).

h-BN ve r-BN, birden fazla (BN)₃ altıgen tabakalarından oluşan katmanlı yapılardır.

- a) h-BN altıgen tabakalarının sıralanışı bor ve azot atomları birbirleri üzerine gelecek şekildedir Yani tabakaların dizilişi ABAB... şeklindedir. Altıgen tabakalarda yer alan B ve N atomları arasında ise kuvvetli σ kovalent bağı bulunur. Ard arda iki altıgen tabakada atomları arası bağı Van der Waals tipindeki π bağıdır. π

elektronları, yüksek elektronegativitesinden dolayı azot atomlarına daha yakındır ve h-BN yapısında zayıf bağ yapısına sahip π elektronları olduğu için düşük yoğunluktadır.

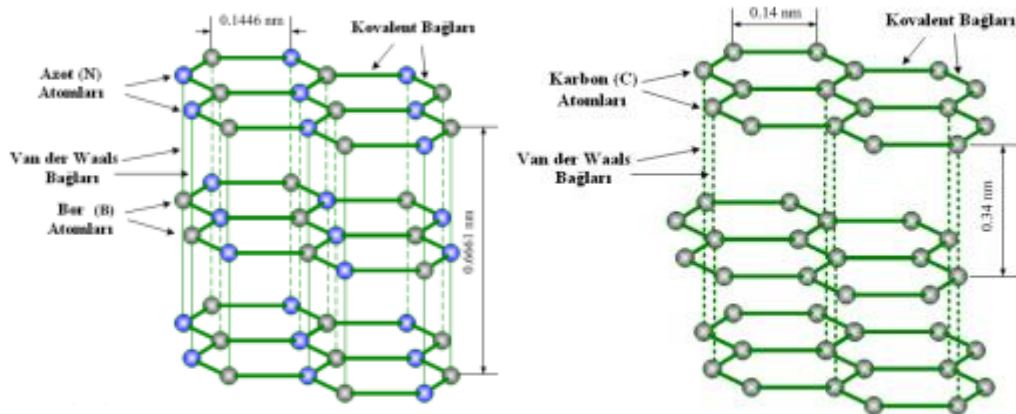
b) ve d) Kübik bor nitrür (k-BN) ve würtzit bor nitrür (w-BN) yapısındaki her bir atom sp^3 hibritleşmesi yaparak yakınındaki atomlarla dört kuvvetli σ bağı oluşturur. Böylece tetrahedral geometriye sahip üç boyutlu örgü yapısı oluşur. Bu BN polimorfları π elektronları yapıda bulunmadığı için yüksek yoğunluğa sahip olup oldukça serttir ve yalıtıcıdır.

c) Rombohedral bor nitrür (r-BN) az karşılaşılan bir polimorfudur. h-BN yapısında olduğu gibi azot ve bor atomlarının kuvvetli σ kovalent bağı ile oluşturduğu B_3N_3 altıgenlerine sahip düzlemsel tabakalardan oluşur. Fakat burada ilk tabaka her dört tabakada bir tekrar etmektedir yani tabakaların sıralanışı ABCABC şeklindedir.

B-N atomları arasında kurulan bağ tipi, farklı kristal yapıları ve yapılar arasındaki faz dönüşümleri bor nitrürün özelliklerini etkilemektedir ve sahip oldukları farklı özellikleri bakımından çok farklı uygulamalarda kullanılırlar. Ticari öneme sahip polimorfları kübik bor nitrür ve hegzagonal bor nitrürdür.

Hegzagonal Bor Nitrür (h-BN)

Hegzagonal bor nitrür, $(BN)_3$ altıgen tabakalarından oluşan katmanlı yapıdır ve grafitin izoformudur.



Şekil 1.29. Sırasıyla Hegzagonal Bor Nitrür Ve Grafitin Kristal Yapısı [32]

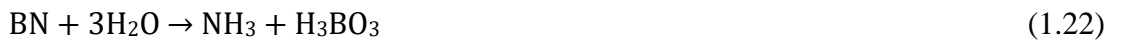
Siyah renkli grafit ile aynı kristal yapıya sahip h-BN, beyaz renkli olduğu için günümüzde beyaz grafit olarak bilinmektedir. Fakat görünüm olarak alüminaya benzemektedir. Yapı benzeri grafit ve görsel benzeri alümina ile kıyaslamalı olarak bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.12’de verilmiştir.

Çizelge 1.12. h-BN, Alümina Ve Grafitin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması [33]

ÖZELLİKLER	h-BN	Alümina	Grafit
Yoğunluk (g/cm ³)	2.15-2.20	3.7-3.9	1.66±10%
Sertlik (Mohs)	2	9	-
Erime Sıcaklığı (°C)	>3000	2015	3700±100
Elektrik Direnci (Ohm-cm)	1.7.10 ¹³	1.10 ¹⁶	109.10 ⁻⁶
Dielektrik Katsayısı	4.15	9.0-10.0	-
Çalışma Sıcaklığı (°C)	Hava ortamında 1000 Azot ortamında 3000	Hava ortamında 1600-1700 Azot ortamında 2000	Hava ortamında 330 Azot ortamında 1650
Termal Genleşme Katsayısı (cm/cm °C. 10 ⁻⁶)	0.7 (I) 7.5 (//)	6-10	32 (I) 46 (//)
Termal İletkenlik (Watt/m. °C)	34 (I) 36 (//)	17-30	95 (I) 138 (//)

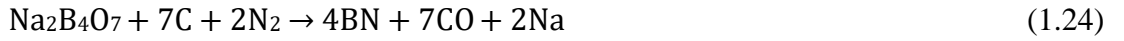
Non-toksik ve erime noktası yüksek bir malzemedir. Seramik malzemeler içinde en düşük yoğunluğa sahip olanıdır. Mükemmel yağlayıcılık özelliğine, yüksek hidrojen depolama kapasitesine ve kolay işlenebilir bir yapıya sahiptir. Yüksek ısı iletkenliğe sahiptir ve hava ortamında 1400°C’ye kadar, inert atmosferde 3000°C’ye kadar yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Grafit yüksek metalik iletkenliğe sahip iken, bor nitrür serbest elektronların hareketini sınırlandıran bor ve azotun yaptığı kovalent bağlar nedeniyle mükemmel yalıtkan özelliğe sahiptir. Fakat yüksek sıcaklıklarda yarı iletken hale gelebilir.

Korozyona dayanıklı malzemelerden biridir. Ergimiş metallere, birçok erimiş tuza, klorlu hidrokarbonlara ve diğer organik solventlere karşı kimyasal olarak kararlıdır. Ayrıca oksidasyona karşı yüksek dirence sahiptir ve 950°C’ye kadar oksidasyona uğramaz ve bu açıdan grafitten üstündür. Fakat kızıl derecede su buharıyla bozunur.



Hegzagonal Bor Nitrürün Endüstriyel Üretim Yöntemleri [33]

a) Bu prosede ilk olarak bor oksit, boraks gibi bor içeren bileşikler ile kömür tozları(karbon) karıştırılarak peletlenmektedir. Daha sonra peletler, azot gazı ortamında 1450-1650°C arasında yaklaşık 2 saat süreyle bir fırında ısıtılmaktadır. Böylece, bor bileşikleri karbon tarafından indirgenmekte ve açığa çıkan B, azot ile reaksiyona girerek bor nitrür oluşturmaktadır. Proses reaksiyonu;



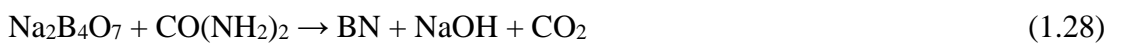
İçinde emprüte olarak tepkimeye girmemiş başlangıç bor bileşiği, tepkimeye girmemiş karbon ve kül vardır. Ürün içindeki emprütelerin uzaklaştırılması için, HCl/su çözeltisinde liç edilmektedir. Buradan elde edilen bor nitrür refrakter ve seramik kalitelere olmaktadır. Boraks kullanıldığında, borakstan gelen sodyumu uzaklaştırmak için yıkama yapılması gereklidir. Bu proses, bor nitrür üretimindeki en yaygın prosestir.

b) Susuz borik asitin (bor oksit) amonyak gazı ile genellikle trikalsiyum fosfat varlığında 900°C de nitrülenmesi prosesidir.



Oksijen eksikliği nedeniyle reaksiyon sonucu oluşan üründe zayıf kristallenme gözlenir. Bu sebeple reaksiyon sonrası ürünlerin saflaştırılması ve kristalizasyonu için azot gazı altında 1500°C’de ısıtma işlemi uygulanması gerekmektedir.

c) Borik asit, bor oksit veya borak gibi oksijen içeren borlu bileşiklerle, dicydiamid,üre ve melamin gibi azot içeren organik bileşiklerin 1000°C’nin üzerinde nitrülenmesi prosesidir.



Boraks kullanıldığında, borakstan gelen sodyumu uzaklaştırmak için yıkama yapılması gereklidir.

d) Kalsiyum hekzaborür ve bor oksitin, azot gazı ortamında 1500°C'nin üzerinde nitrülenmesi prosesidir.



e) Pirolitik bor nitrür üretimi, bor hidrür gibi yüksek saflıktaki gazların, azot, amonyak ve hidrokarbon gibi temel maddelerle 2000°C civarında reaksiyonu sonucu oluşan BN buharının grafit substrat üzerinde birikmesiyle gerçekleşen kimyasal buhar prosesidir.



Oluşan ürün substrat üzerinden kazınır. Pirolitik bor nitrür üretim yöntemi ile %99'a varan saflıkta, porsuz ve yoğun kaplamalar elde edilmesine rağmen, yüksek maliyeti ve kaplama kalınlığının sınırlı olması yöntemin dezavantajlarıdır.

Hegzagonal Bor Nitrür Kullanım Alanları

Yüksek ısıl şok direncinin ve yüksek tokluğun istendiği refrakter uygulamalarda cam kalıplarda, yüksek sıcaklık potalarında ve ergimiş metallere temas eden yüzeylerde kaplama olarak kullanılır. Bor nitrür kaplama, korozyonu ve kimyasal olarak malzemenin reaksiyona girmesini önlemek amacıyla cam ve plastik endüstrisinde ve kalıbın oksitlenmesini önlemek amacıyla diğer seramik malzemelerle birlikte kompozit yapımında kullanılır. Ayrıca refrakter endüstrisinde antioksidan olarak ve yüksek sıcaklıklarda aşınma dirençli yağlayıcı olarak kullanılır. Yüksek dielektrik dayanımı ve yüksek ısıl iletkenliğine haiz olması sebebiyle, yalıtkan malzeme olarak elektronik ve elektroteknik endüstrisinde kullanım alanına sahiptir. Yüksek termal kararlılıklarından dolayı vakum teknolojilerinde, x-ray litografi maskelerinde, mikro elektronik aygıtlarda, UV lazerlerde, nükleer reaktör kontrol çubuklarında, nötron yakalamada ve radyasyondan koruyucu duvarlarda kullanılır [33].

Günümüz ileri teknolojisinde bor nitrürün, nanofiber, nanotüp ve nanoparçacık gibi nano yapıda üretilmesi gündemdedir. Bor nitrür nano yapıların uygulama alanları;

Kübik Bor Nitrür Kullanım Alanları

Yüksek sertliğe sahip kobalt ve nikel bazlı malzemeler, yüksek alaşımli çelikler, dökme demir, dövme çelik ve sertleştirilmiş çelik gibi malzeme gruplarının taşlanması, işlenmesinde ve parlatılmasında kullanılmakta olup sert dökme demir ve sertleştirilmiş çeliği kesme uygulamalarında ön plana çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda aşındırıcı malzeme olarak kullanılır. Ayrıca, yüksek ısı iletkenliğe sahip olması, aşındırıcı olarak kullanım esnasında oluşan ısının kolaylıkla uzaklaştırılabilmesinde bir avantajdır [33]. Sahip olduğu olağanüstü sertlik değerleri nedeniyle savunma sanayinde sert ve koruyucu kaplama olarak kullanılmaktadır.

1.5.3.4 Bor Hidrür

$[BH_4]^-$ iyonu, bilinen en temel bor hidrür anyonudur. $[BH_4]^-$ anyonu alkali ya da toprak alkali metaller ile iyonik ve geçiş metalleri ile kovalent bileşikler oluşturur. Bor hidrür oluşturduğu bilinen elementler Şekil 1.31.'de yeşil renkte verilmiştir.

Periyodik Tablo

H																			He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						

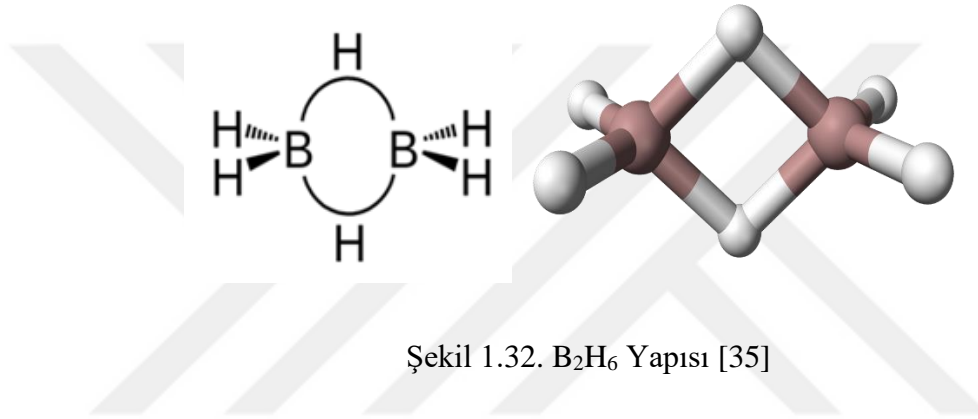
Şekil 1.31. Bor Hidrür Oluşturduğu Bilinen Elementler

Bor hidrürler, renksiz katı, sıvı veya gaz bileşiklerdir. Bazı türleri zehirli ve piroforiktir. Ayrıca, hacimce ve kütlece hidrojen depolama kapasitesi yüksek olan türleri bulunmakta olup katı ve sıvı hidrojen depolamayla kıyasladığımızda daha düşük basınçlarda depolayabilirler ve güvenlidirler. Bu özelliğe sahip bor hidrürler

ticari öneme sahiptir. Bazı bor hidrürler oda sıcaklığının altında kararsız bir yapıya sahipken bazılarının bozunma sıcaklığı 300°C civarındır. Bor hidrürler, **boranlar** (B_nH_{n+4} veya B_nH_{n+6}) ve **metal bor hidrürler**(boranlar, $MeBH_4$) olmak üzere iki sınıfta incelenmektedir.

Boranlar

B_nH_{n+4} ve B_nH_{n+6} kompozisyonunda bir seri bileşik edilmiş ve boranlar olarak adlandırılmıştır. Her ne kadar En basit bor hidrür mol kütlesi 13,84 g/mol olan BH_3 yapısı olsa da, bu bileşiğin dengesiz(kararsız) ve oldukça reaktif yapısı nedeniyle en basit bor hidrür B_2H_6 yapısı olarak kabul edilmiştir.



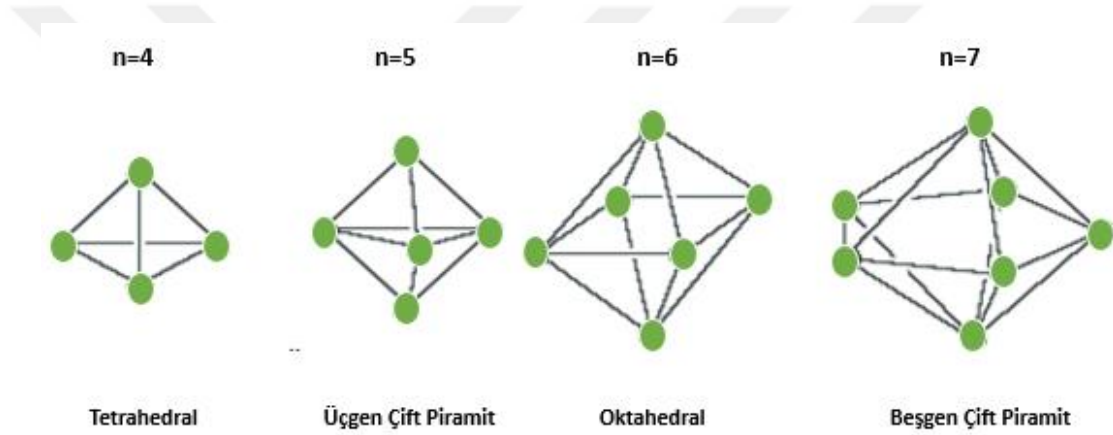
Günümüzde 18 adet boran tanımlanmış ve izole edilmiştir. Boranlar içerdikleri bor atomu sayısına göre adlandırılırlar. Örneğin: B_2H_6 diboran, B_5H_9 pentaboran, $B_{10}H_{14}$ dekaboran gibi. Boranlar renksiz ve diyamanyetiktir. Reaktif bileşiklerdir ve suda çözüldüğünde bozulurlar. Çok yüksek yanma ısıları olup bazıları piroforiktir ve çoğunluğu oldukça zehirlidir. Ortamda tehlike sınırları konsantrasyonu 0,1 ppm'dir ve hacmen %0,5'i aşan derişimler de bulunurlarsa, havada ve oksijenli ortamda kendiliğinden patlamalara neden olabilirler. Bu nedenle özel kullanım önlemleri gerektirir ve hidrojen depolayıcı olarak metal bor hidrürler tercih edilir.

Bu bor hidrürlerin en önemlileri diboran, pentaboran ve dekaborandır. Ticari öneme sahip boranların fiziksel özellikleri aşağıda gösterilmektedir.

Çizelge 1.13. Bazı Bor Hidrürlerin Fiziksel Özellikleri [36]

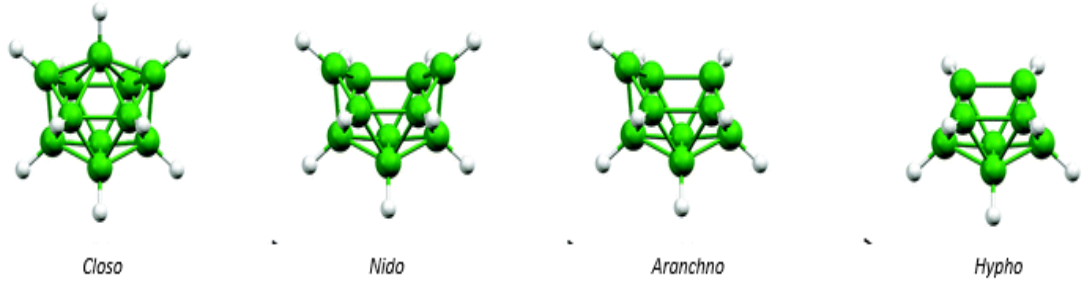
HİDRÜR	FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	EN(°C)	KN(°C)
B₂H₆	Gaz formda, renksiz, ısıya dayanıksız	-165.5	-92.5
B₅H₉	Sıvı formda, renksiz, ısıya dayanıklı	-46.8	58.4
B₁₀H₁₄	Katı formda, beyaz rombik kristal yapıda, 250°C sıcaklıklara dayanıklı	98.8	213

Nötr ve iyonik yapıda pek çok boran bileşiği bilinmektedir. Bunlardan biride B_nH_{n+2} kapalı formülüne sahip *closo* (kafes gibi) boranlardır. Bu boranlar, hepsi üçgen olan yüzeylere sahip kapalı üçgen çokyüzlüdür. n tane kösesi ve her köşede bir BH birimi bulunur.



Şekil 1.33. Kapalı Formüle Göre Üçgen Çokyüzlü Kafes Yapıları

Closo boranlar, molekül orbital hesaplamalarına n tanesi B-H bağ orbitalleri, n+1 tanesi ise bileşiğin çatı (iskelet) bağ orbitalleri olmak üzere $2n+1$ tane bağ orbitaline sahiptir. Ayrıca, closo iskeletinden bir yada daha fazla ligantın (köşenin) uzaklaştırılmasıyla başka kararlı yapılarda elde edilebilmektedir. n = 11 için Closo-Nido-Aranchno-Hypho ilişkisinin şematik gösterimi aşağıda Şekil 1.34'de gösterilmiş olup Çizelge 1.14.'de bu türlerdeki boran yapılarına örnekler verilmiştir.



Bir köşenin uzaklaştırılmasıyla *nido* (kuş yuvası gibi) yapısı elde edilmiştir. İki köşe uzaklaşırsa *arachno* (örümcek ağ gibi), üç köşe uzaklaşırsa *hypno* (ağ gibi) yapıları elde edilmiştir.

Şekil 1.34. $n = 11$ için Closo-Nido-Arachno-Hypno İlişkisinin Şematik Gösterimi

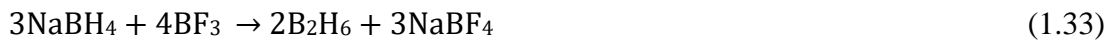
[37]

Çizelge 1.14. Boran Yapıları Ve Örnekleri [38]

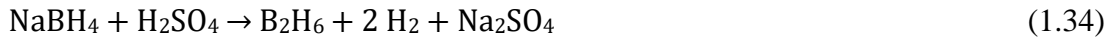
Tür	Formül	İskelet Elektron Çifti Sayısı	Örnekler
Closo	$[B_nH_n]^{2-}$	$n+1$	$[B_7H_7]^{2-}$, $[B_6H_6]^{2-}$ ve $[B_8H_8]^{2-}$
Nido	B_nH_{n+4}	$n+2$	B_2H_6 , B_5H_9 ve B_6H_{10}
Arachno	B_nH_{n+6}	$n+3$	B_4H_{10} , B_5H_{11} ve B_6H_{12}
Hypno	B_nH_{n+8}	$n+4$	B_8H_{16} ve $B_{10}H_{18}$

Boranların üretimi için kullanılan yöntemler şu şekilde sıralanabilir:

1) Sodyum bor hidrürün bor florür ile reaksiyonu



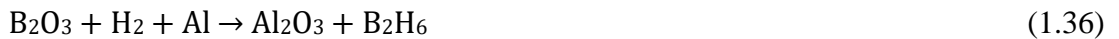
2) Sodyum bor hidrürün asitlerle (H_2SO_4) reaksiyonu



3) Bor klorürün H_2 ortamında Cu/Al katalizatör üzerinde $450^\circ C$ 'de hidrürleşmesi



4) Boroksidin H_2 ortamında Al/ $AlCl_3$ katalizörü ile doğrudan redüksiyonu



Ayrıca diboranların 120-240 °C sıcaklıklarında H₂ kaybederek pirolizi ile termal stabilitesi yüksek boranlar (B₅H₉ ve B₁₀H₁₄ gibi) üretilebilir[14]. Boranlar genel olarak jet ve roket yakıtı olarak kullanılmaktadır. Diboranın kullanım alanı ise diğer boranlara göre daha fazladır. Diboranlar karboranlar, aminboranlar borkarbürler ve pek çok organobor bileşiklerinin başlangıç maddesi olarak, yarı iletkenlerde katkı maddesi olarak ve polimerizasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bazı ilaçların üretiminde yer aldığı gibi, asitlerin, nitrillerin, aldehydlerin, ketonların, laktonların ve epoksitlerin indirgenmesinde indirgen madde olarak ve sentez reaksiyonlarında hidroborasyon reaktifi olarak da kullanılır. Metal ve seramiklerin üzerinde ince ve sert metal borür sırların yapımında da kullanılmaktadırlar [37].

Boranatlar (Metal Bor Hidrürler)

Ticari öneme sahip bor hidrürler alkali metallerin borhidrürleridir. MBH₄ bileşiğinin metal(M) kısmında Na, Mg, K veya Li elementleri bulunabilir ve çözeltilerinde tetrahedral [BH₄]⁻ iyonu açığa çıkarmaktadırlar. Lityum bor hidrür dışındaki boranatlar yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahiptir ve tümü kuru havada kararlıdır. Bazı metal bor hidrürlerin fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 1.15 Bazı Metal Bor Hidrürlerin Fiziksel Özellikleri

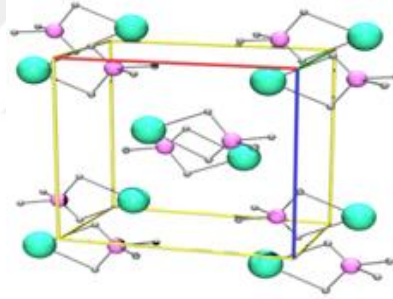
Formül	MA, g/mol	H ₂ , Kütle %	Yoğunluk, g/mol	Kaynama Noktası, °C	Bozulma Sıcaklığı, °C
LiBH ₄	21,78	18,5	0,66	268	380
NaBH ₄	37,83	10,6	1,07	505	400
LiAlH ₄	37,95	9,5	0,92	>125	125
KBH ₄	53,94	7,4	1,18	585	500
NaAlH ₄	54,00	7,4	1,27	178	210
Mg ₂ NiH ₄	111,30	3,6	2,72		280

Sodyum ve potasyum bor hidrürler kuru havada 300°C'da, vakum altında 400°C'da kararlı olup bu sıcaklık üzerinde ise süblimleşirler. Ayrıca alkali sulu çözeltiler kullanılarak kristallendirilebilirler. Titanyum, galyum, bakır ve gümüş bor hidrürler ise ısıya dayanıksız olup oda sıcaklığı ve üzerinde bozunmaktadırlar. Hidrojenin taşınması ve depolanması için kullanılan bileşikler arasında en verimliler metal bor

hidrür türündeki malzemelerdir. MBH_4 çözeltilerinin yanıcı olmaması, hidrojen üretiminde yüksek sıcaklıklara gerek duyulmaması, tepkimenin kontrolünün kolay olması, katalizör olarak çeşitli metallerin kullanılabilir olması, fosil yakıtlara yakın enerji açığa çıkarabilmesi, reaksiyon sonucu oluşan hidrojenin yarısının sudan elde edilmesi gibi birçok avantaja sahiptir. Pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan ve indirgen maddeler olarak bilinen borhidrürler içerisinde ticari öneme sahip olanlar Li ve Na bor hidrürlerdir.

Lityum Bor Hidrür (LiBH_4) : En hafif metal olan lityum içeren LiBH_4 bileşiğinin kütlece hidrojen oranı en yüksek (%18,5)'tir. Beyaz renklidir, kararlı bir yapıya sahiptir ve süblimleşme gerçekleştirmez. Suda ya da alkolde tipik bir iyonik hidrür gibi hızla hidrojen açığa çıkarır

Tuza benzeyen ve higroskopik bir malzemedir. Ayrıca ortorombik kristal kafes yapılıdır Her lityum atomu dört adet $[\text{BH}_4]^-$ iyonu ile tetrahedral yapıda çevrelenmiştir.



Şekil 1.35. LiBH_4 Kristal Yapısı

100-105°C sıcaklıklarda LiBH_4 ortorombik kafes yapısı tetragonal yapıya dönüşmektedir. Bu şekilsel değişim aynı zamanda yapıyı da etkileyerek yapıdan kütlece olarak %0,3 oranında hidrojen ayrılmasına da neden olur. Uzay roketleri için yüksek enerjili bir yakıt olarak, katalizör olarak, hidrojen kaynağı ve indirgen olarak kullanılır.

Sodyum Bor Hidrür (NaBH_4) : Sodyum borhidrür, NaBH_4 kimyasal formülüne sahip sodyum tetrahidroborat olarak bilinen bir hidrürdür. Beyaz renkte, kokusuz, genelde toz veya granül halinde ve mikrokristalin yapıda bulunur. NaBH_4 kütlece

% 10,6 oranında hidrojen içermektedir. Termal olarak ve kuru havada çok karardır. Ancak vakum altında 400°C'nin üstündeki sıcaklıklarda yapıda yavaş yavaş bozunmalar gözlenebilir.

Çizelge 1.16. NaBH₄'ün Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [39]

Kimyasal Formülü	NaBH ₄
Molekül ağırlığı, (g/mol)	37.84
Teorik H₂ içeriği, (%ağırlıkça)	10.6
Entropi, (J.mol⁻¹.K⁻¹)	101.3
Isı kapasitesi (25°C), (J.K⁻¹.h)	86.8
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik (a=6.15 Å)
Erime noktası (°C), (2-6 atm H₂ basıncında)	500
Bozunma sıcaklığı (°C), (vakum altında)	400
Oluşum entalpisi (25°C), (kJ.mol⁻¹)	-188.6
Oluşum Gibbs enerjisi (25°C), (kJ.mol⁻¹)	-123.9

Aşırı nem çekici özelliğe sahiptir. Havadaki kararlılığı sıcaklığa ve neme bağlı olup havadaki nemi hızlı bir şekilde absorplayarak yavaşça bozunmaya başlar ve yapısındaki hidrojeni açığa çıkarır. Sodyum bor hidrürün çözünürlüğünde en çok kullanılan çözücü sudur ve düşük molekül ağırlıklı alkollerde de çözünebilmektedir. Sudaki kararlılığı ise sıcaklık ve pH'ın bir fonksiyonudur. Suda sıcaklığın artması ve NaBH₄ bazik özellik gösterdiğinden dolayı pH'ın azalması hidroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Bu süreçte NaBH₄'ün sudaki hidrolizi pH değerini yükseltmekte ve bozunma hızını azaltmaktadır. Kostik ilave edilerek NaBH₄'ün sulu çözeltisindeki kararlılığı artırılabilir. Susuz ortamda ise hidroksil ya da amin grubu içeren polar bileşiklerde çözünmektedir [40].

Kullanılan organik çözücüde çözünmediği durumlarda az miktarda su ya da düşük molekül ağırlıklı alkoller eklenerek çözünürlük artırılabilir. NaBH₄'ün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü Çizelge 1.17'de verilmiştir. Ayrıca hidroliz reaksiyonu belirli metal tuzlarının eser miktarlarıyla örneğin kobalt tuzları ile katalizlenebilmektedir.

Çizelge 1.17. NaBH₄'ün Çeşitli Çözücülerdeki Çözünürlüğü [40]

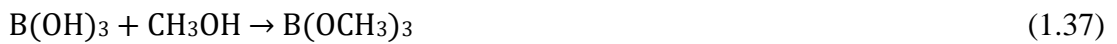
Çözücü	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g/100 g solvent)
Su	0	25
	25	55
	60	88.5
Sıvı amonyak	-33.3	104
Metilamin	-20	27.6
Etilamin	17	20.9
n-Bütülin	28	4.9
Piridin	25	3.1
Dimetilformamid	20	18
Etilendiamin	75	22
Asetonitril	28	2
Etanol	20	4
Etilen glikol mono etil eter	25	16.7
Dietilen glikol mono etil eter	25	16.3
Etilen glikol dimetil eter (monoglim)	20	0.8

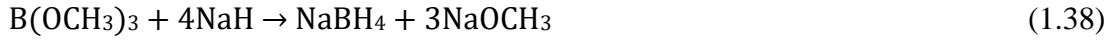
Su ile hidrolizi sonucu suyun içerdiği hidrojeni de açığa çıkarması sodyum bor hidrürün hidrojen depolayıcısı olarak önemli özelliklerinden biridir. Bu sayede reaksiyon sonucu elde edilen toplam hidrojen miktarı artarak, kütlece %21,2'ye ulaşmaktadır. Yani sodyum bor hidrür hem hidrojen taşıyıcısı hem de üreticisidir.

Sodyum Bor Hidrür Üretim Yöntemleri

NaBH₄ sentezi ile ilgili birçok yöntem bulunmasına rağmen günümüzde sanayi ölçekli üretimi Schlesinger Prosesi ve Bayer Prosesi yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir.

Schlesinger Prosesi: Schlesinger prosesi birden fazla kademede gerçekleşmektedir. İlk aşamada borik asit (B(OH)₃), metanolü (CH₃OH) reaksiyona girerek trimetil borata (B(OCH₃)₃) dönüştürmektedir ve trimetil borat ikinci aşamada sodyum hidrür (NaH) ile indirgenmekte ve NaBH₄ üretilmektedir.





Reaksiyon sonucu yan ürün olarak oluşan sodyum metoksit (NaOCH_3) hidroliz edilmekte ve metanole geri dönüştürülmektedir. Böylece sodyum hidroksit, sodyum borhidrür ve metanol içeren iki fazlı sulu karışım elde etmiş olur ve metanol distilasyon prosesi ile bu karışımdan ayrılır. Sodyum bor hidrür, sulu çözelti olarak kullanılabilirdiği gibi toz formda da tercih edilmektedir. Katı sodyum borhidrür üretimi için yukarıda anlatılan işlemlere ek olarak çözülden kazanım, buharlaştırma, kristallendirme ve kurutma adımlarına da gereksinim vardır [40].

Denkleme baktığımızda 1 mol NaBH_4 üretmek için 4 mol Na kullanılması gerektiği görülmektedir. Çünkü Stokiyometrik oranlara göre sodyumun %75'inin yan ürün sodyum metoksite (NaOCH_3) dönüşmektedir. Sodyumun pahalı olması ve sodyum bor hidrürü yan üründen ayırmak için fazla enerji gereksinimi prosesin maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca, yöntemdeki bu düşük verimlilik, büyük ölçeklerde uygulanabilirliğini engellemektedir. Ek olarak, hem metalik Na hem de NaH, suyla reaksiyona girmeye isteklidir bu nedenle su ve sodyum arasında patlayıcı olabilecek reaksiyonların önlenmesi için reaksiyonun inert gaz ortamında yapılması ve güvenlik tedbirleri alınması bir gerekliliktir.

Bayer Prosesi : Schlesinger prosesinin maliyetinin düşürülmesi amacıyla geliştirilmiş alternatif bir yöntemdir. Bu proseste susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve kuvars (SiO_2) bir ergitme fırınına beslenmektedir ve sodyum borosilikat camı elde edilmektedir. Soğutulan bu borosilikat camı merdaneli değirmende öğütülmekte ve yaklaşık 3 atm hidrojen basıncına sahip bir kaptaki 450-500°C sıcaklıkta metalik Na ile reaksiyona sokulmaktadır.



Sodyum borhidrür, oluşan ürün karışımından sulu amonyak çözeltisi kullanılarak ayrılır ve çözüme geçer. Daha sonra çözülden amonyak buharlaştırılır ve geriye kalan sodyum borhidrür katı formdadır. Sodyum bor hidrürü yan üründen ayırmak için fazla enerji gereksinimi burada da prosesin maliyetini arttırmaktadır. Bu yöntemde de 1 mol NaBH_4 için 4 mol metalik Na gerektiği için maliyet açısından bir avantaj sağlanamamıştır. Ayrıca yan ürün olarak oluşan Na_2SiO_3 , sodyum bor hidrürün bozunma sıcaklığı üzerinde patlama riskine sahiptir bu da proses için bir dezavantaj

oluşturmaktadır. Sodyum borhidrür üretiminde Schlesinger ve Bayer proseslerinde karşılaşılan bu tür problemler, araştırmacıları bu proseslerde bazı düzenlemeler yapmaya ya da yeni yöntemler geliştirmeye yönlendirmiştir. Ancak geliştirilen bu yeni yöntemlerin, mevcut dezavantajları giderip gideremeyeceği ve, ekonomik olarak ve endüstriyel ölçekte sodyum borhidrür üretimini sağlayacak özelliklere sahip olup olmadıkları kesin olarak bilinmemektedir. Sodyum bor hidrürün diğer üretim yöntemleri Çizelge 1.18’de verilmiştir.

Çizelge 1.18. Sodyum Bor Hidrürün Diğer Üretim Yöntemleri [40]

	YÖNTEM VE REAKSİYON
Borhalojenürlerin Kullanıldığı Üretim Yöntemleri	H ₂ ve BF ₃ içine Metalik Na'nın atomize edilerek püskürtülmesi ile üretilmektedir (Jackson, 1956). $4\text{Na} + 2\text{H}_2 + \text{BF}_3 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 3\text{NaF}$
	Bilyalı bir değirmene NaH ve gaz halde BF ₃ ilave edilerek reaksiyon gerçekleşir (Hansley, 1952). $4\text{NaH} + \text{BF}_3 \rightarrow 3\text{NaF} + \text{NaBH}_4$
	Bor kaynağı olarak trialkil amin bor halojenür kompleksleri kullanılmaktadır. Bor halojenürlerin H ₂ ve Na ile reaksiyonu sonucu oluşan NaBH ₄ , sıvı amonyak aminler veya polietilen glikol metil eterlerle ekstrakte edilerek saflaştırılmaktadır. (Bronaugh, 1959).
	Bor halojenürlerin, toz halinde sodyum klorür (NaCl) ortamında H ₂ ve Na ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlenmektedir (Peterson, 1961).
	Dietil eter içerisinde diboran (B ₂ H ₆) ve sodyum amalgamın 24 saat süreyle reaksiyonuyla sentezlenmektedir (Bilici, 2004). $2\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{Na} \rightarrow \text{NaBH}_4 + \text{NaB}_3\text{H}_8$
	B ₂ H ₆ ve sulu sodyum hidroksit (NaOH) üretilmektedir (Kocakulak vd., 1986). $2\text{B}_2\text{H}_6 + 4\text{NaOH} \rightarrow 3\text{NaBH}_4 + \text{NaB}(\text{OH})_4$
	NaH ve B ₂ H ₆ ile diglimli ortamda üretilmiştir. (Schlesinger vda, 1953, Brown vd, 1955). $2\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{NaH} \rightarrow 2\text{NaBH}_4$

Bor-Hidrojen Bileşiklerinin Kullanıldığı Üretim Yöntemleri	B ₂ H ₆ ile sodyum tetrametoksiboratin (NaB(OCH ₃) ₄) reaksiyonuyla üretilmiştir (Schlesinger vd, 1953). $2B_2H_6 + 3NaB(OCH_3)_4 \rightarrow 3NaBH_4 + B(OCH_3)_3$
	B ₂ H ₆ ve tetrametoksiboratin (NaOCH ₃) reaksiyonuyla üretilmiştir (Schlesinger vda, 1953). $2B_2H_6 + 3NaOCH_3 \rightarrow 3NaBH_4 + B(OCH_3)_3$
	B ₂ H ₆ ve sodyum trimetoksihidroboratin (NaBH(OCH ₃) ₃) reaksiyonuyla üretilmiştir (Schlesinger vda , 1953). $B_2H_6 + 2NaBH(OCH_3)_3 \rightarrow 2NaBH_4 + 2B(OCH_3)_3$
Alkoksibor Bileşikleri ve Bor Trimetil Esterlerinin Kullanıldığı Üretim Yöntemleri	NaH ve metil veya etil boratların yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile otoklavda üretilmiştir (Schlesinger vdb ., 1953). $4NaH + B(OR)_3 \rightarrow NaBH_4 + 3NaOR$
	NaBH(OCH ₃) ₃ 'ün 230°C'de ayrışması sonucunda NaBH ₄ ve NaB(OCH ₃) ₄ oluşmaktadır ve saflaştırılır. (Schlesinger vdb, 1953). $4NaBH(OCH_3)_3 \rightarrow NaBH_4 + 3NaB(OCH_3)_4$
	Sodyum tetrametoksi boratın aktif alüminyum üzerinde H ₂ ile indirgenmesiyle üretilmiştir. (Ashby ve Foster, 1962). $3NaB(OCH_3)_4 + 4Al + 6H_2 \rightarrow 3NaBH_4 + 4Al(OCH_3)_3$
Boksit ve Borlu Bileşiklerin Kullanıldığı Üretim Yöntemleri	Bor oksit, Na ve kuvars(SiO ₂) ile 350–450°C arasında ve 4–100 atm hidrojen basıncı altında bir otoklav içerisinde reaksiyonu ile üretilmiştir. $2B_2O_3 + 8Na + 4H_2 + 3SiO_2 \rightarrow 2NaBH_4 + 3Na_2 + SiO_2$
	Bilyalı değirmende NaH ve bor oksit 300–350°C'de, 20–48 saat süre ile öğütülmesiyle elde edilmektedir. $2B_2O_3 + 4NaH \rightarrow NaBH_4 + 3NaBO_2$
	Sodyumhidrür (NaH) ve borfosfat (BPO ₄) reaksiyonu ile üretilmiştir (Bronaugh, 1958). $4NaH + BPO_4 \rightarrow NaBH_4 + Na_3PO_4$
	Toprak alkali hidrürlerin, sodyum metaborat (NaBO ₂) veya bor oksiti redüklemesiyle üretilmiştir (Goerrig vd, 1964). $\frac{1}{2} NaBO_2 + CaH_2 \rightarrow CaO + \frac{1}{2} NaBH_4$
	Sodyum metaboratın 100 atm hidrojen basıncı altında alüminyum (Al) veya silisyum dioksit (SiO ₂) ile indirgenmesiyle üretilmiştir (Bilici, 2004).

	$3\text{NaBO}_2 + 4\text{Al} + 6\text{H}_2 \rightarrow 3\text{NaBH}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ <p>Sodyum metaborat, MgH_2 veya Mg_2Si ile 350– 750°C’de H_2 basıncı altında 2–4 saat süreyle otoklavda ısıtılması ile üretilmektedir (Kojima ve Haga, 2003).</p> $\text{NaBO}_2 + \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{MgO} + \text{Si}$ <p>Yaklaşık 350-450°C arasında ve 4- 100 atm hidrojen basıncı altında susuz boraksın metalik Na ve kuvars(SiO_2) ile reaksiyonuyla üretilmektedir.</p> $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{SiO}_2 + 16\text{Na} + 8\text{H}_2 \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 7\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_3$ <p>Borsilikat cam, Na ile birlikte 450-500°C arasında ve 4 atm hidrojen basıncı altında, 4 saat süre ile bir otoklavda gerçekleşen reaksiyonla üretilmiştir.</p> $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{SiO}_2 + 20\text{Na} + 10\text{H}_2 \rightarrow 8\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaO} + 5\text{NaBH}_4$
Elektrokimyasal Üretim Yöntemi	<p>Sodyum metaboratın elektrolizi ile NaBH_4 katotta oluşur.</p> <p>Katot : $\text{NaBO}_2 + 8\text{Na}^+ + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NaBH}_4 + 8\text{NaOH}$</p> <p>Anot : $8\text{NaOH} \rightarrow 2\text{O}_2 + 8\text{Na}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$</p> <p>Toplam reaksiyon: $\text{NaBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBH}_4 + 2\text{O}_2$</p>
Mekanik-Kimyasal Üretim Yöntemi	<p>MgH_2 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ‘ün oda sıcaklığında bilyalı değirmende gerçekleşen mekanik-kimyasal reaksiyonu ile üretilmektedir.</p> <p>$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$’nin dönüşüm hızını arttırabilmek için karışıma Na_2CO_3 eklenmektedir.</p> $8\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4\text{NaBH}_4 + 8\text{MgO} + \text{CO}_2$

Sodyum Bor Hidrürün Kullanım Alanları

Sodyum bor hidrürün en önemli kullanım avantajlarından biri zararsız olmasıdır. Sodyum bor hidrür, geri kazanılan kağıtların mürekkeplerinden arındırılmasına, beyazlaştırılması ve parlaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Kağıt ve tekstil sanayinde, sodyum borhidrür gibi klorür içermeyen beyazlatıcı maddelerin kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Öte yandan, sanayi atık sularından karbonil ve peroksit gibi empüritelerin arındırılmasında ve değerli metallerin bu sulardan arındırılarak kazanılmasında düşük maliyet ve pratiklik sağlamaktadır. Metallerin her tür yüzeye (plastik dahil) elektrolitik yöntem kullanmaksızın kaplanmasına da imkan sağlamaktadır [36].

NaBH_4 , seçimli indirgeme aracıdır. İlaç ve kozmetik sanayinde ilaç, vitamin ve kozmetiklerin üretiminde indirgeyici olarak, aldehid ve ketonlar gibi organik kimyasal grupların ve birçok kimyasalın yüksek saflıkla üretilmesinde indirgeyici olarak, ayrıca polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Seramik, porselen ve cam sanayilerinde istenmeyen kokuları gidermek ve renk değişimini sağlamak amacıyla düşük maliyetli kimyasal solüsyon olarak ve olefinlerin stabilizasyonunda kullanılmaktadır.

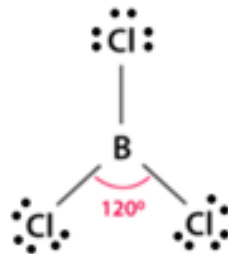
Hidrojen taşıma/depolama üstünlüğünden dolayı yakıt pilinde anodik yakıt olarak, füze katı yakıtlarında katkı maddesi olarak, yüksek enerjili jet motorlarda ve roketlerde saf hidrojen kaynağı olarak doğrudan veya hidrojen depolayan ortam olarak kullanılabilir.

1.5.3.5 Bor Halojenür

Halojenler, monomerik trihalojenürlerin en kararlı ikili halojenürlerini bor ile oluştururlar. B_nH_{n+2} homolog serilerinde BX_3 ilk üyeler olarak kabul edilebilirken B_2X_4 ikinci üyeler olarak bilinmektedir. Bu ikinci üyeler borun düşük halojenürleri olarak adlandırılmaktadırlar. Bunlara ek olarak sadece F halojeni, B_3F_5 , B_4F_6 , B_8F_{12} gibi daha karışık türleri oluşturur.

Bor Trihalojenürleri

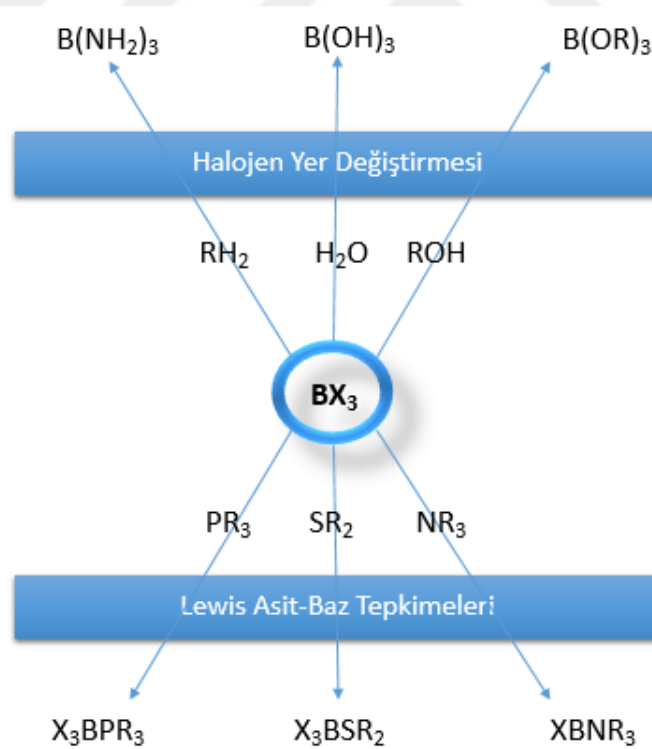
Bor trihalojenürleri, uçucu, dimerleşme göstermeyen ve oldukça reaktif monomerik bileşiklerdir. Bu özellikleriyle organoboranlara (BR_3) benzerler. Ticari öneme sahip bor trihalojenür bileşikleri BF_3 , BCl_3 ve BBR_3 'dür ve renksizdirler. Bor trihalojenürler güçlü lewis asitleridir ve $\text{X-B-X}=120^\circ$ lik bir açı ile D_3h simetrisine sahip trigonal düzlemsel moleküller koordinatif olarak doymamışlardır.



Şekil 1.36. Bor Triklorür (BCl_3) Bileşiğinin Lewis Yapısı

Borun dolmamış pz orbitali ile halojenürlerdeki bağ yapmamış orbitallerinin üst üste çakışması, B-X π bağının gücünü artırır ama molekülün elektron alma isteğini azaltır. Bor-halojenür pz çakışması, periyodik tabloda F'dan I'a doğru halojenürün artan büyüklüğü ile azalır. Bu nedenle BF_3 'den BI_3 'e doğru B-X π bağının gücü azalır ve elektron alma gücü artar. Yani π -bağının enerjisi $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BI}_3$ şeklindedir ve B-F bağı bilinen en kuvvetli tek bağıdır. BBr_3 ve BI_3 ise nispeten daha az kararlıdır. Sonuç olarak, X-B π bağının etkisiyle lewis asitliği dizisi yapıdaki halojenin elektronegatifliğinin tersi olarak $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$ şeklindedir.

Bu lewis asitleri ortaklanmamış elektron içeren ve kolayca verebilen Lewis bazları (PR_3 , SR_2 , NR_3) ile tepkimeye girerek dört yüzlü yapıya sahip kompleks bileşikler oluşturabilirler. BBr_3 , halojenür yer değişimi tepkimelerinde yer alırken, BF_3 Lewis asit baz tepkimelerinde kullanılır. Ayrıca bor halojenürler borik asit oluşturmak için su ile reaksiyona girer.



Şekil 1.37. Bor Trihalojenürlerin Reaksiyon Şeması [38]

Bor halojenürleri çeşitli organik reaksiyonda lewis asidi katalizörleri olarak ve reaktif olarak ve birçok organoboron ve inorganik bor bileşiği için başlangıç malzemesi

olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Endüstride geniş kullanım alanı bulan bu önemli kimyasalları daha ayrıntılı inceleyecek olursak;

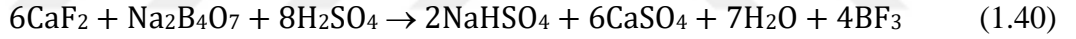
Çizelge 1.19. Bor Trihalojenürlerin Fiziksel Özellikleri

Özellik	BF ₃	BCl ₃	BBr ₃	BI ₃
e.n. / °C	-127.1	-107	-46	49.9
k.n. / °C	-99.9	12.5	91.3	210
r(B-X) / pm	130	175	187	210
ΔH _f ^o (298 K) / kJmol ⁻¹	-1123	-408	-208	+
E (B – X) / kJ.mol ⁻¹	646	444	368	267

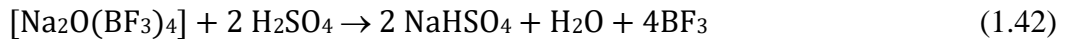
Bor Triflorür (BF₃), renksiz fakat nemli havada beyaz dumanlar çıkaran, keskin kokulu ve zehirli bir gazdır. Ayrıca oldukça aşındırıcıdır ve nem varlığında paslanmaz çeliği aşındırır.

Bor Triflorür Üretim Yöntemleri [40]

- Bor oksitlerin veya boratların florspar (CaF₂) ve derişik H₂SO₄ ile florlanması ile üretilir.



- İki basamakta, susuz boraksa H₂SO₄'ün kademeli olarak eklenmesi ile üretilir.



- Borik asit veya bor oksit ile HF'nin reaksiyonu ile üretilir.



- Diazonyum tetraflorborat (PhN₂BF₄)'ın termal bozunması ile üretilir.



Bor Triflorür Kullanım Alanları

BF₃ çeşitli endüstrilerde katalizör olarak, lewis asiti eldesinde, diboran üretiminde ve başlatıcı olarak olefin polimerizasyonunda kullanılmaktadır. Ayrıca hassas nötron dedektörlerinde, fümigasyonda, bir akı olarak magnezyum lehimlemede ve iyon implantasyonunda katkı maddesi olarak kullanılır.

Bor Triklorür (BCl₃), düşük viskoziteli, renksiz ve tehlikeli bir gazdır. Ayrıca oldukça reaktiftir ve metal oksitleri aşındırır.

Bor Triklorür Üretim Yöntemleri

- Bor oksitin karbon varlığında 500°C sıcaklıkta halojenlenmesi ile üretilir.



- Borat esterlerinin klorlanması ile üretilir.



- Bor triflorür ve Al₂Cl₃'ten halojen değişimi ile üretilir.



Bor Triklorür Kullanım Alanları

En önemli kullanım alanı %95 oranla bor fiberleridir. Diğer bir önemli kullanımı, çeşitli polimerizasyon, alkilasyon ve asilasyon reaksiyonlarında ve diğer organik sentezlerde lewis katalizörü olarak kullanılmasıdır. Ayrıca yarı iletken sentezinde bor kaynağı olarak ve olefin polimerizasyonunda kullanılmaktadır. Birçok bor bileşiğinin hazırlanmasında kullanıldığı gibi elemental bor üretimi için de bir başlangıç malzemesidir. Yüksek enerjili yakıtlar ve roket itici gazlarında bor kaynağı olarak BTU değerini yükseltmek için kullanılırlar. Alüminyum eriyiğın bor triklorür buharları ile işlenmesiyle alüminyum dökümler geliştirilebilir. Son olarak, nitrürleri, karbürleri ve oksitleri erimiş metalden çıkarmak için kullanılır.

Bor Tribromür (BBr₃), sıvı, renksiz, dumanlı bir demetile veya dealkilleme ajanıdır. Renksiz olmasına karşın ışığa maruz kaldıklarında kırmızı / kahverengi bir renk

alabilir. Su ve alkollerle ayrışır. Aynı zamanda ışığa ve ısıya maruz kaldığında yapısındaki halojeni vererek bozunmaya meyillidir.

Bor Tribromür Üretim Yöntemleri

- Bor karbürün brom ile 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ile üretilir ve vakumlu damıtma ile saflaştırılır.
- Bor oksitin karbon varlığında 500°C sıcaklıkta direkt halojenlenmesi ile üretilir.



- Bor triflorür ve Al_2Br_3 ten halojen değişimi ile üretilir.



- Amorf elemental borun halojenlenmesi ile üretilir.



Bor Tribromür Kullanım Alanları

En önemli kullanım alanı çeşitli alkilasyon, asilasyon ve olefin polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmasıdır. Aynı zamanda izotopik olarak zenginleştirilmiş kristalli borun üretiminde ve yarı iletken iyon aşılama (katkılama) için brom kaynağı olarak kullanılır. Ayrıca plazma aşındırma, farmasötik üretim, görüntü işleme ve fotovoltaik imalatta kullanılır.

Borun Daha Düşük Halojenürleri

Bor alt halojenürler, bor ve halojenlerin ikili bileşimleri arasında halojen/bor atomik oranının 3'ten az olduğu bileşiklerdir. Diboron tetrafluoride (B_2F_4), diboron tetrachloride (B_2Cl_4), diboron tetrabromide (B_2Br_4) ve diborontetraiodide (B_2I_4) borun en iyi bilinen düşük halojenürleridir ve termal olarak oldukça kararsız bileşiklerdir. B_2Cl_4 bu seride en fazla çalışılan B_2F_4 en kararlı olandır. B_2Br_4 ise oldukça hızlı disproporsinasyona uğrar.



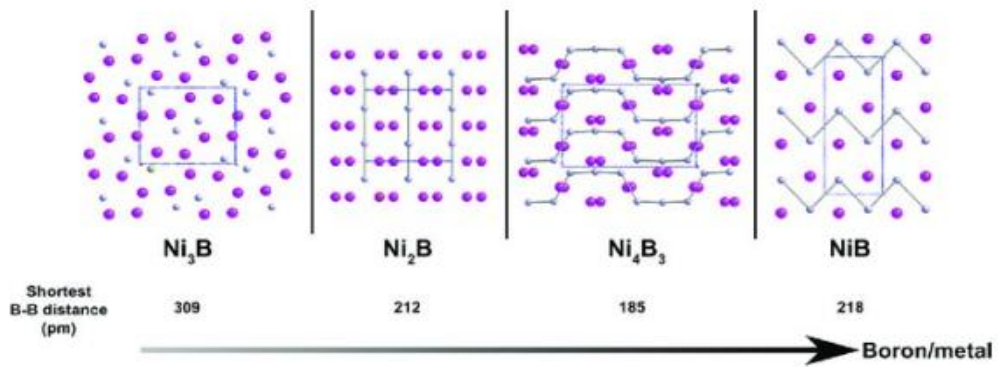
Ayrıca bu bileşikler lewis bazları ile katılma ürünleri verir ve çapraz C-C çoklu bağlarına katılırlar.

1.5.3.6 Metal Borürler

Metal borürler, bir metalin borla birleştiği ikili veya, metalin hem borla hem de karbon gibi metal veya ametal başka bir elementle birleştiği üçlü ya da daha kompleks bileşiklerdir. Yapısındaki atom çeşitliliğine göre 'biner' ve 'terner' olarak iki kısma ayrılırlar. Biner metal borürler; MgB_2 veya LaB_6 gibi yalnız bir çeşit metalin atom veya atolarının, bor atomuyla veya atomlarıyla oluşturduğu borür grubudur. Terner metal borürler ise $Nd_2Fe_{14}B$ veya $YCrB_4$ gibi molekülde bor elementinin yanı sıra 2 çeşit elementin bulunduğu borür grubudur. Ticari öneme sahip metal borürlerin %70'ini biner borürler kapsamaktadır.

Metal Borürlerin Yapısı

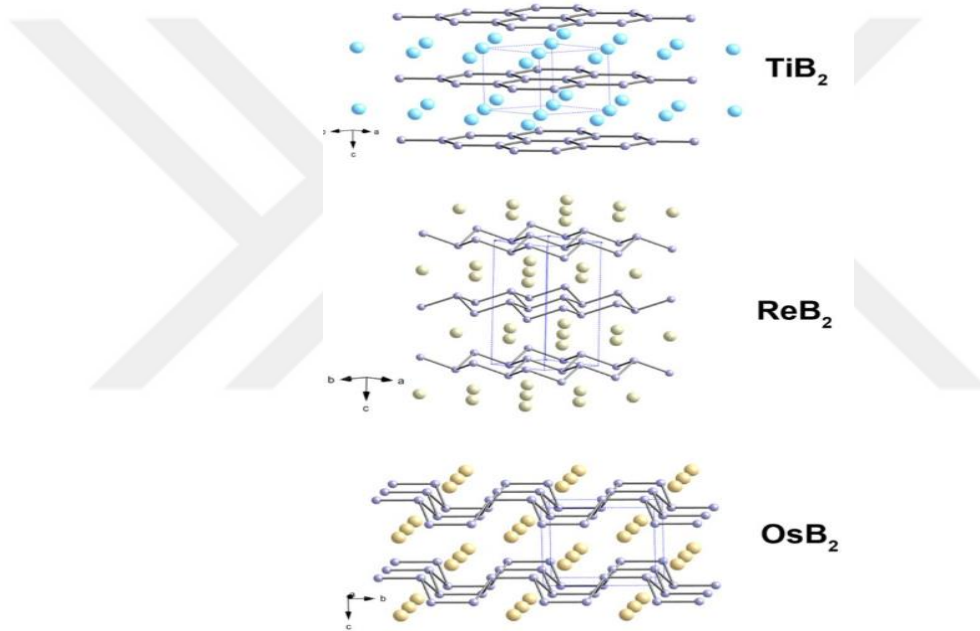
Biner metal borürler, yapılarındaki Bor/Metal oranına göre metalce zengin olanlar (M_xB_y , $x>y$) ve borca zengin olanlar (M_xB_y , $x<y$) olarak ayrılmışlardır. Metalce zengin borürler genellikle periyodik tablonun 5-10 grubu elementleriyle oluşurken borca zengin borürler genellikle alkali, toprak alkali metaller, 4. Ve 13. grup, elementleri, lantanitler ve aktinitler gibi elektropozitif metallerle oluşur. Metal borürler bulunduğu sınıfa göre çok çeşitli geometrilere sahip olabilmekte ve geometrileri de malzeme olarak davranış özelliklerini belirlemektedir. Metalce zengin metal borürlerde, elementlerin sayısı değil de molekülde yer alan metal/bor yarıçapı oranı moleküllerin yapı özelliklerini belirlemektedir. Metal atomlarından oluşan bir örgü yapısı tabaka şeklinde üst üste istiflenmiştir ve bor atomları bu tabakaların arasında yer almaktadır.



Şekil 1.38. Metal Yönünden Zengin Bazı Metal Borürlerin Oluşturduğu Yapılar

Borca zengin metal borürlerde, B-B bağları ile bor kümeleri oluşarak iyi istiflenmiş kristal yapılar meydana gelmektedir. Bu yapılarda bor sayısına bağlı olarak ayrılmış tek atomlardan başlayıp çift atomlar, zincirler, iki boyutlu ağlar ve bor-bor bağlarının sayısının da artmasıyla üç boyutlu ağ sistemleri oluşmaktadır.

İki boyutlu bor ağlarına sahip borürler genelde MB_2 tipindedir. Bu Borürler, en iyi elektrik iletkenliğine, en yüksek sertliğe, en yüksek erime noktasına ve en yüksek refrakter özelliğine sahip kararlı bileşiklerdir. Kristal yapıda bor ve metal atomlarının oluşturduğu düzelsel hegzagonal ağlar üst üste istiflenmiştir. Bor içeren bu tabakalar grafit yapısını andırmaktadır.

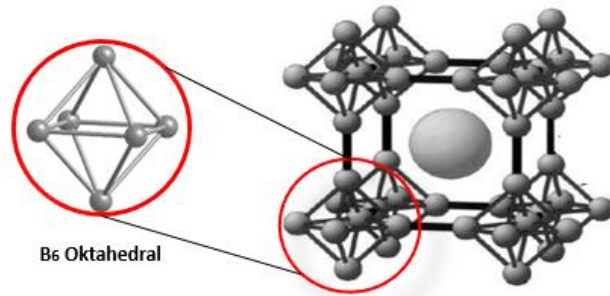


Şekil 1.39. MB_2 Formüllü Metal Borürlerin Kristal Yapısı [41]

MB_4 , tipi bileşiklerde ise kıvrımlı hegzagonal MB_2 ve üç boyutlu kovalent bor ağları olan MB_6 fazları arasında bir geçiş yapısı vardır. Yapıyı dikdörtgenler ve heptagonlardan(yediyüzlü) oluşturmaktadır. Bor sadece üç değerlik elektronuna sahip olduğu için böyle karmaşık bağlanma davranışları gösterir. Bor atomları B_6 oktahedron, B_{12} cuboctahedron ve B_{12} icosahedron gibi bor polihedra yapısı oluşturur. Fakat polihedron bazlı çerçeve yapısını tamamlamak için polihedron başına iki değerlik elektrona sahip değildir. Yani, bor bileşikleri çoğunlukla elektron eksikliği

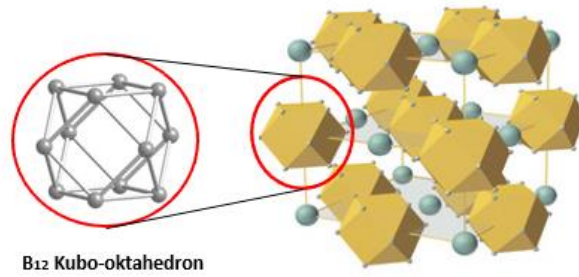
olan katılardır. Metal atomlarının bor polihedron başına iki elektron vermesiyle metal borürler oluşmuş olur.

Bütün nadir toprak metalleri ve kalsiyum, stronsiyum, baryum, toryum ve plutonium atomları kübik hekzaborürler oluştururlar (MB_6). Burada, bor atomları octahedron yapı oluşturur ve her oktahedronda bulunan bor atomu başka bir oktahedronun bor atomuna kovalent bağlarla bağlanarak üç boyutlu güçlü bir bor çerçeve oluşturur. Kristal yapıda birim hücre kübiktir. Birim hücrenin boşluklarında ise metal atomları yer almaktadır.



Şekil 1.40. Kalsiyum Hekzaborürün Kristal Kafes Yapısı [42]

Metal Dodekaborürlerin (MB_{12}) kristal yapıdasında kubo-oktahedron (=8 üçgen ve 6 kareden oluşan 3 boyutlu şekil), yapısal birimdir ve hücre kübiktir. Oktahedronların yüzeyi küplerin oluştuğu köşelerin ortasında bulunmaktadır. Bu yapı büyük elektropozitif metallerde görülür.



Şekil 1.41. Metal dodekaborürlerin (ScB_{12}) Kristal Kafes Yapısı [43]

Yüksek borürlerde ise bor/metal oranı 12'yi aştığında, bor üç boyutlu icosahedron (=Yirmiyüzlü) çerçeve oluşturur ve metal atomları bu çerçevenin boşluklarında bulunur.

genleşme katsayıları ise bileşendeki metalinkinden çok daha düşüktür. Örneğin ZrB_2 ve TiB_2 'nin erime noktaları, elektriksel ve ısı iletkenliği yapılarındaki metallereinkinden daha yüksektir[46]. Borürler sert ve dayanıklı malzemelerdir. Alüminyum Magnezyum Borür ($AlMgB_{14}$) elmas ve kübik bor nitridten sonra en sert malzemeyken Cr-borürler de tungsten karbür kadar serttirler. Önemli bir diğer özelliği ise elektriksel direnç ve elektrik iletkenlikleridir. Bazı metal borürlerin iletkenliği yapıdaki metalin iletkenliğinden daha yüksektir ve çoğu yüksek derecede termiyonik malzemelerdir.

- Be , Mg , Ca ,Eu , Al ve Si metallereinin MB_6 , MB_{12} ve MB_{66} fazları → yarı iletken,
- TiB_2 , ZrB_2 ve transisyon metal borürlerin çoğu → iletken ,
- NbB, YB_6 ve ZrB_{12} → süper iletkenidir.

Bazı metal borürlerin fiziksel özellikleri Çizelge 1.20'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 1.20. Bazı Metal Borürlerin Fiziksel Özellikleri [45]

Borür	Yoğunluk (10^3 kg/m^3)	Ergime Sıcaklığı (K)	Elektriksel Direnç ($10^{-8} \Omega.m$)	Knoop Sertliği (0.1 kg)
TiB_2	4.52	3470	9–15	2600
ZrB_{25}	6.09	3520	7–10	1830
ZrB_{12}	3.61	2520	60–80	2580
HfB_2	11.2	3650	10–12	2160
VB_2	5.10	2670	16–38	2110
NbB_2	7.21	3270	12–65	2130
TaB_2	12.60	3370	14–68	2500
CrB_2	5.20	2170	21–56	1100
Mo_2B_5	7.48	2370	18–45	2180
W_2B_5	13.1	2470	21–56	2500
Fe_2B	7.32	1663	-	1800
FeB	7.15	1820	30	1900
CoB	7.32	1535	26	2350
NiB	7.39	1325	23	-
LaB_6	5.76	2985	7–15	2010
EuB_6	4.91	2890	80–170	1870
UB_4	9.38	2768	30	1850
UB_{12}	5.65	2500	22	2630
CaB_6	2.46	2540	160	1650
SiB_6	2.43	2140	$2 \cdot 10^5$	2140
B_4C	2.52	2720	10^5-10^7	3000
$\beta-B$	2.35	2420	1012	2600

Miktatsal özelliklerine bakacak olursak, diborürlerin (MB_2) çoğu paramanyetiktir fakat zirkonyum diborür (ZrB_2) diamanyetiktir. Nikel borür, vanadium ve krom borürler paramanyetiktikden demir, mangan ve kobalt borür ferromanyetiktir. Bu

borürlerin çoğu renklidir, örneğin ZrB_{12} pembe, GdB_6 mavi, CeB_6 mavi, LaB_6 mor ve ThB_6 parlak kırmızıdır.

Kimyasal Özellikleri

Tüm borürler, oksitleyici olmayan aktiflerle karşı inerttirler. Atmosferde bulunan karbonatlar, nitratlar ve hidroksitler gibi oksitleyici ergimiş tuzlar tüm borür çeşitleri ile kolayca reaksiyona girerler. Ayrıca oda sıcaklığında hava ortamında oksidasyona karşı dirençlidirler fakat yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gerçekleştirirler. Yapısında geçiş metalleri içeren diborürlerinin oksidasyon direnci yüksek iken, borca zengin metal borürlerin direnci düşüktür. Metal borürlerinde genelde, moleküldeki bor sayısı arttıkça asite karşı direnç artarken geçiş metalleri içeren borürlerde genelde, metalin atom sayısı arttıkça, asitlere karşı direnç artar. Borürlerin tümü azotla ve hidrojenle tepkimeye girmezken klor ve flor ile kolayca reaksiyon verirler. Borürler reaksiyon verirse, bor iskelet tamamen bozulur ve tek istisnası bor hidrürlerin oluşumudur. Kısacası metal borürlerin kimyasal reaktifliklerinin genellenmesi mümkün değildir.

Metal Borürlerin Sentez Yöntemleri [46]

Metal borürlerin saf şekilde üretilmesi veya saflaştırılması hayli güç olmakla birlikte üretimlerinde farklı yöntemler kullanılmaktadır.

Elemental Metal ve Elemental Borun Kullanıldığı Doğrudan Sentez Yöntemi:

Metal ve borun yaklaşık $1000^{\circ}C$ deki reaksiyonudur. Sentezleme ergitme, sinterleme ya da sıcak presleme ile gerçekleşir. Metal oksit oluşumunu önlemek için, reaksiyon inert gaz veya hidrojen gazı ortamında gerçekleştirilmelidir.



Yöntemin başka bir uyarlaması ise, elemental metal yerine bu metalin hidrürü kullanılır.



Metal Oksitin Elemental Bor ile İndirgenmesiyle (Borotermik İndirgeme): Metal oksitin bor tarafından indirgenmesi reaksiyonudur.



Hidrojenle birlikte indirgeme ile: Bor halojenür ve metal halojenürün 1000–1300°C’de hidrojen ile indirgenmesi reaksiyonudur.



Bor halojenürlerin Metallerle indirgenmesi ile: Yüksek sıcaklıklarda bor halojenürlerin metal ya da metal oksit ile hidrojen ortamında reaksiyonudur. Özellikle W ve Mo kullanıldığı durumda, metal halojenür oluşmaz ve saflaştırma işlemine gerek kalmaz.



Metal Oksitlerin Karbon Ve/Veya Bor Karbür İle İndirgenmesi İle: Bor kaynağı olarak bor karbür kullanılır ve bazen serbest karbon kullanılır. Bor trioksit gibi uçucu olmadığı için daha kullanışlı olsa da daha maliyetlidir.

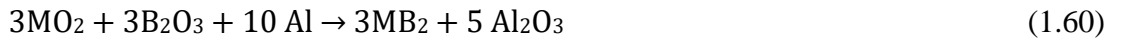


Metal oksit ve bor oksit karışımının karbon, alüminyum ya da magnezyum gibi elemental metaller tarafından indirgenmesi;

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



Alüminotermik yöntem: Metal oksit ve bor oksit karışımı alüminyum tarafından indirgenir.

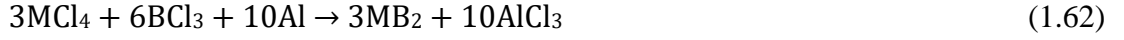


Magneziotermik yöntem: Metal oksit ve bor oksit karışımı magnezyum tarafından indirgenir.



Erimiş tuzlardan elektrolitik kaplama ile: Metal oksit veya bor oksit karışımının bir tuz erişinde elektroliz edilmesi. Bu elektroliz hücresinde anot ve katot arasındaki sıcaklık yaklaşık 700–1100 °C’dir. Anot olarak grafit, katot olarak da grafit veya

demirli metal veya çelik kullanılmaktadır. Elektroliz yönteminin enerji ihtiyacı diğer yöntemlere göre daha düşüktür.



Metal borürler ticari olarak işlenmiş ya da işlenmemiş olarak elde edilebilir. İşlenmemiş materyaller toz ya da granül şeklindedir. Bu işlenmemiş borürler üretimin hemen ardından sinterleme ile soğuk şekillendirme veya, tek yönlü sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme gibi toz metalürjisi teknikleriyle ile monolitik yapıya sahip hale getirilebilirler.

Metal Borürlerin Kullanım Alanları

Metal borürler, her borürün kendine has özellikleriyle birçok kullanım alanına sahiptirler. Metal borürlerin endüstriyel kullanımı, çok yüksek sertlikleri, yüksek elektrik iletkenlikleri, ısıl yapısı ve kimyasal dayanıklılıkları gibi özelliklerindedir. Yüksek sertlik ve iyi aşınma özelliklerine sahip olmaları, onların teknolojide ince film kaplama veya yüzeylerin borlanması gibi uygulamalarda ekonomik olarak kullanılmasını sağlamıştır. Metal borürler veya borür kaplanmış metaller, yüksek sıcaklık reaktörlerinde, buharlaştırma kayıkçıklarında, krozelerde, pompa pervanelerinde, termokulp kılıflarında, türbin kanallarında, yanma hücresi kaplamasında, roket memelerinde, zırh plakalarında, pota malzemelerinde, fren ve debriyaj kaplamalarında ve magnetohidrodinamik güç üretiminde bazı parçalarda kullanılır. Magnezyum diborür (MgB_2), NMR(Nuclear Magnetic Resonance), MRI(Magnetic Resonance Imaging) gibi super iletkenlikten faydalanan cihazların mıknatıslarında kullanılır. Aliminyum Magnezyum Borür ($AlMgB_{14}$) ise çelik gibi demir esaslı malzemelerin işlenmesinde (kesme, öğütme vs) elmas yerine kullanılabilir.

Yüksek sıcaklıkta kimyasal dayanıklılıkları ve iyi elektrik iletkenliği özellikleriyle metal borürler, alüminyum ergitilmiş tuz elektrolizinde inert elektrot olarak ve yüksek sıcaklık elektrik kontağı olarak kullanılmaktadırlar. Çelik sanayinde ferrobör kullanılarak çeliğe sertleştirilebilme özelliği verilmekte olup ayrıyeten çelik sanayinde ve yüksek iletkenlikli bakır üretiminde kalsiyum hegzaborür(CaB_6) deoksidan olarak kullanılır. Lantanyum hegzaborür(LaB_6) ve Seryum hegzaborür(CeB_6) yüksek akım

yoğunluklu elektron mikroskopu elektrotlarında, elektron ışını ocaklarında, yüksek çözünürlüklü dedektörler için termiyonik elektron verici olarak, yüksek enerjili optik sistemlerde ve ve yüksek elektron yayını gerektiren diğer aletlerde kullanılır.

Evropiyum hegzaborür(EuB_6), nükleer reaktörlerde nötron emici malzeme olarak kullanılmaktadır. Zirkonyum diborür(ZrB_2), nötron yakalama özelliğinin düşük olması ve korozyona dayanıklılığı nedeniyle nükleer reaktörlerin yapı malzemesi ve termoelement kılıf olarak uygulama alanı bulmaktadır. Ayrıca çeşitli metal borürler hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonların da katalizör olarak da kullanılmaktadırlar.

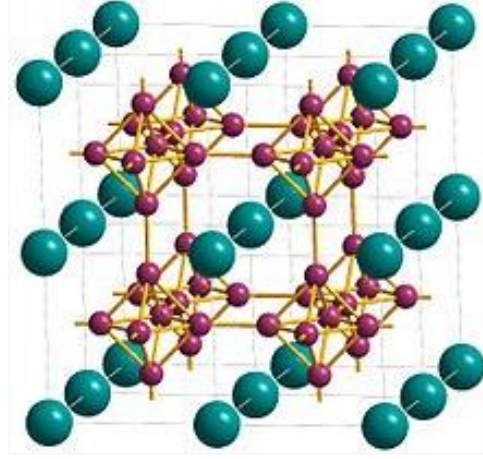
Kalsiyum Hegzaborür

Kalsiyum Hekzaborürün Atomik Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2A grubu alkali metal borürü olan ve bor yönünden zengin yapıdaki kalsiyum hegzaborür (CaB_6), 1960'lardan sonra ortaya çıkarılmıştır. Siyah parlak renkli, toz formunda, oksijensiz, metalimsi, inert ve refrakter bir metal borür bileşiğidir.

Kristal yapısı kübiktir ve bu kübik örgü birimi, B_6 oktahedrelerin birbirine B-B kovalent bağlarıyla bağlanmasıyla oluşmuştur. Borürde B_6 biriminin kovalent bağlı ağ yapısını tamamlaması yani tüm orbitallerinin tam doldurulması için iki elektrona gereksinimi vardır ve birim, bu iki elektronu kalsiyum atomundan almaktadır [49].

Kalsiyum atomları bu kübün köşelerindeki sekiz adet B_6 birimi tarafından çevrilmiştir ve kübik yapının boşluğunda yer almaktadır. Her bir bor oktahedrali de köşelerinde kalsiyum atomu bulunan bir kübün merkezindedir. Böylece etkin olarak her bir kalsiyum atomu birbirine eşit yirmi dört adet bor atomu ile koordinasyona sahiptir [46].



Şekil 1.44. Kalsiyum Hekzaborürün Kristal Yapısı [48]

Kalsiyum hekzaborür Çizelge 1.21’de de görüldüğü gibi düşük ısıl genleşme katsayısına, düşük elektriksel dirence, yüksek sertliğe, yüksek ergime sıcaklığa, yüksek kimyasal karalılık ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ayrıca inert atmosferde 2200°C’ye, oksitleyici atmosferde 700°C’ye kadar dayanıklıdır [47].

Çizelge 1.21. Kalsiyum Hekzaborürün Genel Özellikleri [47]

Özellikler	Değer
Kristal Yapısı	Kübik
Kaynama Noktası	2235 °C
Vickers sertliği	27 GPa
Isıl genleşme katsayısı (25 °C)	$6,5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$
Isıl iletkenlik (25 °C)	$70 \text{ Wm}^{-1} \cdot K^{-1}$
Elektriksel direnç (25 °C)	$10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
Sertlik	8 – 9 Mohs
Maksimum sıcaklık dayanımı	Oksitleyici atmosferde 700 °C İnert atmosferde 2200°C

Ferromanyetizma, termoelektrik ve yarı iletkenlik gibi elektronik özellikleri en dikkat çekici özellikleridir. Su, metanol ve etanol gibi çözücülerde çözünmezken asitlerde yavaşça çözünmeye uğrar.

Kalsiyum Hekzaborürün Kullanım Alanları

Diğer tüm borürler gibi en karakteristik özelliği olan sertliğinden dolayı bor karbürle birlikte yapılan kompozit uygulamalar da aşındırıcı olarak kullanılmaktadır[50]. Aynı zamanda yüksek sıcaklık malzemesi, yüzey koruması ve aşınmaya dayanıklı malzeme olarak da kullanım alanı vardır. Özellikle kalsiyum hekzaborürden yapılmış tuğlalar, nükleer güç endüstrisinde kuruluş ve başlangıç yıllarından beri tabakalar veya toz halinde briketlenmiş şekilde nötron engelleyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda gösterdiği ferromagnetik özelliği sayesinde nükleer güç üretimlerinde de kullanılmaktadır.

Bor triklorür, kalsiyum bor hidrür ve bor nitrür gibi bileşiklerin sentezinde ve bazı bileşiklerin redüklenmesinde kullanılabilir. Sıcak katot malzemesi olarak ve pil sistemlerinde anot malzemesi olarak kullanılabilir. Bunlara ek olarak kalsiyum hekzaborür sahip olduğu çeşitli elektriksel özellikleri nedeniyle n-tipi termoelektrik malzemeler için ümit verici bir adaydır.

Bir başka kullanımı ise bakırın deoksidasyonu içindir. Bakır rafinasyonunda bakır içindeki serbest oksijenin gidermek için kullanılan fosfor, lityum gibi deoksidanlar, bakırın özelliklerini düşürdüğü için bunların yerine serbest oksijeni gidermek ve mekanik, elektriksel özellikleri arttırmak için kalsiyum hekzaborür ve bor ilavesi yapılmaktadır. Kalsiyum hekzaborür, özellikle demir-çelik üretiminde; konvertörlerde, elektrik ark fırınlarında ve pota metalurjisinde kullanılan ana refrakter malzeme olan magnezya karbon (MgO-C) tuğlalara katılarak bu refrakterlerin oksidasyon ömrünü ve mukavemetini arttırmak amaçlanmıştır. Aynı zamanda, refrakter özellik gösteren kalsiyum hekzaborür, refrakter uygulamalar için alternatif bir malzemedir.

Refrakter Malzemeler [70]

Temel olarak, yüksek sıcaklık altında fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyan dayanıklı malzemelere refrakter malzemeler denilmektedir.

Refrakter Malzemelerden Beklenen Özellikler

- Yüksek sıcaklıklarda, ergimeden ve deforme olmadan, yani şekil değiştirmeden ve boyut değişikliği olmadan kararlılığını sürdürmeli ve kullanılabilirlidir.
- Fırına yapılacak şarj ve yüklenen malzemelerin ağırlığına, darbelerine, sürtünmelerine, mekanik aşınma ve tüm mekanik etkilere karşı düşük ve yüksek sıcaklıkta dayanım gösterebilmelidir.
- Ani ısı değişimlerine, yani termal şoka dayanabilmelidir.
- Isıtma ve ergitme sonucunda ortaya çıkan metal buharları, sıcak gazlar, sıvı metal ve cüruf ile reaksiyona girmemelidir.
- Düşük termal genişleme katsayısına sahip olmalıdır.
- Fırın içi astarı için termal iletkenliğin ve korozyonun birlikte düşürülmek amacıyla en az miktarda porozite istenirken, yalıtım için tamamen termal iletkenliğin düşük olması yüksek poroziteli yapı istenmektedir. Kullanım alanına göre gözenek yapısı ayarlanabilmelidir.
- Termal iletkenlik özelliği normalde düşük olması istenirken, dışarıdan ısıtılmalı pota ocaklarının refrakterlerinde özel olarak yüksek olması istenir. Kısaca, gerektiğinde yüksek, gerektiğinde ise düşük termal iletkenlik sağlayabilmelidir.
- Ucuz ve ekonomik olmalıdır.
- Yüksek servis ömrüne sahip olmalıdır.

Ancak yukarıda tanımlanan özelliklere sahip metal ve alaşımlar refrakter malzeme tanımının dışında kalmaktadırlar. Refrakter malzemelerde bünye; metalik bir bileşene sahip olabilir, ama tamamen metal ve alaşım olamaz. Bu sebeple refrakter malzemeler ISO tarafından şöyle tanımlanmaktadır: “Refrakter Malzemeler, bünyelerinin tamamı metal veya alaşım olmayan fakat metalik bir bileşime sahip olabilen ve refrakterliği 1500°C olan malzeme ve mamullerdir.”

Refrakter malzemeler birçok özelliklerine göre sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma, refrakterlerin kimyasal ve mineralojik içeriklerine (asidik, bazik, nötr), kullanılan hammadde çeşitlerine (kil, kil içermeyen), ateşe dayanıklılıklarına veya refrakterlik ısıya, nihai ürün şekillerine (sulu, yaş, yarı yaş, kuru, ergitilerek döküm yolu ile şekillendirme) veya ürünün fiziksel şekline, kullanım alanına ve refrakter malzemedeki bağlanmanın yapısına göre yapılabilir.

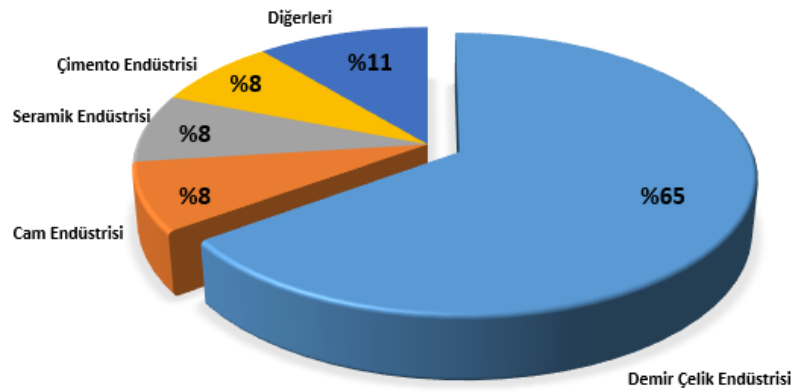
Alümina, silika, magnezit, kalsiyum oksit (kireç) yaygın refrakter malzemelerdir. Günümüzde kullanılan refrakterlerin çoğu hala kil esaslı alüminasilikat (silisli ateşkili, ateş tuğlası ve alüminalı ateşkili) ve alümina (andalusit, mullit ve boksit esaslı) tuğlalardır.

Refrakter Malzemelerin Kullanım Alanları

- Metallerin ergitilmesi ve işlenmesi için kullanılan fırınlarda,
- Cam eritme ve seramik pişirme fırınlarında,
- Çöp yakma tesislerinde,
- Ateş ve alevin bulunduğu tesislerde tavlama ve sertleştirme işlemi için kullanılan fırınlarda,
- Çimento sanayinde,
- Kimya sanayinde demir-dışı metallerin ve petrokimyasalların üretiminde,
- Pota malzemesi olarak, termo elemanların korunmasında ve elektrikli ısıtıcıların yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadırlar.

Günümüzde, demir-çelik endüstrisi üretilen tüm refrakterlerin yaklaşık %65'ini kullanmaktadır. Refrakterler yüksek sıcaklık fırınlarının iç astarlarını oluşturmakta ve metal astarların dayanamadığı sıcaklıklarda üretime olanak sağladığından endüstriyel verimliliğin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Refrakter malzemelerin kullanıldığı diğer alanlar tüketimdeki yapılarıyla birlikte Şekil 1.45'de verilmiştir.

Şekil 1.45. Refrakter Malzemelerin Kullanım Alanları ve Tüketimdeki Payları



2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Mevcut sentez reaksiyonlarına göre kalsiyum hegzaborür, genellikle cevherlerin işlenmesinden elde edilen ürün veya yarı-ürünlerden elde edilmektedir. Bu sebeple reaksiyonlar birden fazla basamakta gerçekleşmekte olup elde edilen kalsiyum hegzaborürün maliyeti düşürülememektedir. Literatürde yer alan birçok çalışma bazı yöntemler temel alınarak gerçekleştirilmiştir.

2.1 Kalsiyum Oksit, Kalsiyum Hidroksit Gibi Kalsiyum İçeren Bazı Bileşiklerin Doğrudan Elementel Bor İle Reaksiyonuyla Gerçekleşen Sentezler

Kalsiyum içeren bileşiklerin doğrudan bor ile reaksiyonuyla kalsiyum hegzaborür sentezlenebilmektedir. Son ürünün karbürler ya da serbest grafit tarafından kirlenmesinin önüne geçmek amacıyla karbon yerine elementel bor kullanılmaktadır. Bu yöntem küçük ölçekli üretimler için kullanılmaktadır. Ürünün saflığı ise reaktiflerin saflığına bağlıdır.

1998 yılında **Otani S.**, polivinilbutiral etanol çözeltisinin bağlayıcı olarak eklendiği Ca(OH)_2 ve amorf bor karışımını vakum altında presleyerek 1700°C 'de ısıtmış ve yüzer bölge yöntemi ile kalsiyum hegzaborür sentezlemiştir [51].



2010 yılına gelindiğinde **Xin S. ve arkadaşları**, elementel B ve Ca ile 1 GPa basınç ve $950\text{-}1150^\circ\text{C}$ arası kademeli sıcaklık koşullarında kalsiyum hegzaborür sentezlemiştir. Reaksiyon sıcaklığı kalsiyumun erime noktasına ($\sim 850^\circ\text{C}$) ulaştığında, kalsiyum erimiş ve B, erimiş Ca içerisinde çözündürülmüştür [52].



Ayrıca kalsiyumun oksidi ile de kalsiyum hegzaborür sentezlenebilmektedir. Kalsiyum oksitten gelen oksijen borun uçucu oksidi şeklinde giderilir.



2019 yılında **Griffond A. C. M.**, kalsiyum hidrürün ısı ile ayrışması şeklinde de elementel bor ile kalsiyum hegzaborür elde edilebileceğini göstermiştir [53].



Elementel borun kullanıldığı prosesler, görüldüğü gibi yüksek sıcaklık ve basınç koşulları içermektedir. Ayrıca bor kaynağı olarak B, B₂O₃'ten daha pahalı ve daha serttir. Bu nedenle üretim maliyeti artmakta ve sertlikten dolayı öğütme süresinin uzaması da maliyeti arttırmaktadır[52].

CaB₆ senteziyle ilgili literatürdeki yöntemler arasında en başarılı yöntem karbotermal indirgeme yöntemidir.

2.2 Karbotermal Sentez Yöntemi

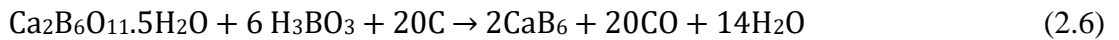
Kalsiyum oksit ve bor oksidin 1700-2000°C arası sıcaklıklarda karbon ile redüklenmesi yöntemidir. Borürlerin elde edilmesinde en çok tercih edilen yöntemdir.



Büyük ölçekli üretimler için uygundur. Ancak bu yöntemde metal oksidin buharlaşması bir sorun olmaktadır [49].

Kalsiyum kaynağı olarak direk kolemanit cevheri kullanılarak da iki yoldan kalsiyum hekzaborür elde edilebilmektedir. Bunlardan ilkinde 2004 yılında **Yıldız Ö. ve arkadaşları** çalışmalarında argon atmosferinde sinterlenen ağırlıkça %60-95 kolemanit ve ağırlıkça %4-25 petrol kok karışımının 1700-2000°C arası kademeli sıcaklıklarda grafit potada kokun kolemaniti redüklemesi ile kalsiyum hekzaborür üretilebileceğini göstermiştir. Burada CaB₆, erimiş cüruf olarak elde edilir [54].

İkinci olarak 2006 yılında **Orhan O.**, kalsiyum kaynağı olan kolemanit ve borik asit karışımının kokla elektrik ark fırınında redüklenmesiyle kalsiyum hekzaborür sentezlemiştir. Fakat çalışmasında reaksiyon sırasında oluşan kalsiyum boratları yapıdan uzaklaştıramamıştır.



Fakat direk cevher kullanıldığı için oluşan kompakt ürün içinde cevherden gelen demir, alüminyum ve silis gibi empüriteler vardır [47].

2.2.1 Bor Karbür Sentez Yöntemi

Yüksek kütle verimi nedeniyle hem karbotermik redükleme ajanı hem bor kaynağı olarak bor karbürün kullanıldığı karbotermik yöntem aynı zamanda bor karbür metodu denmektedir.

Burada B₄C hem reaktan olarak B hem de oksidin indirgenmesi için C sağlar. 2001 yılında **Zheng S. ve arkadaşları**, kalsiyum karbonat ve bor karbürün katı fazda kokla CaCO₃:B₄C:C=2:3:1 oranlarında redüklenmesiyle kalsiyum hegzaborür sentezi gerçekleştirmiştir. Reaktantlar karıştırıldıktan sonra, farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde çalışılmış ve sentezlenen CaB₆ morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Reaksiyon koşulları 2,5 saat sürede, 1400°C sıcaklıkta ve vakum altında (10-2 Pa) olarak belirlenmiştir [55].

Ayrıca 2009 yılında **Lin Z. ve arkadaşları** da CaCO₃-B₄C-C sistemini kullanarak 1400°C'de CaB₆ tozunu sentezlemişlerdir [56].



2015 yılında **Kakiage M. ve arkadaşları**, yoğunlaştırılmış borik asit (H₃BO₃) ve poli (vinil alkol) (PVA) ile havada termal ayrışma yoluyla geçici bor karbür (B₄C) oluşturmuş ve daha sonra kalsiyum karbonat (CaCO₃) tozu ile karıştırarak karotermal indirgeme ile kalsiyum hegzaborür (CaB₆) tozu sentezlemişlerdir. CaB₆ oluşumu, bir argon akışıyla 1400°C'de elde edilmiştir [57].

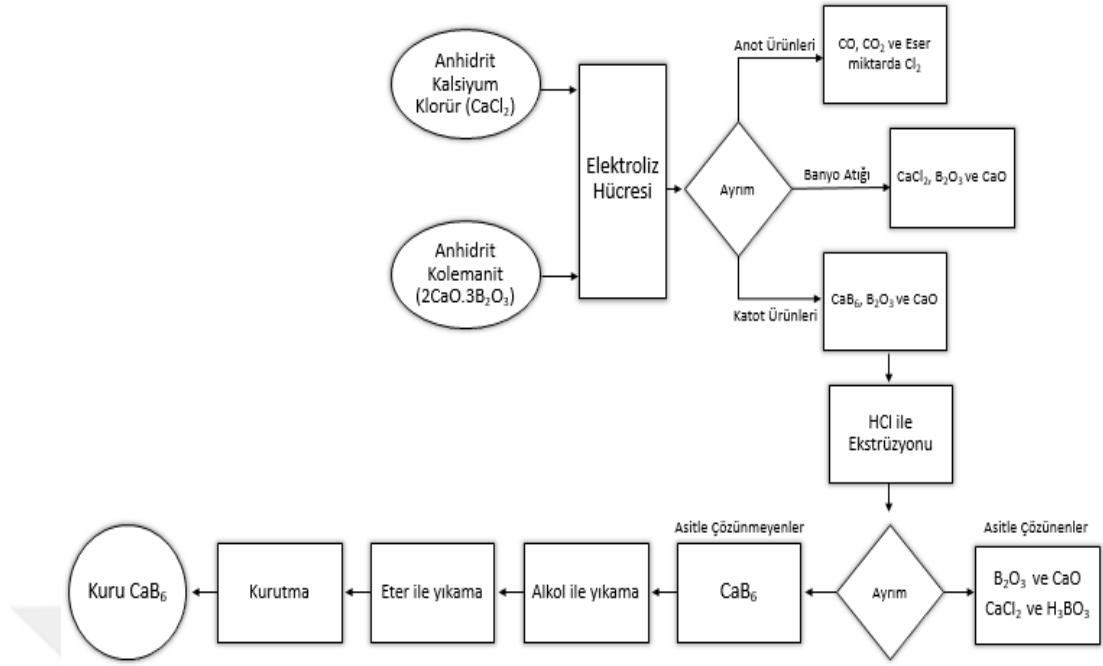
2016'da **Yılmaz Çakta D. ve arkadaşları** düşük maliyetli manitol (C₆H₁₄O₆), kalsiyum karbonat (CaCO₃) ve borik asitten (H₃BO₃) elde edilen bir jelin karbo / borotermal indirgenmesi yoluyla tek fazlı CaB₆ tozu sentezledi. Geçiş fazları olarak Ca₃B₂O₆, B₄C ve - Ca₂B₆O₁₁ oluşturuldu. Farklı sıcaklık ve reaksiyon süreleri ile reaksiyon gerçekleştirildi. 1300°C'de 6 saat süreyle çalışıldığında üründe kalıntı C ve bir miktar B₄C olduğu görüldü. Reaksiyonun atmosferik ortamda, ilave ısıl işlem uygulanmadan, bir argon akışında, 1500°C'de 6 saat veya 1400°C'de 12 saat koşullarında gerçekleştirilebileceği görüldü. Böylece ikincil faz olmadan ve B₄C gibi pahalı hammaddelere veya hammaddelerin karıştırılması gibi ekstra aşamalara ihtiyaç duymadan kalsiyum hegzaborür sentezi gerçekleştirdiler[58].

Tüm bu proseslere baktığımızda, karbotermal yöntemin nano boyutlu tozların sentezlenmesine olanak vermediği ve son ürün parçacık boyut dağılımının geniş olduğu bilinmektedir. Reaksiyonlar sonucu oluşan ve CaB_6 oluşumunu engelleyen CO gaz fazı ürünü gidermek için ekstra bir ısı işlem aşamasına ihtiyaç vardır. Bu nedenle bu yöntemde indirgemenin başarıyla tamamlanması için reaksiyonun potalarda yürütülmesine, yüksek tepkime sıcaklığına ve uzun tepkime sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. İndirgeme sonucunda nihai ürün bor, karbon veya bor karbür tarafından kirlenmekte ve kalıntılar oluşmaktadır. Bu safsızlıkların borürlerden ayrılması için ekstra öğütme ve asitle yıkama aşamaları gerekli olmaktadır [59].

2.3 Elektroliz Sentez Yöntemi

Elektroliz yöntemi, diğer metal borürlerin (toprak alkali metal borürlerin (CaB_6 , MgB_6 , SrB_6 gibi) ve Fe, Co, Ni, Mo ve W'in borürlerin) üretiminde de kullanılmakta olup endüstriyel ölçekli uygulamalar için uygundur. Bu yöntemde, bor oksit veya boraks ve elde edilecek metal borürün oksidi (CaO), metal halajenürler ve fluoroboratlara gibi uygun bir tuz içerisinde çözündürülerek ergimiş tuz banyosu hazırlanır. Bir grafit veya çelik katot ve grafit anot arasında $700-1000^\circ\text{C}$ arası sıcaklıklarda elektrolizi gerçekleştirilir ve CaB_6 katotta birikir.

1985 yılında **Soydan A. B.**, çalışmasında kalsiyum kaynağı olarak kolemanit kullanarak elektroliz yöntemiyle kalsiyum hegzaborür sentezlemiştir. Saf anhidrit kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$) ile anhidrit kalsiyum klorür (CaCl_2) belirli oranlarda karıştırılarak $900-1100^\circ\text{C}$ arası sıcaklıklarda 150 dakika süre ile grafit pota katot ve grafit anot kullanılarak elektroliz edilmiştir ve katot pota duvarlarında kristal olmayan bir ürün toplanmıştır. Atomik absorpsiyon ve klasik kimyasal analizler sonucunda söz konusu maddenin kalsiyum hegzaborür (CaB_6) yapısında olduğu saptanmıştır. Bu ürün potadan kazınmış, HCl ile ekstrakte edilmiş ve daha sonra su, alkol ve eter gibi çeşitli çözücülerde yıkandıktan sonra kurutularak CaB_6 elde edilmiştir [49].



Şekil 2.1. Elektroliz Yöntemi ile Kolemanitten Kalsiyum Hekzaborürün Üretim Akış Şeması [49]

2009 yılında **Wang X. ve Zhai Y.**, CaO-B₂O₃ ile sinterlenmiş numunelerden, 750°C'de CaCl₂-NaCl elektrolit kullanarak elektroliz yoluyla CaB₆ tozu sentezlemişlerdir [60].

2011'de **Angappan S. ve arkadaşları**, argon atmosferi altında 900°C'de CaO - B₂O₃ - LiF eriyiği hazırlamışlardır. Katot olarak elektro-parlatılmış bir molibden çubuğu kullanılmıştır. Elektrolizden sonra, katotta toplanan ürün çıkarılmış ve seyreltik HCl çözeltisi ve ardından üçlü damıtılmış su kullanılarak temizlenmiştir. Oluşan nihai ürünün CaB₆ olduğu belirlenmiştir [61].

2015 yılında **Yin H. ve arkadaşları**, CaB₆'yı, erimiş CaCl₂-NaCl'de katı CaB₂O₄'ün tek aşamalı elektroedüksiyonu ile sentezlediler. 600°C'de elektrolizden sonra katı CaB₂O₄, boyutları 20 ila 100 nm arasında değişen CaB₆ nanopartiküllerine dönüştürüldü. Elektrolitik sıcaklık 700°C'ye çıkarıldığında 0,2 ile 1 µm arasında değişen çaplarda iğne benzeri CaB₆ elde edildi [62].

2.4 Mekanokimyasal Sentez Yöntemi

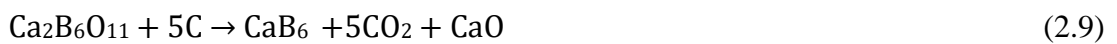
2012 yılında **Balcı Ö. ve arkadaşlarının** Ca ve B₂O₃ tozlarının başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı katı faz reaksiyonu ile CaB₆'nın elde edilmesi güncel literatüre bir ilktir. **Yu H. ve arkadaşları** 1999 yılında CaO ve B₂O₃ başlangıç malzemeleri ile çalışmış fakat ikili faz diyagramında sadece kalsiyum borat fazları elde edilebilmiştir[63]. Mekanokimyasal yöntem, yüksek enerjili bilyalı öğütme ile reaktant toz partiküllerinin öğütme ortamında çarpışmasından kaynaklanan iç enerjiye bağlı olarak oda sıcaklığında gerçekleştirilen katı faz reaksiyonlarını içerir. Bu sayede herhangi bir dış ısı uygulamasına gerek duyulmaz.

Başlangıç malzemeleri olarak kalsiyum elementi ve bor oksit stokiyometrik oranlarda harmanlanmıştır. Reaktant karışımı yüksek enerjili bilyalı değirmende 6 saat boyunca 1200 rpm dönüş hızı ile mekanik olarak parçalanmaya uğrar ve yüzey alanı artan moleküllerin birbiriyle çarpışmaları esnasında gerçekleşen reaksiyonla kalsiyum hegzaborür elde edilmiş olur. Aşağıda verilen denklem uyarınca reaksiyon süresi 3 ile 6 saat arasında değiştirilerek maksimum verim elde edildiği ve %99,87 reaksiyon dönüşüm oranına ulaşıldığı rapor edilmiştir.



Yan ürün CaO, reaksiyona girmemiş reaktantların ve bilyalardan salınan Fe'nin ayrılması için HCl ile liçlenmiştir. Nihai ürünler, tekrarlanan santrifüjleme, boşaltma, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra elde edilmiştir. Bahsedilen bu sentezde elementel kalsiyum ve bor oksit kullanımı maliyet artırıcı unsurlardır. Öte yandan, Ca ve B₂O₃ arasında güçlü bir reaktivite CaB₆ oluşumu için ek bir indirgeme ajanına ihtiyaç duyulmadığını da reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişimi ile çalışmalarında açıklığa kavuşturmuşlardır [1].

Yasemin A., 2021 yılında Balcı ve arkadaşlarının çalışmalarından yola çıkarak sentetik kolemanit ve karbon reaktifleri ile özel tasarım 12 hazneli yüksek enerjili bilyalı değirmende mekanokimyasal yöntemle CaB₆ sentezlemiştir. Herhangi bir ara basamak veya ara ürüne gerek duymaksızın, oda şartlarında sentez gerçekleştirilmiştir.

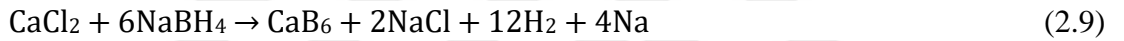


Karbon aşırılık oranı ve reaksiyon süresi değişken parametreler olarak ele alınmıştır. FT-IR analizi ile her bir değişken parametre için Ca-B bağlarının titreşim bantları absorptans değerlerine ait pik alanları belirlenerek en yüksek pik alanına sahip 1020 dakika 2 kat karbon aşırılık oranı optimum reaksiyon koşulları olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen ürün verimi 40%'tır.

Optimum şartlarda sentezlenen ürün içerisinde bulunan CaO'in ayrılması için 0,5 M HCl ile liç işlemi uygulanmıştır. Aşırı karbon kullanımından kaynaklı safsızlıklardan dolayı ise karbon 900°C'de kül fırınında yakılarak uzaklaştırılmış ve ürün saflaştırılmıştır [69].

2.5 Diğer Sentez Yöntemleri

Shi L. ve arkadaşları 2003 yılında reaktan olarak CaCl₂ ve NaBH₄ kullanılarak bir otoklavda 500°C gibi düşük bir sıcaklıkta başarıyla sentezlemişlerdir. Oluşan ürün XRD ve Raman spektrumları ile analiz edildiğinde CaB₆ olduğu görülmüştür[64].



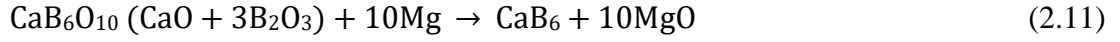
2004'te ise **Xu T. T. ve arkadaşları** tek kristalli CaB₆'nın, Ni katalizör varlığında 860-900°C'de kalsiyum oksit (CaO) tozları üzerinde diboranın (B₂H₆) pirolizi ile elde edilebileceğini göstermiştir [65].

Daha sonra 2007'de **Xu J. ve arkadaşları** tarafından büyük ölçekli kalsiyum heksaborür (CaB₆) nanoyapıları, hidrojen ve argon ile karıştırılmış kalsiyum (Ca) tozları ve bor triklorür (BCl₃) gazı kullanılarak yaklaşık 1000°C'de kendi kendine katalizör yöntemiyle kuvars tüplü geleneksel bir tüp fırınında başarıyla sentezlenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçişli elektron mikroskobu (TEM) ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) kullanılarak numunelerin bileşimlerini, ürünlerin morfolojileri ve yapılarını karakterize etmişlerdir [66].



Ayrıca 2010 yılında **Huang X. ve arkadaşlarının** çalışmasında CaB₆O₁₀ ve Mg'nin yanma sentezi ile kalsiyum heksaborür sentezlenmiştir. Susuz kalsiyum heksaborat ve magnezyum karıştırılarak pelletlenmiş ve kül fırında yanma reaksiyonu

gerçekleşmiştir. Oluşan yanma ürünü MgO ve yan ürünlerden ayrıştırılmak için HCl ile liç edilmiş, yıkanmış ve kurutulmuştur. Böylece nihai ürün elde edilmiştir [67].



Son olarak 2016 yılında **Bao L. ve arkadaşları**, CaO'nun NaBH₄ ile 1000-1150°C'de 2 saat boyunca reaksiyonu ile ultra ince CaB₆ tozlarını sentezlediler. 1000°C'de, CaB₆ ürünü aglomere nanopartiküllerden oluşuyordu. Sıcaklık 1100°C'ye yükseltildiğinde, nanopartiküllerin çoğu 20 nm boyutunda kristalli nanoküplere dönüştürüldü. Sıcaklık 1150°C'ye ulaştığında, 150 nm'ye ulaşan tane boyutunda belirgin bir artışla mükemmel nanoküpler oluştur [68].



3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler aşağıda çizelge halinde verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Kimyasal Madde	Formülü	Kullanılan Miktarı	Kullanım Amacı	Markası
Kalsiyum Metaborat	Ca(BO ₂) ₂	~ 13 gr	Reaktant Malzeme	Alfa Aesar, 99%
Aktif Karbon	C	~ 2.2 gr	Reaktant Malzeme	Sigma Aldrich, 99%
Potasyum Bromür	KBr	~ 32.3 gr	FTIR Analizi İçin Numune Hazırlama	Sigma Aldrich, 99%

Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

- **Kuru Hava Stabilizörü (Etüv)** (NÜVE FN 120 Marka): Reaktantlar hazırlanırken kalsiyum metaborat içindeki ve analiz için numune hazırlarken KBr içindeki olası nemi uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Aynı zamanda saflaştırma işleminin sonra numuneyi kurutma amacıyla kullanılmıştır.
- **Kül Fırını** (Protherm Marka): Ürün numunesindeki aşırı karbonu uzaklaştırmak için kullanılmıştır.
- **Hassas Analitik Terazisi** (AND GR-200 Marka): Reaktantların stokiyometrik oranlara göre karıştırılabilmesi ve, analiz için numune hazırlarken ürün ve potasyum bromürün belirlenen oranda karıştırılması için kullanılmıştır.
- **Manuel Pelet Pres Makinası** (Graseby Specac Marka): Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisinde analiz için ürün ve potasyum bromür karışımından elde edilen numunenin peletlenmesi için kullanılmıştır.

- **Speks Tipi Bilyalı Çalkalayıcı (Özel İmalat 2 Hazneli 3 KW Trifaze):** Üç boyutlu yüksek enerjili çalkalama sağlayarak reaktörlerin içerisinde var olan farklı boyutlardaki bilyelerin yardımıyla katı faz reaksiyonunun gerçekleştirilmesi için kullanılmıştır.
- **Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi (Perkin ELMER Spectrum 65 Marka):** Kalsiyum hegzaborürün karakterizasyonu ve sentez reaksiyonu için optimum şartların belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

Çalışmada katı faz reaksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile gerçekleştirilen sentez çalışmalarında speks tipi bilyalı çalkalayıcıda üç boyutlu yüksek enerji çarpımlı reaksiyonlar gerçekleştirilmektedir yani katı fazlı mekanokimyasal bir yöntemdir. Reaktörlerin içeriğinde var olan farklı boyutlardaki bilyeler, yüksek enerjili çarpımları sayesinde katı reaktiflerin tanecik boyutunu küçülterek yüzey alanını artırmaktadır. Aynı zamanda katı faz reaksiyonları reaktant toz partiküllerinin öğütme ortamında yüksek hızlarda çarpışmasından kaynaklanan iç enerji artışına bağlı olarak bir dış ısı uygulamasına ve katalizör kullanmaya gerek duymaksızın oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Bu katı fazlı mekanokimyasal yöntem, homojen malzeme üretmeyi mümkün kılan ve diğer yöntemlere nazaran oldukça ekonomik bir yöntemdir. Sonuç olarak bu yöntemle geleneksel metotlarda var olan limitasyonlar ve yüksek proses gereksinimleri gibi verim düşürücü ve maliyet artırıcı unsurlar ortadan kaldırılabilmektedir.

Bu çalışmada kalsiyum hegzaborürü ekonomik olarak sentezlemek ve bununla birlikte bağımsız proses değişkenlerinin etkisini inceleyerek optimum proses koşullarını belirlemek amaçlanmıştır. Bilye/toz oranı, bilye çapı ve dönme hızı sabit tutulmuş ve reaktant karbonun aşırılık oranı ve reaksiyon süresi proses parametreleri olarak incelenmiştir. Ölü alan oluşumunu engellemek ve iyi bir öğütme sağlamak amacıyla farklı boyutlardaki bilyeler tercih edilmiş ve deneylerde bilyeler hiç değiştirilmemiştir. Bilye/toz oranı öğütme prosesi için çok önemli bir değişkendir. Bu çalışmada bilye/toz kütle oranı 25/1 olarak belirlenmiş ve bu orana göre reaktöre yüklenecek bilye ve reaktant miktarları hesaplanmıştır. İki hazneli özel imalat speks tipi bilyalı çalkalayıcı,

2 adet sertleştirilmiş çelik reaktör ve farklı boyutlarda sertleştirilmiş çelik bilyalar kullanılmıştır.

Metallerin yükseltgenmeye karşı olan aşırı ilgileri ve alkali metallerin maliyet yönünden daha avantajlı olması karbonun oksijen tutucu olarak kullanılması için tercih sebebi olmuştur. Kalsiyum metaborat hem kalsiyum hem de bor kaynağı olarak kullanılmıştır. Stokiyometrik oranlar dahilinde, gerçekleştirilmeye çalışılan reaksiyon denklemi uyarınca kalsiyum metaborat ve oksijen tutucu (redüktant) olan aktif karbon her bir deney için hassas terazide tartılarak reaktör içerisine bilyelerle birlikte yerleştirilmiştir. Önce öğütme süresinin CaB_6 sentezine etkisini belirlemek amacıyla reaktantların oranı 1 kabul edilerek 500-1000-1500-2000-2500 dakika öğütme sürelerinde reaktörler speks tipi öğütücüye bağlanarak dakikada 1200 devirle 3 boyutlu yüksek enerji çarpımlı mekanik etkiye maruz kalmıştır. Daha sonra karbonun aşırılık oranının etkisini belirlemek amacıyla deneylerle tespit edilen uygun sürede 0.968-1.07-1,5-2-3 aşırılık oranlarıyla çalışılmıştır. Böylece oda şartlarında öğütme işlemi ve reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Kalsiyum metaborat oksijenini kaybettiğinde, homojen dağılıma sahip ve ince toz formunda kalsiyum hegzaborür olduğu düşünülmektedir. Ayrıca gerçekleştirilmeye çalışılan reaksiyon denklemine göre oluşan ürün safsızlıklar içermektedir. Bu safsızlıkların aşırı karbon ve CaO olduğu bilinmekle birlikte potadan veya bilyelerden de gelebilecek safsızlıklar içerebilir.

Ürünün karakterizasyonu ve sentez reaksiyonu için en iyi şartların belirlenmesinde Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektrometresi analizine başvurulmuştur. Infrared (IR) spektroskopisi, moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Analiz esnasında bileşiğin kimyasal yapısını korumakta olup aynı zamanda miktarsal analize de olanak sağlamaktadır.

Numune hazırlarken homojenizasyon için dörtleme yöntemi kullanılmıştır. Reaktörden alınan ürün spatül yardımı ile dört eşit parçaya bölünmüş ve her birinin ortasından numune alınarak istenilen numune miktarına ulaşılan kadar işlem tekrarlanmıştır. Her bir ürün, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR)

Spektrometresinde spektrumlarının çekilebilmesi için infrared bölgesinde absorpsiyon göstermeyen referans malzemesi KBr ile 1'e 300 oranında 0,0083 gram ürün numunesi ve 2,492 gram potasyum bromür harmanlanmış ve öğütülmüştür. Buradan elde edilen karışım bir presste 8 tonluk basınç uygulanarak 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında bir tablet haline getirilmiştir. Her karışımdan analiz için 0,5 gram ağırlığında 5 adet pellet hazırlanmıştır. Kullanılan KBr'nin nem içermemesi IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmemesi açısından önemlidir. Bu nedenle elde edilen tabletler içindeki olası nem analiz öncesi etüv yardımıyla ısıtma işlemi uygulanarak uzaklaştırılmıştır.

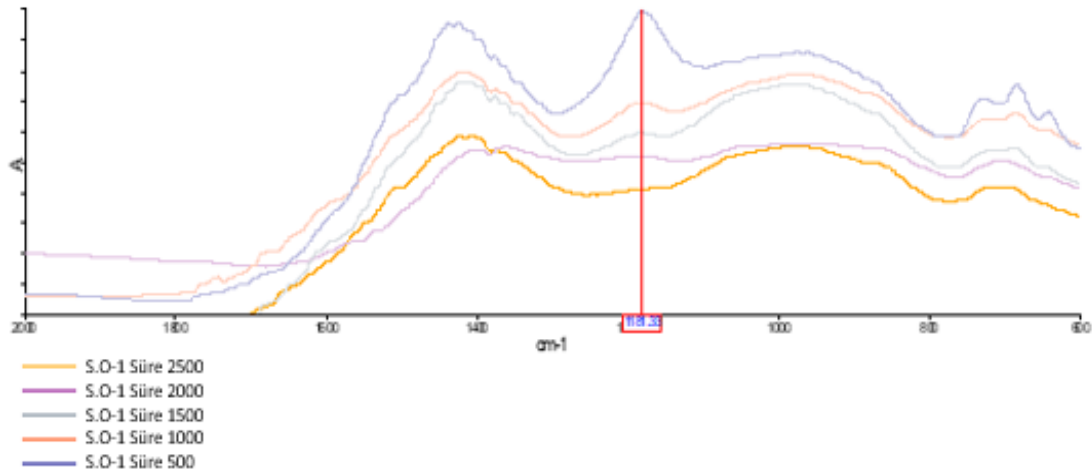
Analiz aşamasında, çalışılan her bir reaksiyon süresi ve karbon aşırılık oranına göre Ca-B bağlarının titreşim bantları absorbans değerlerine ait pik alanları belirlenmiştir. 1500–2000 cm^{-1} bandında en yüksek pik alanının elde edildiği değere göre optimum reaksiyon koşulları ortaya konmuştur. Sonuçlar en az üç analiz sonucu ile kendi içerisinde doğrulanmıştır.

Belirlenen optimum koşullar ile elde edilen ürün önce kül fırınında yakılarak aşırı karbonun üründen uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra reaksiyon sonucu oluşabilecek maksimum CaO miktarı belirlenmiş ve CaO-HCl reaksiyonunun stokiyometrik oranlarına göre kütlece 37%'lik HCl'den 0,66 ml alınmıştır. Kalsiyum hegzaborürün HCl'de az da olsa çözünürlüğü olduğu bilindiğinden aşırı ürün kaybını engellemek amacıyla üzerine saf su ilave edilerek seyreltilmiştir. Ürün hazırlanan 0,4 M'luk asit çözeltisiyle oda sıcaklığında muamele edilmiştir. Bu liç işlemi ardından katı-sıvı ayırımı için filtreleme ve yıkama işlemi uygulanmıştır. Tozlar etüvde 105°C 'de kurutulmuş ve elde edilen saf ürün miktarı ile reaksiyon denklemi uyarınca verim hesabı yapılmıştır. Son olarak ürünü karakterize etmek için ikinci bir teknik olarak X-ışını Difraktometresi (XRD) kullanılmış ve elde edilen ürün içerisindeki fazlar belirlenmiştir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

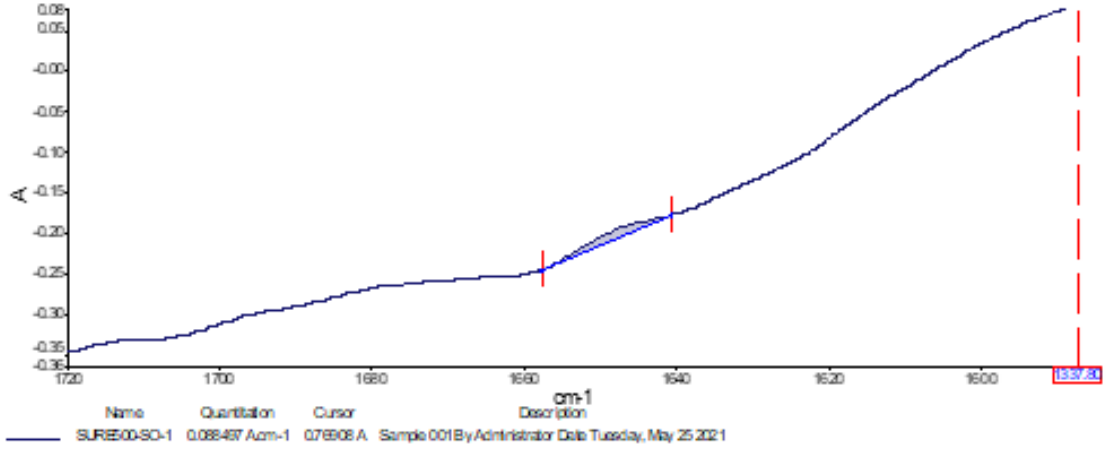
Ürünün karakterizasyonu ve sentez reaksiyonu için optimum şartların belirlenmesinde Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektrometresi analizine başvurulmuştur. İnfrared spektroskopi, bir molekülün atomlarının karakteristik titreşimlerine dayanan bir tekniktir.

İlk olarak karbon aşırılık oranını sabit tutarak reaksiyon süresinin ürün verimliliği üzerine etkisini araştırmak amacıyla, 500 dakika ile 2500 dakika aralığında farklı sürelerde çalışılmış ve üretilen toz numunelerin FT-IR spektrumları çekilmiştir. Süre arttıkça Şekil 4.1’de görüldüğü üzere 1181.33 cm^{-1} bandında pik şiddetinin giderek azaldığı görülmüş ve bu pikin kalsiyum metaborata ait olduğu öngörülmüştür. Bundan yola çıkarak süre 500 iken kalsiyum metaboratın tamamının reaksiyona girmediği ve oluşan ürün spektrumlarında kalsiyum metaborat karakteristik piklerinin yer aldığı sonucuna varılmıştır. Öte yandan reaksiyon süresi arttıkça bor kaynağı olan kalsiyum metaboratın reaksiyona girme oranının arttığı gözlemlenmiştir. Reaktantın tamamının reaksiyona girebilmesi için reaksiyon süresinin 1500 dakikanın altında olmaması gerektiği açıkça görülmektedir.



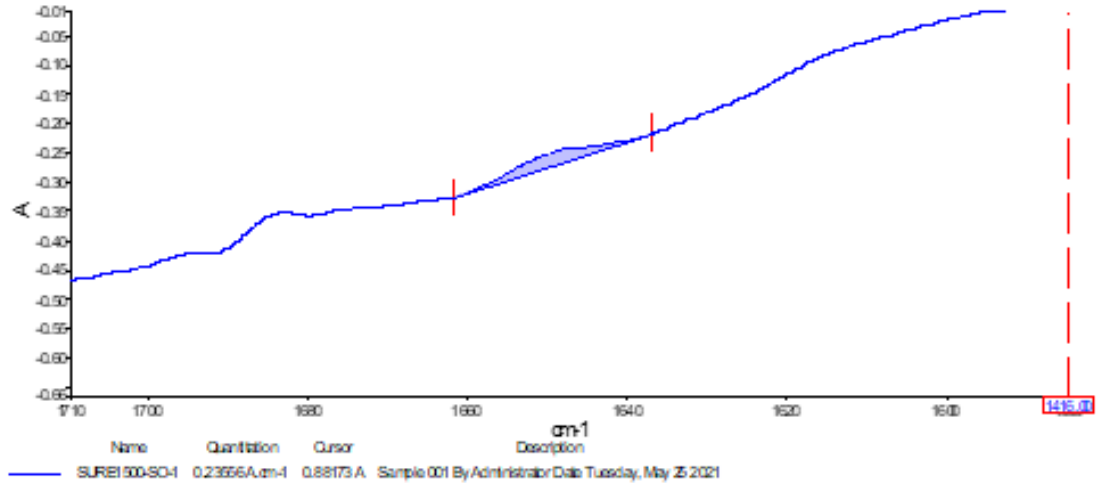
Şekil 4.1. Reaksiyon Süresinin Değişmesine Bağlı Olarak Ürün İçerisinde Yer Alan Kalsiyum Metaborat Spektrumları

Öte yandan 1500-2000 cm^{-1} bant aralığındaki pik şiddetinin reaksiyon süresindeki artışa bağlı olarak arttığı ve bu piklerin karakteristik Ca-B titreşimlerine ait olduğu öngörülmüştür. Ca-B titreşim bantlarının pik alan değerleri her bir süre değişkenine göre belirlenmiştir. Reaksiyon 500 dakikada gerçekleştirildiğinde Şekil 4.2’de 1500-2000 cm^{-1} bant aralığındaki pik şiddetinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Analizör yazılımı tarafından 0,09 olarak belirlenen pik alanı, 500 dakika reaksiyon süresinin kalsiyum metaborat tozlarının tamamının aşırı miktardaki karbon tozları ile çarpışarak reaksiyona girmesi için yeterli olmadığı çıkarımını doğrular niteliktedir. Bu sebeple reaksiyon süresi arttıkça 1500-2000 cm^{-1} bant aralığındaki pik alanının artması beklenmektedir.



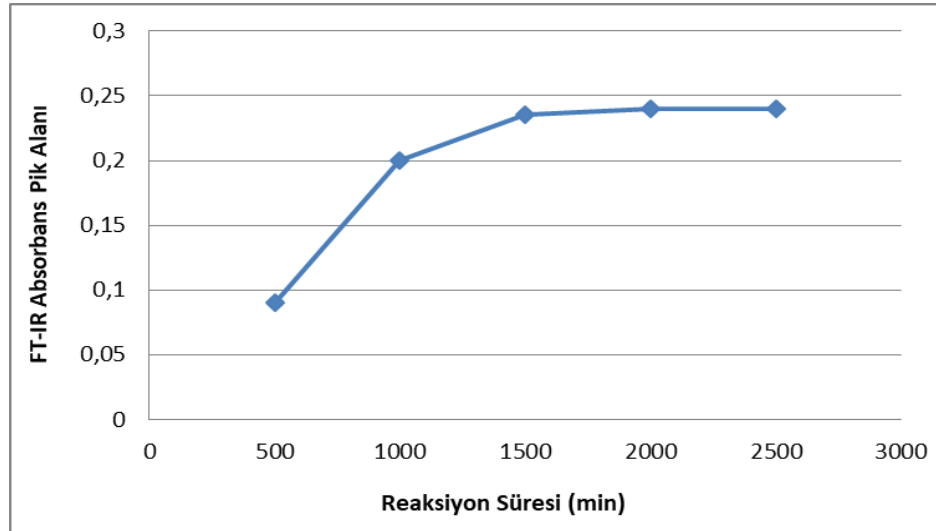
Şekil 4.2. 500 Dakika Reaksiyon Süresinde Ca-B Titreşim Bantlarının Pik Alanı

Süre 1500 dakika olduğunda Şekil 4.3 te görüleceği üzere pik şiddeti oldukça artmış olup analizörün yazılımı tarafından pik alanı 0,235 olarak belirlenmiştir. Buradan çıkarılacak sonuç reaksiyon süresinin artmasının reaktif tozların çarpışma ve reaksiyona girme yüzdesini arttırmakta etkili olduğudur.



Şekil 4.3. 1500 Dakika Reaksiyon Süresinde Ca-B Titreşim Bantlarının Pik Alanı

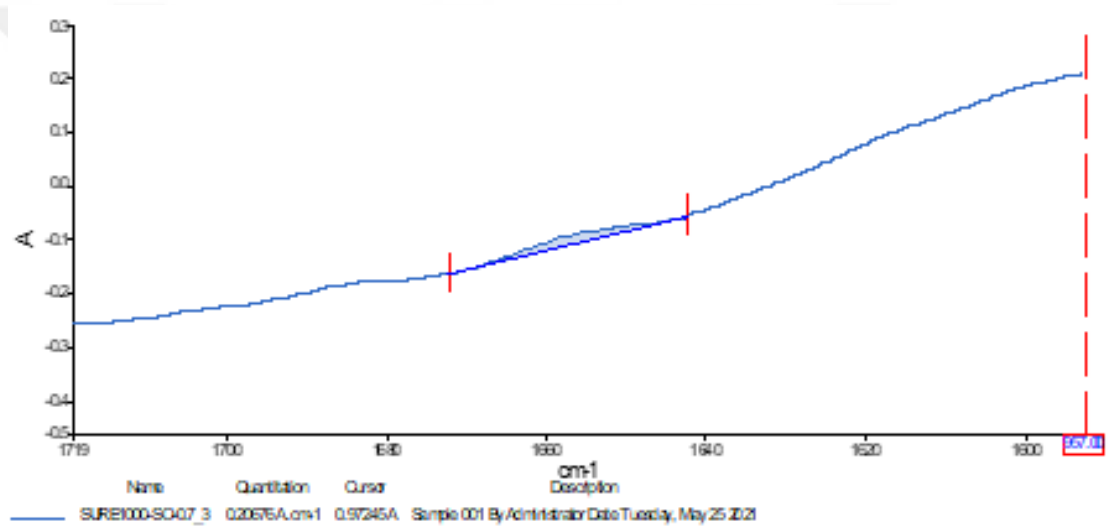
Süre 2500 dakikaya çıkarıldığında ise analizörün yazılımı pik alanını 0,24 olarak belirlenmiştir. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen ürünün pik alanları kendi aralarında karşılaştırıldığında Şekil 4.4'te görüleceği üzere 1500 dakikadan sonra reaksiyon süresinin uzatılmasının verim üzerinde ciddi bir etkisi olmadığı görülmektedir. Reaksiyon süresinin maliyet üzerindeki etkisi göz önünde bulundurularak optimum reaksiyon süresi 1500 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Reaksiyon Süresinin Kalsiyum Hegzaborürün FT-IR Absorbans Pik Alanı Üzerindeki Etkisi

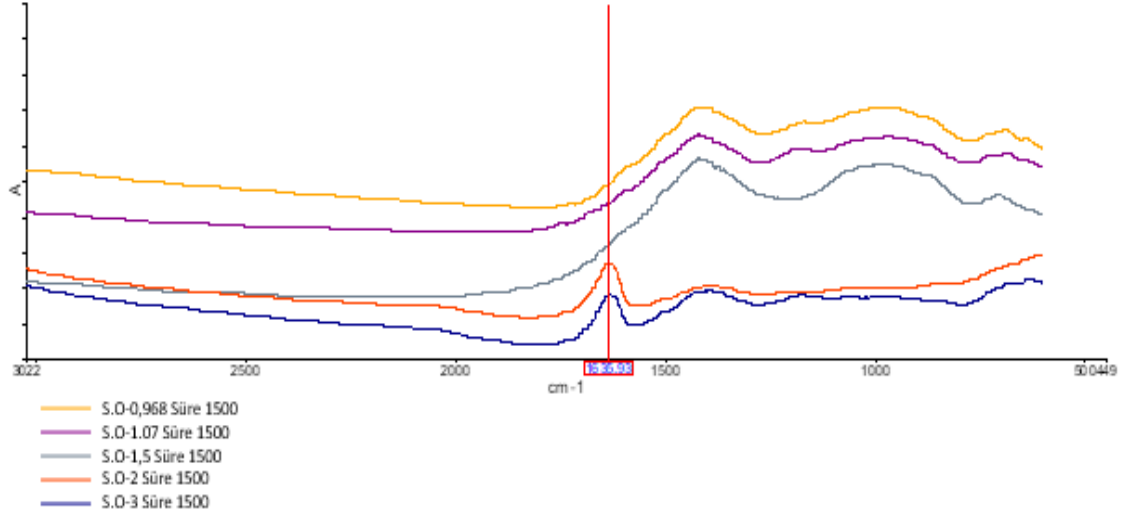
Bor kaynağı olan kalsiyum metaboratın tamamen reaksiyona girmesi için, birim hacimde daha fazla reaktifin çarptırmasını sağlamak amacıyla redüktant olan karbonun aşırı kullanılması gerektiği düşünülmüş ve çalışmada karbonun aşırılık oranı değişken parametre olarak ele alınmıştır.

Deneysel süreçte reaksiyon süresi sabit tutulmuş ve farklı karbon aşırılık oranlarında FT-IR spektrumları çekilerek Ca-B titreşim bantlarının pik alan değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.5'te karbon aşırılık oranı 1,5 kat kullanıldığında kalsiyum hegzaborürün 1500-2000 cm^{-1} bant aralığındaki pik alanı verilmiştir.



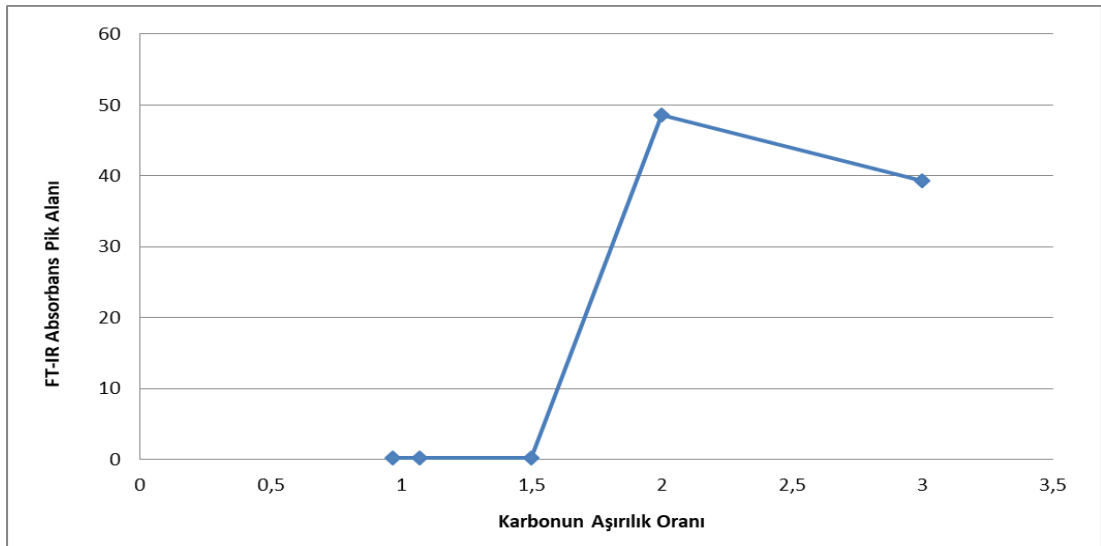
Şekil 4.5. Karbon Aşırılık Oranı 1,5 Kat İken Kalsiyum Hegzaborürün FT-IR Absorbans Pik Alanı

Gerçekleştirilen deneylerde Şekil 4.6'da da görüleceği üzere karbonun aşırılık oranı 1,5 kata kadar çıkarıldığında dahi pik şiddetinde kayda değer bir artış gözlenememiştir. Bu oran 1,5 kat üzerine çıkarıldığında kalsiyum hegzaborür pik şiddetinin ciddi oranda arttığı ve aşırı reaktif kullanımının reaksiyon verimini artırdığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.6. Karbon Aşırılık Oranındaki Değişime Bağlı Olarak Kalsiyum Hegzaborür Spektrumları

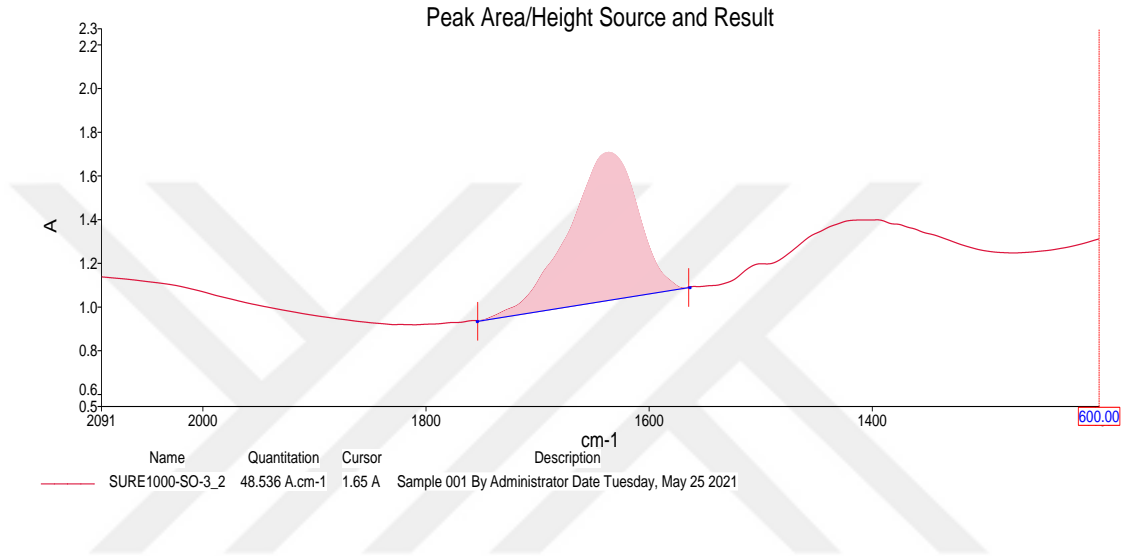
Şekil 4.7’de karbon aşırılık oranları karşılaştırıldığında, aşırılık 3 katına çıkarıldığında elde edilen pik alanının aşırılık 2 kat iken elde edilen alandan daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi üründe reaksiyona girmemiş aşırı karbonun artmasına bağlı seyrelme etkisidir. Bu nedenle maksimum verimin reaksiyon denklemi uyarınca gereken karbonun 2 kat aşırısının kullanılmasıyla elde edildiği ortaya konmuştur.



Şekil 4.7. Karbon Aşırılık Oranının Kalsiyum Hegzaborürün FT-IR Absorbans Pik Alanı Üzerindeki Etkisi

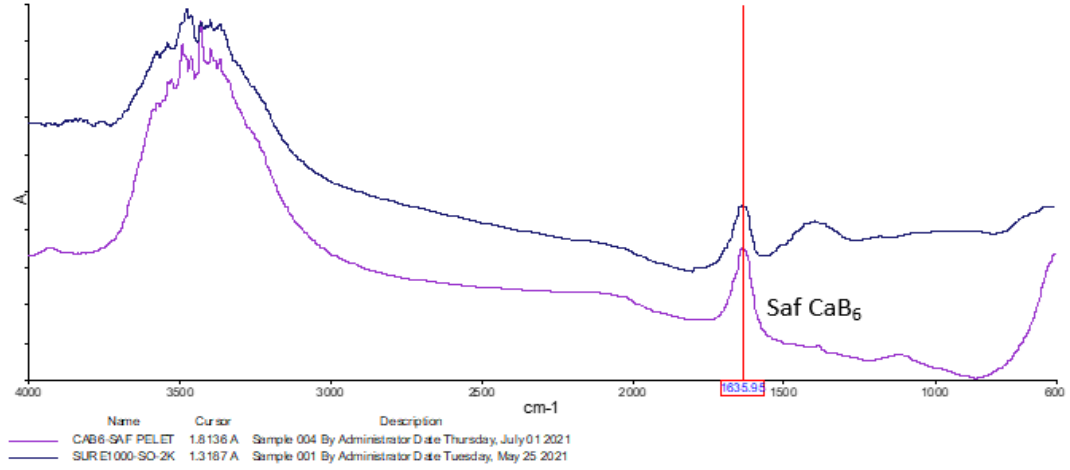
Sonuç olarak elde edilen analiz sonuçları değerlendirildiğinde reaksiyon verimini arttıran optimum şartların 2 kat aşırı karbon varlığı ve 1500 dakika reaksiyon süresi olduğunda karar kılınmıştır.

Optimizasyon tamamlandıktan sonra alınan spektrumda, en yüksek pik şiddetine sahip olan kalsiyum hegzaborürün FT-IR absorbans pik alanı Şekil 4.8’de verilmiştir. Analizörün yazılımı tarafından bu değer 48.536 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Optimum Reaksiyon Şartlarında Kalsiyum Hegzaborürün FT-IR Absorbans Pik Alanı

Optimum şartlarda üretilen ürün safsızlık içermektedir. Bu nedenle ürün içerisindeki aşırı karbon önce kül fırınında yakılarak uzaklaştırılmış ve daha sonra kalan ürün 0,4 M HCl asit çözeltisi ile liç işlemine tabi tutularak saflaştırılmıştır. Saflaştırma işlemi sonucu elde edilen saf kalsiyum hegzaborürün FT-IR spektrumları, Şekil 4.9’da karşılaştırma amacıyla saflaştırma öncesi elde edilen kalsiyum hegzaborür spektrumlarıyla birlikte verilmiştir.



Şekil 4.9. Optimum Reaksiyon Şartlarında Saflaştırma İşlemi Sonrası Kalsiyum Hegzaborürün FT-IR Absorbans Piki

Saflaştırma işlemleri sonrası 1500–2000 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin kalsiyum hegzaborür konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak arttığı Şekil 4.9'da açıkça görülmektedir.

Verim Hesabı

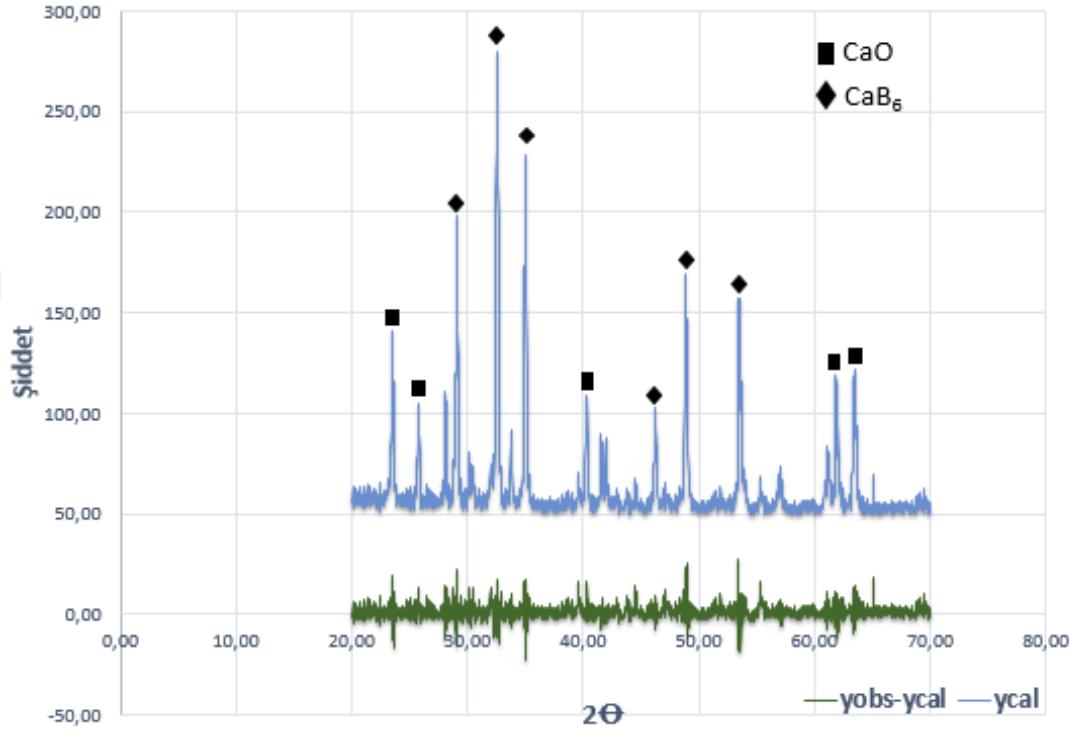
Şekil 4.9'da yer alan 1400 cm^{-1} bandındaki pik değerinin literatürde yer alan analizlere bakıldığında CaO'e ait olduğu [71] ve saflaştırma sonrası ürün içinde kalan CaO'in ihmal edilebilir düzeye indirildiği görülmektedir. Bu nedenle gravimetrik analizde hata getirmeyeceği ve elde edilen ürünün saf kalsiyum hegzaborür olduğu kabul edilmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyon denklemi uyarınca 0,0815 gram saf kalsiyum hegzaborür elde edilmiştir. Verim hesabı yapabilmek için teorikte 0,219 gram kalsiyum hegzaborür elde edilmesi gerektiği belirlenmiştir. Bu verilerden yola çıkarak;

$$\% \text{ Verim: } 100 \times \frac{\text{DeneySEL Ürün Miktarı}}{\text{Teorik Ürün Miktarı}} = 100 \times \frac{0,0815 \text{ gram}}{0,219 \text{ gram}} = 37\% \quad (4.1)$$

Yüzde 37'lik ürün elde edildiği görülmüştür. Kalsiyum hegzaborürün HCl asit çözeltisinde az da olsa çözünürlüğünün olduğu ve liç işlemi esnasında ürünün bir kısmının da çözünmüş olabileceği dikkate alınmalıdır. Ayrıca pota yüzeyinden kazanamamış bir miktar ürün olabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır. Bu nedenle reaksiyon veriminin %37 olduğunu söylemek doğru olmayacaktır. Elde edilen ürün verimi %37'dir. Covid-19 pandemi koşullarında üretimi durdurulduğundan saf kalsiyum hegzaborür tedarik edilememiştir. Bu nedenle verim hesabı saf kalsiyum

hegzaborürden elde edilecek kalibrasyon grafiği ile değil gravimetrik analiz ile yapılmıştır.

Son olarak ürün karakterizasyonu için toz numunelere uygulanan X-ışını difraksiyonu sonucu elde edilen veriler, literatürde yer alan önceki çalışmalardan elde edilmiş XRD verileri [59] ile karşılaştırılmış ve numunenin içerdiği fazlar belirlenmiştir.



Şekil 4.10 Optimum Reaksiyon Şartlarında Kalsiyum Hegzaborürün XRD Kırınım Desenleri [yobs: veri tabanında yer alan spektrumlar; ycal: deneysel çalışma sonucu elde edilen spektrumlar]

Sonuç olarak X-ışını difraksiyonu(XRD) yöntemi ile de reaksiyon denklemi uyarınca CaO ve CaB₆ sentezinin gerçekleştirildiği teyit edilmiştir.

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada pilot ölçekte kalsiyum hegzaborür sentezlenmiştir. Çalışmanın özgün yanı, reaktant olarak kalsiyum metaboratın hem kalsiyum hem de bor kaynağı olarak kullanılması suretiyle başka bir ara basamağa ve ara ürüne gerek duyulmaksızın kalsiyum hegzaborürün sentezinin sağlanmasıdır. Sentez, yüksek enerjili bilyalı öğütme ile reaktant toz partiküllerinin öğütme ortamında yüksek hızlarda çarpışmasından kaynaklanan iç enerji artışına bağlı olarak bir dış ısı uygulamaya, katalizör kullanmaya gerek duymaksızın oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Maliyet yönünden avantajlı olması karbonun oksijen tutucu reaktant olarak kullanılması için tercih sebebi olmuştur. Metallerin yükseltgenmeye karşı olan aşırı ilgileri, oksijenini kaybeden kalsiyum metaborattan kalsiyum hegzaborürün oluşumuna imkan tanımıştır. Katı fazlı mekanokimyasal yöntemle kalsiyum hegzaborür sentezi literatüre yakın zamanda kazandırılmış bir yöntem[1,69] olsa da kalsiyum metaboratın reaktif olarak kullanıldığı herhangi bir çalışma henüz mevcut değildir.

Mevcut sentez reaksiyonlarına göre kalsiyum hegzaborür, genellikle cevherlerin işlenmesinden elde edilen ürün veya yarı-ürünlerden elde edilmektedir. Bu sebeple reaksiyonlar birden fazla basamakta gerçekleşmekte ve bu durum maliyeti arttırmaktadır. Direk cevher kullanıldığında ise oluşan kompakt ürün içinde cevherden gelen demir, alüminyum ve silis gibi safsızlıklar bulunmaktadır.

CaB_6 senteziyle ilgili literatürdeki yöntemler arasında en başarılı yöntem karbotermal indirgeme yöntemidir. Reaksiyonlar sonucu oluşarak CaB_6 oluşumunu engelleyen CO gazını gidermek için ekstra bir ısı işlem aşamasına ihtiyaç vardır. Bu nedenle bu yöntemde indirgemenin başarıyla tamamlanması için reaksiyonun potalarda yürütülmesine, yüksek tepkime sıcaklığına ve uzun tepkime sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. İndirgeme sonucunda nihai ürün bor, karbon veya bor karbür tarafından kirlenmekte ve kalıntılar oluşmaktadır. Bu safsızlıkların borürlerden ayrılması için ekstra saflaştırma işlemlerine gerek duyulmaktadır. Bazı sentezlerde son ürünün kirlenmesinin önüne geçmek amacıyla karbon yerine elementel bor kullanılmaktadır. Elementel borun kullanıldığı prosesler de yüksek sıcaklık ve basınç koşulları içermektedir. Ayrıca bor kaynağı olarak B, B_2O_3 'ten daha pahalı ve daha

serttir. Bu nedenle üretim maliyeti artmakta ve sertlikten dolayı öğütme süresinin uzaması da maliyeti arttırmaktadır.

Bu çalışmada literatürde yer alan diğer yöntemler gibi reaksiyonun başarıyla tamamlanması için yüksek tepkime sıcaklığına veya yüksek basınca ihtiyaç duyulmamaktadır. Öte yandan yan ürün olan CaO, reaksiyona girmeyen aşırı karbon ve potadan gelen safsızlıkların varlığı nedeniyle extra saflaştırma işlemlerine burada da gerek duyulmuştur. Ayrıca diğer yöntemlere nazaran yüksek çalışma süresinde çalışmamız bir dezavantajdır.

Deneysel süreçte, reaksiyon süresi değişken parametre olarak ele alınmış ve reaksiyon süresinin artması reaktif tozların çarpışma ve reaksiyona girme yüzdesini arttırmakta etkili olmuştur. Fakat belirli bir süreden sonra reaksiyon süresinin arttırılmasının reaksiyon verimine katkısı ihmal edilebilir düzeye gelmiş ve reaksiyon süresi maliyeti arttıran bir unsur olduğundan optimizasyon yaklaşımına gidilmiştir.

Her ne kadar kalsiyum metaboratın yapısındaki kalsiyum ve bor atomlarının varlığı kalsiyum hegzaborür yapısının oluşması için yeterli olsa da eksik oksijen varlığında karbonun yanması karbon monoksit ile sonuçlanırsa başlangıçta yüklenmesi gereken karbon miktarını arttırmak gerekecektir. Ayrıca bor kaynağı olan kalsiyum metaboratın tamamen reaksiyona girmesi için, birim hacimde daha fazla reaktifin çarpışmasını sağlamak amacıyla redüktant olan karbonun aşırı kullanılması gerektiği düşünülmüştür. Bu sebeplerle karbonun aşırılık oranı değişken parametre olarak incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda optimum reaksiyon koşulları 2 kat aşırı karbon varlığı ve 1500 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiş.

Saflaştırma sonrası elde edilen miktar üzerinden %37'lik ürün verimi elde edilmiştir. Literatüre yeni kazandırılmış bir çalışmaya baktığımızda [69] oda şartlarında kolemanitten mekanokimyasal yöntemle sentezlenen kalsiyum hegzaborürün verimi %40 olarak belirlenmiştir ve bu sonuç çalışmamızı destekler niteliktedir. Reaksiyon sonrası oluşan ürünün potadan kazınması sırasında ürün kaybı yaşanması beklenebilir. Ayrıca kalsiyum hegzaborürün az da olsa asit içerisinde çözünürlüğü olduğu bilinmektedir. Bu sebeple liç işlemi sırasında elde edilen ürün miktarında kayıplar

yaşanması ihtimal dahilindedir. Bu nedenle reaksiyon veriminin %37 olduğunu söylemek doğru olmayacaktır.

Bor kimyasalları; insanlar, hayvanlar ve çevre sağlığı açısından bir risk taşıyamaları, bazı kullanım alanlarında alternatiflerinin bulunmayışı, bazı kullanım alanlarında ise alternatiflerine göre daha avantajlı olmaları nedenleri ile geniş bir kullanım alanına sahiptirler [17]. Kalsiyum hegzaborürün üretilmesiyle birçok sentez reaksiyonunda kullanılabilir, yapısında oksijen barındırmayan önemli bir ara ürün (örneğin kalsiyum bor hidrür sentezinde) ve amaca yönelik olarak uç ürün elde edilmiştir.

Ayrıca diğer tüm borürler gibi kalsiyum hegzaborürün güçlü karakteristik özellikleri sayesinde nükleer güç uygulamalarında ve üretiminde, kompozit uygulamalarda, refrakter endüstrisinde, kimyasal sentezlerde, pil sistemlerinde ve termoelektrik malzemelerde kullanımı her geçen gün yaygınlaşmakta olup gelecekte pek çok alanda kullanım için yüksek potansiyele sahiptir. Bu sebeple kalsiyum hegzaborürün diğer kullanım alanları araştırılmalıdır. Katma değeri çok yüksek olacak olan bor bileşiğinin bu çalışmada üretilmiş olması milli değerlerimiz ve ekonomik açıdan ümit vericidir. Fakat kalsiyum hegzaborürün senteziyle ilgili literatürde yeterince çalışma bulunmamaktadır. Bugün, borun hammadde ihracı ile yeterli katma değer sağlanamamaktadır. Kalsiyum hegzaborür gibi metal borürlerin yerli üretim çalışmalarına önem verilmesi ve yeni bor ürünlerinin ekonomik olarak üretilmesi katma değerini sağlanabilmesi için oldukça önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] Balcı Ö., Ağaoğulları D., Duman İ., Öveçoğlu L.M., Synthesis Of CaB₆ Powders Via Mechanochemical Reaction Of Ca/B₂O₃ Blends , Powder Technology 225, Pages 136-142, 2012.
- [2] Kılıç A.M., Bor Madeninin Türkiye Açısından Önemi ve Gelecekteki Yeri, II Uluslararası Bor Sempozyumu, Adana Çukurova Üniversitesi, Eskişehir-Türkiye, 23-25 Eylül 2004.
- [3] Samuk T.B., Yapı Malzemesi Üretiminde Kullanılan Bor Türevlerine Yönelik Çalışmaların Analizi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2015.
- [4] Helvacı C., Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye, 13-14 Mayıs 2004.
- [5] 'Periyodik Cetvelin 7. Sırasını Tamamlayan 4 Element!' Erişim Adresi: <https://evrimagaci.org/periodik-cetvelin-7-sirasini-tamamlayan-4-element-4081>, Erişim Tarihi: 15.01.2021.
- [6] Tomal T.D., Özkan Ş.G., Kurşun Ünver İ., Osmanlıoğlu A.E. , Bor Bileşiklerinin Özellikleri, Üretimi, Kullanımı Ve Nükleer Reaktör Teknolojisinde Önemi, İstanbul, Türkiye, Sayfa 86 - 95, 2016.
- [7] 'Bor Nedir Ve Borun Özellikleri' Erişim Adresi: <https://www.muhendisbeyinler.net/bor-nedir-ve-borun-ozellikleri/> Erişim Tarihi: 15.01.2021
- [8] 'Bor Elementi' Erişim Adresi: <https://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi>, Erişim Tarihi: 15.01.2021
- [9] 'Bor Elementi' Erişim Adresi: <https://www.tenmak.gov.tr/boren/tr/calisma- alanlari/bor-elementi.html>, Erişim Tarihi: 15.01.2021
- [10] 'Bor Mineralleri' Erişim Adresi: <https://www.jeogenc.net/bor-mineralleri-borun- kimyasal-ve-fiziksel-ozellikleri.html>, Erişim Tarihi: 16.01.2021
- [11] Yegül E. E., Bor Zenginleştirme Tesislerinde Ara Ürün Tenörlerinin Arttırılması İçin Yöntemlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.

- [12] 'Trakya Gazetesi' Erişim Adresi: <http://www.trakyagazetesi.com.tr/bor-dunya-ve-turkiyede-tarihcesi-makale,331.html>, Erişim Tarihi: 19.01.2021
- [13] Buluttekin M.B., Bor Madeni Ekonomisi: Türkiye'nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri, 2. Ulusal İktisat Kongresi, İzmir, Türkiye, Şubat 2008.
- [14] TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Bor Raporu, Temmuz 2003.
- [15] Semiz, B., Özpınar, Y., Ersoy, EY., Helvacı, C., Gediz Havzasındaki (Kütahya Batı Anadolu) Volkanik Kayaçların Jeokimyasal Özellikleri. 6. Jeokimya Sempozyumu, Mersin, 14-17 Mayıs 2014.
- [16] Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor Sektör Raporu, Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, 2016.
- [17] Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor Sektör Raporu, Mayıs 2020.
- [18] 'Bor Raporu' Erişim Adresi: https://www.maden.org.tr/resimler/ekler/6358599b7afb250_ek.pdf?tipi=5&туру=R&sube=0, Erişim Tarihi: 22.01.2021
- [19] Ertuğrul E., Bor ve Toryum Madenleri Sektörü, Sektörel Araştırmalar, Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, Ankara, 2004.
- [20] Güyagüler T., Türkiye Bor Potansiyeli, Ankara Maden Mühendisleri Odası, 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye, 18-19 Ekim 2001.
- [21] Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, TMMOB Bor Raporu, Ankara, Mayıs 2016.
- [22] Demir C., Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2006.
- [23] 'Türkiye'de Bor Çıkarılan Yerler' Erişim Adresi: <https://www.tech-worm.com/turkiyede-bor-cikarilan-yerler/>, Erişim Tarihi: 25.01.2021
- [24] Yiğitbaşıoğlu, H. , Türkiye İçin Önemli Bir Maden: Bor (An Important Ore for Turkey: Boron), Coğrafi Bilimler Dergisi/ Turkish Journal of Geographical Sciences, 2(2), Pages 13 – 25, 2004.
- [25] Mengi T.E., Bor Madeni ve Türkiye Açısından Önemi, Yüksek Lisans Tezi, Atılım Üniversitesi, Ankara, 78 Sayfa, 2005.
- [26] Acarkan, N., Bor Ürün Çeşitleri Ve Kullanım Alanları, İstanbul Teknik Üniversitesi, I. Uluslar arası Bor Sempozyumu, Kütahya, 3-4 Ekim 2002.

- [27] Balcı, Ö. ve Duman, İ., Elementer Bor Üretim Proseslerine Genel Bakış, Teknik Yazı, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, 156(1-7), 2010.
- [28] Cho, N., .Processing of Boron Carbide, PhD Thesis, Georgia Institute of technology, School of Materials Science and Engineering, Atlanta, USA, 2006.
- [29] Alkan M., Haziran Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi İle Bor Karbür Tozu Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2008.
- [30] Ergün N., Borkarbür-Silisyumkarbür Kompozitlerinin Reaktif Sıcak Presleme İle Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Mayıs 2016.
- [31] Çelik, Ç., Nano Boyutta Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Hegzagonal Bor Nitrür – Titanyum Diborür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Ekim 2010.
- [32] Öz M., Hegzagonal Bor Nitrürün Açık Atmosferde Termal Davranışları, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi (CFD), Cilt 37, No. 1 ,2016.
- [33] Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, Bor Nitrür Ön Fizibilite Etüdü, Ankara, Mayıs 2003.
- [34] Özdemir Köklü M., Bor İçerikli Nanomalzeme Üretim Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Temmuz 2012.
- [35] 'Wikipedia' Erişim Adresi: <https://en.wikipedia.org/wiki/Diborane>, Erişim Tarihi: 12.02.2021
- [36] Güzel G., Lityum Ve Borca Zengin Bazı Kimyasal Bileşiklerin Sentezi Ve Yapısal Özelliklerinin Xrd İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2006.
- [37] Nunes J. P. F., Holub J., Rankin D. W. H., Wann D. A. And Hnyk D. , A Computational Analysis Of The Apparent Nido Vs. Hypo Conflict: Are We Dealing With Six- Or Eight-Vertex Open-Face Diheteroboranes?, 44(26), Pages 11819-11826, 2015.
- [38] 'Boranlar (Bor Hidrürler)' Erişim Adresi: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/85120/mod_resource/content/0/7.%20Konu.pdf, Erişim Tarihi: 13.02.2021.

- [39] Bilici M. S. U., Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir Türkiye, 23-25 Eylül 2004.
- [40] Sarı M., Kernit Mineralinden Sodyum Borhidrür (NaBH₄) Üretimi Ve Üretim Mekanizmasının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2008.
- [41] Robinson P. J., Liu G., Ciborowski S., Chalynette Martinez-Martinez, et al., Mystery of Three Borides: Differential Metal-Boron Bonding Governing Superhard Structures, Journal Of Chemistry Of Materials, 29(23), Pages 9892–9896, 2017.
- [42] Mishra, S.K., Das, S. and Pathak, L.C., Defect Structures İn Zirconium Diboride Powder Prepared By Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Materials Science And Engineering, 364(1-2), Pages 249-255, 15 January 2004.
- [43] ‘The Elements of Group 13’ Erişim Adresi: https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s26-01-the-elements-of-group-13.html, Erişim Tarihi: 16.02.2021.
- [44] ‘YB66 Polyhedra’ Erişim Adresi: https://www.researchgate.net/figure/One-single-cell-of-YB-66-Small-spheres-polyhedra-represent-boron-atoms-B-12_fig3_235751080, Erişim Tarihi : 16.02.2021
- [45] Habashi, F., Boron, Handbook Of Extractive Metallurgy, Vol. 4, pages 1985-2028, Wiley-VCH, New York, 1997.
- [46] Yazıcı S., Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi Yöntemi İle Tungsten Borür Tozu Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Haziran 2009.
- [47] Orhan O., Yerli Ham Bor Cevherinden Kalsiyum Hekzaborür Üretimi Ve Refrakterlerde Antioksidan Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Mayıs 2006.
- [48] Etourneau J., Mercurio J.P., Naslain R., Hagenmuller P., Structure Electronique de Quelques Hexaborures de Type CaB₆, Journal Of Solid State Chemistry, 2(3), Pages 332-342, 1970.
- [49] A.Bahattin Soydan, Türk Kolemanitlerinin Termal Elektrolizi İle Kalsiyum Hekzaborür Eldesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1985.

- [50] Matsushita J, Komarneni S. , High Temperature Oxidation Behaviour Of CaB₆ Sintered Body, *Journal Of Material Science*, 34(13), Pages 3043-3046, 1999.
- [51] Otani S. , Preparation of CaB₆ Crystals By The Floating Zone Method, *Journal of Crystal Growth*, 192 (1–2), Pages 346-349, 1998.
- [52] Xin S., Han, X., Liu S., Liu Z., Xu B., Tian Y., Yu D., CaB₆ Single Crystals Grown Under High Pressure And High Temperature, *Journal Of Crystal Growth*, 313(1), Pages 47-50, 2010.
- [53] Griffond A.C.M., Concentrating Solar Thermal Storage Using Metal Hydride: Study Of Destabilised Calcium Hydrides, Doktora Tezi, Curtin Üniversitesi, 2019.
- [54] Yıldız,Ö., Telle R., Schmalzried C., Kaiser A., Phase Transformation Of Transient B₄C To CaB₆ During Production Of CaB₆ From Colemanite, *Journal of European Ceramic Society*, 25(14), pages 3375-3381, 2004.
- [55] Zheng S., Min G., Zou Z., Yu H., Han J., , Synthesis Of Calcium Hexaboride Powder Via The Reaction Of Calcium Carbonate With Boron Carbide And Carbon, *Journal American Ceramic Society*, 84(11), Pages 2725-2727, 2001.
- [56] Lin Z., Guanghui M., Huashun Y., Reaction Mechanism And Size Control Of CaB₆ Micron Powder Synthesized By The Boroncarbide Method, *Ceramics International*, 35(8), Pages 3533-3536, 2009.
- [57] Kakiage M., Shiomi S., Yanase I., Kobayashi H., Low-Temperature Synthesis of Calcium Hexaboride Powder via Transient Boron Carbide Formation, *Journal of the American Ceramic Society*, 98(9), Pages 2724-2727, 2015.
- [58] Yılmaz Cakta D., Koç N., Turan S., Synthesis of Calcium Hexaboride Powder via Boro/Carbothermal Reduction with a Gel Precursor, *Journal of Ceramic Science and Technology*, 7(4), Pages 349-356, 2016.
- [59] Yılmaz D., Boro/Karbotermik İndirgeme Yöntemiyle CaB₆ Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Şubat 2018.
- [60] Wang X. and Zhai Y.C., An Electrochemical Method For The Preparation Of CaB₆ Crystal Powder, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 39(10), page 1797-1802, 2009.
- [61] Angappan, S., Helan, M., Visuvasam, A., Berchmans, L.J., Ananth, V, Electrolytic Preparation Of CaB₆ By Molten Salt Technique, *Ionics*, 17(6), page.527, 2011.

- [62] Yin H., Tang D., Mao X., Xiao W. and Wang D., Electrolytic calcium hexaboride for high capacity anode of aqueous primary batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 3(29), Pages 15184-15189, 2015.
- [63] Yu H., Chen Q., and Jin Z.P., Thermodynamic Assessment of the CaO-B₂O₃ System, CALPHAD, 1999.
- [64] Shi L., Gu Y., Chen L., Yang Z., Ma J., Qian Y., Low temperature synthesis and characterization of cubic CaB₆ ultrafine powders, *Chemistry Letters*, 32(3), Pages 958-959, 2003.
- [65] Terry T. Xu, Jian-Guo Zheng, Alan W. Nicholls, Sasha Stankovich, Richard D. Piner, and Rodney S. Ruoff, Single-Crystal Calcium Hexaboride Nanowires: Synthesis and Characterization, *Nano Letters*. 4(10), Pages 2051–2055, 2004.
- [66] Junqi Xu, Yanming Zhao, Chunyun Zou, Qiwei Ding, Self-Catalyst Growth Of Single-Crystalline CaB₆ Nanostructures, *Journal Of Solid State Chemistry*, 180(9), Pages 2577-2580, 2007.
- [67] Huang X., Zhong J., Dou L., Wang K., Combustion synthesis of CaB₆ powder from, calcium hexaborate and Mg, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Pages 143–149, 2010.
- [68] Bao L., Qi X., Chao L. and Tegus O., Synthesis, And Magnetic And Optical Properties Of Nanocrystalline Alkaline-Earth Hexaborides, *Crystengcomm*, Pages 1223-1229, 2016.
- [69] Yasemin A, Sentetik Kolemanitten Mekanokimyasal Yöntem İle Kalsiyum Hegzaborür Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, 2021.
- [70] ‘Refrakterler’, Erişim Adresi:
http://www.yalitim.net/yayin/507/refrakterler_15055.html#.YO3usOgzbIU, Erişim Tarihi: 12.07.2021
- [71] Raizada P., Shandilya P., Singh P. and Thakur P. , Solar Light-Facilitated Oxytetracycline Removal From The Aqueous Phase Utilizing a H₂O₂/ZnWO₄/CaO Catalytic System, *Journal of Taibah University for Science*, 11(5), 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1. Adı Soyadı : Büşra Nur ÖZER

3. Ünvanı : Kimya Mühendisi

4. Öğrenim Durumu : Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Kimya Mühensiliği	Hacettepe Üniversitesi	2018
Yüksek Lisans	Kimya Mühensiliği	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi	2021

5. İş Tecrübesi:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Stajyer Mühendis		2017

6.Projeler ve Ödüller

2015-2016: Endüstriyel Akışkan İletim Sistemi Tasarım Projesi- 1.'lik Ödülü

2016-2017: Prof. Dr. Abdurrahman Tanyolaç Genç Mühendisler için Yaratıcı Girişimcilik Projeleri Yarışması- 3.'lük Ödülü

2017-2018: Hacettepe Üniversitesi 12. Kimya Mühendisliği Proses Tasarımı Yarışması- 2.'lik Ödülü