

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR UÇ ÜRÜNLERİ  
VE  
ÜRETİM YÖNTEMLERİ**

**Ömer Faruk Gökhan TELLİ**

**Şubat , 2008  
İZMİR**

**BOR UÇ ÜRÜNLERİ  
VE  
ÜRETİM YÖNTEMLERİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı**

**Ömer Faruk Gökhan TELLİ**

**Şubat , 2008  
İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**ÖMER FARUK GÖKHAN TELLİ**, tarafından **DOÇ. DR. TURAN BATAR** yönetiminde hazırlanan “**BOR UÇ ÜRÜNLERİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....  
-----  
Danışman

.....  
-----  
Jüri Üyesi

.....  
-----  
Jüri Üyesi

-----  
Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımnda bana yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım sn. Prof.Dr. Mevlüt KEMAL ve sn. Doç.Dr. Turan BATAR a, eğitim sürem boyunca her zaman yardımlarını görmüş olduğum, başta sn. Hatice DEDE olmak üzere Fen Bilimleri Enstitüsü öğrenci işleri personeline, maddi ve manevi destek ve teşvikleriyle ailem, arkadaşım sn. Deniz DAĐAŐAN ve değerli eşime teşekkürlerimi sunarım.

Ömer Faruk Gökhan TELLİ

# BOR UÇ ÜRÜNLERİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

## ÖZ

Günümüzde bordan elde edilen ürünler gittikçe insan hayatına vazgeçilmez önemde girmektedir. Bu, borun içerisinde bulunduğu ürünlere kazandırdığı kendine has ve çok değerli özelliklerden kaynaklanmaktadır. Türkiye, dünyada bor rezervinin en büyük kısmına sahip olan bir ülke olarak, ham cevher yada yarı mamül olarak değil, uç ürün yani nihai kullanım ürününe dönüşmüş hali ile bor madeninden yararlandığı taktirde çok büyük bir ekonomik ve stratejik güce sahip olacaktır. Yapılan bu çalışmada bor uç ürünlerinin önemi, kullanım alanları ve üretimde ön planda bulunan bazı ürünlerin, genel ve mümkün olduğunca en son üretim teknikleri ele alınmış, Türk sanayisine üretimde fikir verebilecek bilgiler sunulmaya çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler :** bor, uç ürün, yakıt, sertlik, enerji

**ADVANCED BORON PRODUCTS  
AND  
THEIR PRODUCTION PROCESSES**

**ABSTRACT**

At the present day, products which are produced from boron get into life of human beings day by day in an indispensable way. That's because boron provides many specific features to products with which are treated. Turkiye, as a country where has the biggest boron reserve in the world, will have very big economical and strategical power if boron reserves are recovered not only as raw mine ore or intermediate product but also as end product. In this study, importance of boron end products, utilizations and as possible up-to-date techniques of some products which stand in the forefront were told generally and it was given knowledge to Turkish industry about know-how.

**Key words :** boron, advanced products, fuel, hardness, energy

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
TEZ SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
<b>BİRİNCİ BÖLÜM-GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>İKİNCİ BÖLÜM-BOR ELEMENTİ VE MİNERALLERİ.....</b>	<b>2</b>
2.1 Bulunuşu ve ilk kez kullanılışı.....	4
2.2 Bor mineralleri.....	4
2.2.1 Kristal suyu içeren boratlar .....	4
2.2.2 Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile) .....	5
2.2.3 Borik asit .....	6
2.2.4 Susuz boratlar .....	6
2.2.5 Borofluoritler .....	6
2.2.6 Borosilikat mineralleri .....	7
2.2.6.1. Akzinit grubu .....	7
2.2.6.2. Turmalin grubu mineraller .....	7
2.3 Ticari bor mineralleri .....	7
2.3.1 Boraks (Tinkal) .....	8
2.3.2 Kernit (Razorit) .....	8
2.3.3 Üleksit .....	8
2.3.4 Probertit .....	8
2.3.5 Kolemanit .....	9
2.3.6 Pandermit (Priseit) .....	9
2.3.7 Hidroborasit .....	9
2.4 Türkiye ve Dünya Bor Rezervleri .....	9
2.4.1 Türkiye'deki Bor Madeni Ocakları .....	12
2.5 Dünya bor ürünleri tüketimi .....	12
2.6 Bor bileşikleri kullanım alanları .....	14

2.6.1 Cam Sanayi .....	18
2.6.1.1 Cam Elyafı .....	19
2.6.1.2 Optik Cam Elyafı .....	19
2.6.1.3 Borosilikat Camlar .....	20
2.6.2 Seramik Sanayi .....	20
2.6.3 Temizleme ve Beyazlatma Sanayi .....	20
2.6.4 Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler .....	21
2.6.5 Tarım .....	21
2.6.6 Metalurji .....	22
2.6.7 Nükleer Uygulamalar .....	22
2.6.8 Enerji Depolama .....	22
2.6.9 Otomobil Hava yastıkları, antifriz .....	23
2.6.10 Atık Temizleme .....	23
2.6.11 Yakıt .....	23
2.6.12 Sağlık .....	24
2.6.13 Diğer Kullanım Alanları .....	24
2.7 Bor uç ürünlerinin önemi .....	25
2.8. Üretim yöntemleri .....	25
2.8.1. Sodyum Bor Hidrür.....	25
2.8.1.1. Hidrojen Enerji Sistemi.....	26
2.8.1.2.Sodyum Bor Hidrür Üretim Metodları .....	31
2.8.1.2.3. Schlesinger prosesi .....	32
2.8.1.2.4. Bayer Prosesi .....	33
2.8.1.2.5.Yüksek basınç yöntemi ile NaBH <sub>4</sub> üretimi (HPP of NaBH <sub>4</sub> Production ) .....	34
2.8.1.2.5.1. Metot kritiği .....	38
2.8.1.2.6. Susuz Boraks ve MgH <sub>2</sub> ' ün Oda Sıcaklığında Bilyalı Değirmende Öğütülmesiyle BorHidrür Üretimi .....	38
2.8.1.2.6. 1. Metot Kritiği .....	40
2.8.1.2.7. Diğer Sodyum Bor hidrür üretim yöntemleri .....	41
2.8.2.Bor karbür üretim yöntemleri.....	44



2.8.2.1. Kimyasal buhar biriktirme metoduyla Bor Karbür üretimi .....	44
2.8.2.2. Klasik kimyasal buhar biriktirme metoduyla Bor Karbür üretimi .....	45
2.8.2.3. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme .....	47
2.8.2.4. Sıcak flaman (tel ) üzerinde kimyasal buhar biriktirme.....	48
2.8.2.5. Sonuç.....	49
2.8.2.6. Karbotermik indirgeme metoduyla bor karbür üretimi .....	50
2.8.2.6.1. Bor kaybı .....	54
2.8.2.6.2. Reaktif miktarları .....	55
2.8.2.7Metot kritiği .....	57
2.8.3. Bor Nitrür .....	58
2.8.3.1. Heksagonal Bor Nitrür Üretimi .....	59
2.8.3.2. Kübik bor nitrür üretimi .....	63
2.8.3.3.Metot kritiği .....	65
2.8.4. Lityum Triborat .....	66
<b>ÜÇÜNCÜ BÖLÜM-SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>68</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>71</b>

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

Bor, her geçen gün yeni ve çoğunlukla muadili olmayan ürünler olarak insanlığın kullanımına sunulmaktadır. Bor kendine has özellikleri sebebiyle kullanım yerinde önemli avantajlara sahip olan ve bazı alanlarda da alternatif başka hiçbir maddede bulunmayan karakteristik bir yapıya haizdir. Bu sebeple, dünyada bilim adamları bor ve bordan elde edilen uç ürünler üzerinde yoğun olarak çalışmaktadırlar. Bor uç ürünleri olarak ifade edilen, nihai kullanım noktasındaki bor katkılı malzemeler, bu araştırmalarda esas teşkil etmektedirler. Çünkü bor dan elde edilmiş uç ürünler , enerji üretim ve depolanmasında, endüstride yüksek kimyasal fiziksel dayanım gerektiren yerlerde, elektronik sanayi, nükleer sanayi, tıp, ziraat, savaş sanayi gibi yüzlerce alanda , benzerlerinden oldukça üstün ve etkileyici özellik farklarıyla öne çıkmaktadır.

Yapılan bu çalışmada, dünya enerji tüketim yapısının, fosil esaslı enerjiden, hidrojen enerji sistemlerine kaydığı yüzyılımızda, hidrojen taşıma özeliği birçok açıdan benzersiz olan bor hidrür, kimyasal, fiziksel ve sıcaklığa karşı çok dirençli olan, sertlik, aşındırıcılı, nükleer uygulamalar gibi birçok alanda önem arz eden bor karbür ve benzer özellikleri yanı sıra, elmasın sonra en sert malzeme olarak tanımlanan bor nitrür üretim metotları ele alınmış, dünyada endüstriyel olarak kullanılan metotların yanı sıra, son zamanlarda keşfedilmiş ileri üretim teknikleri, proses işleyişleri ve somut, pratik uygulamaları ile birlikte irdelenerek, Türk sanayisine üretim yöntemleri hakkında fikir verebilecek bir kaynak olarak sunulmuştur.

## İKİNCİ BÖLÜM

### BOR ELEMENTİ VE MİNERALLERİ

Bor, periyodik tablo da B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 yoğunluğu  $2,34 \text{ gr/cm}^3$ , ergime noktası  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  ve kaynama noktası  $4002 \text{ }^\circ\text{C}$  olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır.( Devlet Planlama Teşkilatı [DTP] Rapor, 1999; Tübitak, bt)



Şekil 2.1 Bor elementi (Tübitak, bt ).

Tablo 2.1 Bor elementinin kimyasal ve fiziksel özellikleri ( Tübitak, bt)

<b>Simgesi</b>	B
<b>Grubu</b>	3A ( <u>Ametal</u> )
<b>Atom numarası</b>	5
<b>Bağıl atom kütlesi</b>	10,811
<b>Oda sıcaklığında</b>	Katı
<b>Erime noktası</b>	2300°C
<b>Kaynama noktası</b>	4002°C
<b>Yoğunluğu</b>	2,34 g/cc
<b>Keşfi</b>	1828 - H. Day, L.J. Thenard, J.L. Gay-Lussac
<b>Atom çapı</b>	1,17 Å
<b>Elektronegatifliği</b>	2,04
<b>Elektron dizilimi</b>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>
<b>Yükseltgenme basamağı (sayısı)</b>	3
<b>Atom ağırlığı</b>	10,811+/- 0.005 veya 0,007
<b>Knoop sertliği</b>	2100-2580 HK
<b>Mohs sertliği (elmas-15)</b>	11
<b>Vickers sertliği</b>	5000 HV

Tablo 2.2 Borun Radyo izotopları ( Tübitak (bt))

<b>İzotop</b>	<b>Kütlesi</b>	<b>Yarı ömrü</b>	<b>Bozunma Şekli</b>	<b>Dönüştüğü İzotop</b>	<b>Nükleer Spin</b>
<sup>7</sup> B	7,0299	1.4MeV	p <sup>+</sup> fırlatma	<sup>6</sup> Be	3/2+
<sup>8</sup> B	8,0246	0,77 sn.	e <sup>-</sup> yakalama	<sup>8</sup> Be	2+
			e <sup>-</sup> ykl. + α	<sup>4</sup> He	
<sup>9</sup> B	9,0133	0.54keV	α	<sup>1</sup> H	3/2-
			p <sup>+</sup> fırlatma	<sup>8</sup> Be	
<sup>12</sup> B	12,0144	0,0202 sn.	β <sup>-</sup>	<sup>12</sup> C	1+
<sup>13</sup> B	13,0178	0,01736 sn.	β <sup>-</sup>	<sup>13</sup> C	3/2-
<sup>14</sup> B	14,0254	0,0138 sn.	β <sup>-</sup>	<sup>14</sup> C	2-
<sup>15</sup> B	15,0311	0,0105 sn.	β <sup>-</sup>	<sup>15</sup> C	
<sup>16</sup> B	16,0398	<200 pikosn.	n <sup>0</sup>	<sup>15</sup> B	0-
<sup>17</sup> B	17,047	0,0508 sn.	β <sup>-</sup>	<sup>17</sup> C	3/2-

## 2.1 Bulunuşu ve ilk kez kullanılışı

Babiller tarafından uzak doğudan getirilerek altın işlemede, Mısırlılar mumyalama işlemlerinde, Romalılar cam yapımında, Eski Yunanlılar ve Romalılar bor mineralini temizlik için kullanmışlardır. M.S 875 yılında Arap doktorlar tarafından ilk kez ilaç olarak kullanılmıştır.

Avrupa'ya Marco Polo tarafından Tibet'den getirilmiştir. 10. Yüzyılda kuzey Çin'de Zanaat ve sanat düzeyinde seramik ve cam üretiminde kullanılmaktaydı (Çınkı, 2001).

İlk borik asit, demir sülfat ile boraksın ısıtılması suretiyle kimya öğretmeni William Homberg tarafından elde edilmiştir. Elementer bor 1808 yılında Fransız kimyacı Gay-Lussac ile Baron Luis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur.

Bor 1790 yılında Güney Amerika And dağlarında bulunmuş, 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamış ve müteakiben yıllık 2000 ton kapasiteye ulaşılmıştır (Çınkı, 2001).

## 2.2 Bor mineralleri

Doğada bor mineralleri çeşitli şekillerde bulunmaktadır. Bunlar; Kristal suyu içeren boratlar, Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile), Borik asit, Susuz boratlar, Borofluoritler, Borosilikat mineralleridir. Aşağıda mineral isimleri ve bileşikleri verilmiştir (DPT, 1995).

### 2.2.1 Kristal suyu içeren boratlar

Kernit (razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Sborgit	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nobleit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Gowerit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Florovit	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Preseit(pandermit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tercit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ginorit	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kaliborit	$\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Kurnakavit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
İnderit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Pedorazhenskit	$\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18.4} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
Hidroborsit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
İnderborit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Larderellit	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ammonioborit	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Veatçit	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
p-Veatçit	$(\text{Sr, Ca}) \text{B}_6\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 2.2.2 Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile)

Teepleit	$\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Bandilit	$\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Hilgardit	$\text{Ca}_2\text{BO}_8 \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borsit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$
Hambergit	$\text{Be}_2(\text{OH, F}) \text{BO}_3$

Suseksit	$\text{MnBO}_3\text{H}$
Szaybelit	$(\text{Mg, Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Roveit	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{22+}((\text{OH})_4 (\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$
Seamanit	$\text{Mn}_{32+}(\text{OH}) (\text{B} (\text{OH})_4 (\text{PO}_4))$
Viserit :	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5 (\text{OH, Cl})_4$
Lüneburgit :	$\text{Mg}_3 (\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kahnit :	$\text{Ca}_2\text{BAs}$
Sulfoborit :	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4 (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### 2.2.3 Borik asit

Sassolit (doğal borik asit)  $\text{B}(\text{OH})_3$

### 2.2.4 Susuz boratlar

Jenemejevit	$\text{Al}_6\text{BO}_{15} \cdot (\text{OH})_3$
Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
Nordenskiöldine	$\text{CaSnB}_2\text{O}_6$
Rodozoit	$\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$
Varvikit	$(\text{Mg, Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$
Ludvigit	$(\text{Mg, Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{2+}\text{BO}_5$
Paygeit	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_5$
Pinakiolit	$\text{Mg}_3\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{23+}\text{B}_2\text{O}_{10}$
Hulsit	$(\text{Fe}^{2+}\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{4+})_3\text{BO}_3\text{O}_2$

### 2.2.5 Borofluoritler

Avagadrit	$(\text{K, Cs}) \text{BF}_4$
Ferruksit	$\text{NaBF}_4$
Bakerit	$\text{Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4) (\text{SiO}_4)_3 (\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kapelenit	$(\text{Ba, Ca, Ce, Na})_3 (\text{V, Ce, La})_6 (\text{BO}_3)_6 \text{Si}_3\text{O}_9$

### 2.2.6 Borosilikat mineralleri

#### 2.2.6.1 Akzinit grubu ( $Ca, Mn, Fe, Mg$ ) $3Al_2BSi_4O_{15}$ (OH)

Karyoserit	Melanoserit'in toryumca zengin türüdür.
Danburit	$CaB_2Si_2O_8$
Datolit	$CaBSiO_4OH$
Dumortiyerit	$Al_7O_3 (BO_3) (SiO_4)_3$
Grandidiyerit	$(Mg, Fe) Al_3BSiO_9$
Homilit	$(Ca, Fe) 3B_2Si_2O_{10}$
Hovlit	$Ca_2B_5SiO_9 (OH)_5$
Hyalotekit	$(Pb, Ca, Ba)_4 BSi_6O_{17} (OH, F)$
Kornerupin	$Mg_3Al_6 (Sr, Al, B)_5O_{21} (OH)$
Manondonit	$LiAl_4 (AlBSi_2O_{10}) (OH)_8$
Melanoserit	$Ce_4CaBSiO_{12} (OH)$
Safirin	$Mg_3, 5Al_9Si, 5O_2$
Searlesit	$NaBSi_2O_6H_2O$
Serendibit	$Ca_4(Mg, Fe, Al)_6 (Al, Fe)_9 (Si, Al)_6 3O_4$

#### 2.2.6.2 Turmalin grubu mineraller

Tritom	$(Ce, La, Y)Th_5(Si, B)_3 (O, OH, F)_{13}$
İdokreyz (Vezüvyanit)	$Ca_{10}Mg_2Al_4 (Si_4)_5 (Si_2O_7)_2 (OH)_4$

### 2.3 Ticari bor mineralleri

Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri), kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum per borat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri



genellikle içindeki  $B_2O_3$  (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda  $B_2O_3$  bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir (DPT, 1995).

### **2.3.1 Boraks (Tinkal) ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ )**

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2- 2.5, özgül ağırlığı  $1.7 \text{ gr/cm}^3$   $B_2O_3$  içeriği % 36.6 dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir (DPT, 1995).

### **2.3.2 Kernit (Razorit) ( $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ )**

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller şeklinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı  $1.95 \text{ gr/cm}^3$  ve  $B_2O_3$  içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlelerinin alt seviyelerinde yer alır. Dünyada ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur (DPT, 1995).

### **2.3.3 Üleksit ( $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$ )**

Tabiatta masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir.  $B_2O_3$  içeriği % 43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır (DPT, 1995).

### **2.3.4 Probertit ( $NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$ )**

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir.  $B_2O_3$  içeriği % 49.6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur (DPT, 1995).

### 2.3.5 Kolemanit ( $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ )

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42'dir.  $B_2O_3$  içeriği % 50.8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek de, dünyada ise A.B.D.de bilinen birçok yatak vardır (DPT, 1995).

### 2.3.6 Pandermit (*Priseit*) ( $Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$ )

Beyaz renkte ve masif olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında Pandermit gözlenmektedir.  $B_2O_3$  içeriği % 49.8'dir (DPT, 1995).

### 2.3.7 Hidroborasit ( $CaMgB_6O_{11}.6H_2O$ )

Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir.  $B_2O_3$  içeriği % 50.5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki impüritelere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklere (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur (DPT, 1995).

## 2.4 Türkiye ve Dünya Bor Rezervleri

Türkiye bor kaynaklarında dünyada birinci durumdadır. Dünya toplam rezervinin 63%'ü Türkiye'de bulunmaktadır. Bu rakamların devletleştirmeyi müteakip Eti Holding A.Ş.'de toplanan ve yaklaşık 20,000 km<sup>2</sup>'lik imtiyazlı sahalarda 15-20 yıl öncesine ait, kısmi çalışılmış bor havzalarına ait veriler olduğu göz önünde bulundurulmalıdır (Türk Mühendis ve Mimarlar Odaları Birliği bor raporu, bt ).

Türkiye'deki bor madenlerinin yerlerini ve miktarlarını belirleyen kapsamlı bir araştırma henüz yapılmadığından, Türkiye'nin aslında dünya rezervlerinin daha da büyük bir kısmını elinde tutuyor olabileceği düşünülmektedir. Yeni arama

çalışmalarının yapılmasıyla Türkiye bor rezervlerinin iki katına bile çıkabileceği iddia edilmektedir (TMMOB bor raporu, bt ).

Türkiye'den sonra ikinci kaynak ülke ABD olup, dünya rezervlerinin %13'ü civarında bir payı olduğu bilinmektedir. Ancak ABD, bor'u uzun süredir endüstrinin çeşitli alanlarında kullanmakta olduğundan, yakın gelecekte bor rezervlerinin tükenmesi tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bu sebeple ABD, kalan bor madenlerinin bir kısmını "stratejik rezerv" ilan ederek çıkarılmasını durdurmuştur. Türkiye'deki bor madenlerinin kalitesi ABD'dekinden yüksektir. Dünya bor rezervlerinin kalan kısmı Rusya, Çin, Şili, Bolivya, Peru, Arjantin, Sırbistan'da bulunmaktadır (TMMOB bor raporu, bt ).

Dünyada işletilen toplam 496 milyon tonluk rezervin 375 milyon tonu Türkiye'dedir. Dünyada işletilen ve tahmin edilen bor madeni rezervlerinin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarlarına göre dağılım yüzdeleri aşağıdaki tabloda verilmiştir:

Tablo 2.3. Bor dünya rezervi (TMMOB bor raporu bt ).

ÜLKE	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV	TOPLAM REZERV (GÖR.+MUH. +MÜM.)	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV ÖMRÜ (YIL)	TOPLAM REZERV ÖMRÜ (YIL)
BİN TON B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
TÜRKİYE	375,000	644,000	240	412
ABD	45,000	105,000	33	76
RUSYA	28,000	140,000	16	78
ÇİN	27,000	36,000	17	23
ŞİLİ	8,000	41,000	5	26
BOLİVYA	4,000	19,000	3	12
PERU	4,000	22,000	3	14
ARJANTİN	2,000	9,000	1	6
SİRBİSTAN	3,000	3,000	2	2
TOPLAM	496,000	1,019,000	320	649

Dünyada az sayıda bor minerali üreticisi ülke bulunmaktadır. En büyük üreticiler Türkiye (Eti Bor A.Ş.) ve ABD (Rio Tinto Borax)'dir. Bor ürünleri sanayileri ise Batı Avrupa, Kuzey Amerika ve Japonya'daki az sayıda firmada yoğunlaşmıştır. Çin buna

istisna teşkil etmektedir. Çin'de çok sayıda küçük firma kısıtlı çeşitte ürün üretmektedir (TMMOB bor raporu, bt).

Bor minerallerinin dünyadaki önemli üreticileri ve yapılan üretim miktarları aşağıdaki tabloda yer almaktadır:

Tablo 2.4. Dünya bor mineralleri üretimi 1970-2001 (1000 ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (A. Buckingham ve Phyllis A. Lyday, bt).

	<b>Türkiye</b>	<b>ABD</b>	<b>Toplam</b>
1970	122	510	762
1971	229	515	878
1972	248	551	960
1973	255	602	1020
1974	291	562	1038
1975	242	547	975
1976	220	572	948
1977	301	667	1129
1978	346	706	1242
1979	281	725	1191
1980	320	710	1222
1981	333	671	1189
1982	306	551	1040
1983	260	578	1018
1984	331	605	1122
1985	259	577	1026
1986	349	571	1120
1987	374	625	1265
1988	473	578	1338
1989	447	562	1317
1990	476	608	1359
1991	460	626	1355
1992	402	554	1284
1993	410	574	1292
1994	433	550	1325
1995	435	728	1529
1996	494	581	1438
1997	549	604	1507
1998	552	587	1505
1999	536	618	1522
2000	504	546	1431
2001	517	650	1546

### 2.4.1 Türkiye'deki Bor Madeni Ocakları

Bor madeni Türkiye'nin özellikle kuzey batı bölgelerinde bulunmaktadır. Türkiye'de bu güne kadar işletilmiş bor madeni ocakları ve buldukları yöreler Tablo 2.5 'te gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Türkiye deki bor madeni ocakları ve yöreleri (Eti holding, bt)

Şehir	İlçe-Yöre	Maden Adı	Maden Cinsi	Rezervler (milyon ton) (brüt ağırlık)	Rezervler (milyon ton) (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içeriği)
Balıkesir	Susurluk Bigadiç Sındırgı Küçükler	Aziziye, Tulu,Salmanlı, Ankara, Acep, Domuz, Kireçlik, Kurtpınar, Faraş, Günevi, Sultançayırı, Beğendikler, Yeniköy			
			Kolemanit	576	167
			ve Uleksit	49	14
Kütahya	Emet	Hisarcık, Harmanköy, Espey, Killik			
			Kolemanit	835	225
Bursa	Kestelek	Kestelek			
			Kolemanit	7.5	2
Eskişehir	Kırka	Göçenoluk, Harmankaya			
			Tinkal	604	156

### 2.5 Dünya bor ürünleri tüketimi

Dünya bor üretim ve tüketimi 1970 yılından bu yana iki katından fazla artmıştır. 2001 yılı itibariyle bor tüketimi B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında 1,5 milyon tondur. Batı ve Doğu Avrupa % 46 toplam payları ile tüketimde ilk sırada yer almaktadır. Kuzey Amerika, Asya ve Latin Amerika onu izlemekte ve sırasıyla % 25, % 11 ve % 10 paya sahip bulunmaktadır. Dünya toplam bor tüketiminin 20%'si yalıtım camı elyafı, %15'i tekstil cam elyafı, %8'i borsilikat cam üretiminde olmak üzere toplam %43'ü cam sanayinde kullanılmaktadır. Deterjan sanayi tüketimi toplamının %16'sı kadardır.

Mine/sırlama tarım ve diğer kullanım alanları sırasıyla toplamın %13, %5 ve %23'ü dolayındadır

Türkiye'de ise bor tüketimi çok düşük seviyede olup, dünya tüketiminin %1-2'si civarındadır. 2000 yılı itibariyle Türkiye'de bor'un %27'si demir-çelik, %12'si cam ve cam elyafı, %38'i seramik ve firit, %12'si deterjan, %5'i kimya ve %6'sı diğer sektörlerde tüketilmiştir (DPT İstatistikler ).

Bor madeninin kullanıldığı sanayiler bölgeden bölgeye farklılık göstermektedir. Batı Avrupa ülkeleri bor'u en çok deterjan sanayinde kullanırken ABD en çok fiber cam üretiminde ve Bağımsız Devletler Topluluğu ülkeleri cam sanayinde kullanılmaktadır. Son on yılda Batı Avrupa'nın bor tüketiminde deterjan sanayinin payı %35'ten %27'ye düşerken tekstil fiber camı sektör payı %1'den %11'e, tarımın payı %2'den %5'e, borsilikat camın payı %8'den %10' a çıkmıştır. ABD'nin bor tüketiminde son yirmi yılda fiber cam sektörünün payı %36,4'ten %65,1'e çıkarken, yanmayı geciktiricilerin payı %13,4'ten %3,6'e, bor silikat camın payı %11,7'den %6,8'e düşmüştür. Bor'un sabun/deterjan, mine, tarım sektörleri ile nükleer çalışmalarda kullanım oranı aşağı yukarı aynı kalmıştır (DPT İstatistikler ).

Batı Avrupa, sulardaki bor derişimini azaltmayı, bu amaçla deterjanlarda borat kullanımından uzaklaşmayı amaçlamaktadır. Bu, Batı Avrupa'da talebin düşeceği anlamına gelir. Ancak, bunu telafi edebilecek bir gelişme ABD'nde gözlemlenmektedir. ABD'nin enerji tasarrufu amacıyla çamaşır makinelerinde daha düşük yıkama sıcaklıklarına yönelmesi deterjan sektöründe daha fazla bor kullanılması ihtimalini güçlendirmektedir ( Altın, 2003).

Bor ve bor ürünlerinin dünya piyasalarındaki talebi fiyatın yanı sıra girdi olarak kullanıldığı endüstrilerdeki teknolojik gelişmelere, üretici ve kullanıcı tercihleri ile ikame imkanına bağlı olmaktadır. Özellikle fiber cam, deterjan gibi sanayilerde fiyata bağlı olarak üreticilerin ikame mallara yönelmeleri sebebiyle talep değişmeleri yaşanmaktadır. Konsantre bor ve rafine bor ürünleri kullanım alanlarının yaklaşık %80'inde birbirini ikame edebilmektedir (DPT İstatistikler ).

## 2.6 Bor bileşikleri kullanım alanları

Bor bileşikleri, özellikle boraks binlerce yıldan beri kullanılmaktadır. Babillerin bor'u kıymetli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlıların mumyalamada, Eski Yunanlıların ve Romalıların temizlikte, Mısırlıların, Mezopotamya uygarlıklarının ve Arapların bazı hastalıkların tedavisinde bor'dan yararlandığı bilinmektedir.

Bor ve hidratları birim ağırlık başına yanma ısısı en yüksek olan bileşiktir (25,120 Btu/lb yanma ısısına sahiptir (hava gazınıniki 18,500 Btu/lb). Bu sebeple hava ve uzay taşıtları için yakıt olarak düşünülmektedir, ancak maliyetlerin yüksekliği ve zararlı son ürünleri ticari kullanımı engellemektedir. Dibor-hidrat ( $B_2H_6$ ), penta bor ( $B_5H_9$ ) ve dekabor ( $B_{10}H_{14}$ )'un yakıt amaçlı kullanılması düşünülmüştür. Diğer taraftan, 10-hidroksi-9, 10-boroar-openatren hidrokarbon yakıtlar için çok etkin bir anti-oksidan katkı olup, sodyum bor hidrat da Amerikan Deniz Kuvvetlerinde aynı amaçla jet yakıtı olarak kullanılmaktadır. Yine, bor triklorid veya florid petrol arıtımında katalizör olarak ve bor nikel katalizörü de karbon monoksidin yakıt çevrilmesinde kullanılmaktadır (Garrett, 1998).

Japon bilim adamlarınca, 2001 yılı Şubat ayında, magnezyum diborid'in geleceğin süper iletkeni olabileceği keşfedilmiştir. Süper iletkenlik, sıcaklığın belli bir noktanın altına düşürülmesiyle (kritik sıcaklığın altına) her türlü elektriksel direncin kaybolması durumudur. Süper iletkenliğin genellikle  $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$  olan mutlak sıfır noktasına yakın sıcaklıkta gerçekleşmesi ve bu derece düşük bir sıcaklığı gerçekleştirmenin pahalı oluşu, çok daha yüksek kritik sıcaklığa sahip olan magnezyum diborid'i ucuz ve verimli bir alternatif haline getirmektedir. Süper iletkenler, çok yüksek akım yoğunluklarını hiçbir enerji kaybına neden olmadan taşıyabildikleri için santrallerden şehirlere verimli enerji iletimi, güçlü mıknatıs isteyen uygulamalar (magnetik rezonans, maglev trenleri vs.), büyük miktarlarda enerjinin manyetik alan depolanması yada mikro elektronikte istenmeyen ısının önlenmesi gibi bir çok uygulama alanına sahiptir (Yılmaz, 2002).

Bor bileşikleri ve bor lifleri (fiber) plastiklerde veya metallerde yüksek dayanıklılığa ve esnekliğe sahiptir. Bu gelişmiş bileşikler askeri alanda, özellikle hava ve uzay araçlarında kullanılmaktadır. Plastiklerde borlu lifler, alüminyum ve titanyumun 6 katı kadar sertlik/yoğunluk oranına sahiptir. Yüksek ısıya dayanıklılığı, esnekliği, hafifliği, güç ve üretim kolaylığı ile birleştirmektedir. Bu özellikleri sebebiyle jet motorlarının kompresör bıçaklarında, kanatçıklarında, dümenlerinde kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin kullanılması, titanyumla karşılaştırıldığında F14, Tomcat, F15 Eagle ve B1 bombardıman uçakların ağırlığını 91 kg azaltmaktadır. Uzay mekiklerinde 137 kg' a kadar ağırlık tasarrufu sağlanabilmektedir (Garrett, 1998).

Piyade tüfeği, tabanca, top, tank üretiminde, zırhlı personel taşıyıcıların zırhlarını güçlendirici seramik plaklarda da bor kullanılmaktadır. Borla güçlendirilmiş cam malzemelerin iletken olmayan ve düşük dielektrik özelliği onları radara karşı görünmez kıldığı için askeri teçhizat yapımında önemlidir. ABD ordusu tarafından kullanılan gizli teknoloji ürünü Stealth Fighter (hayalet uçaklar) ve donanımlarının imalinde de bor ve rafine bor ürünlerinin kullanıldığı düşünülmektedir (usgs, bt ).

Bor, bitki gelişimi için önemli 16 temel bitki besininden biridir. Toprağın üst tabakalarındaki bor'un çoğunluğu çürümüş bitki dokularından kaynaklanmaktadır. Bor, bitkilerde şekerin hormon faaliyeti üzerindeki etkisini, fotosentez miktarını, köklerin büyümesini ve havadan emilen karbon dioksit miktarını artırır. Bor 'un bir diğer işlevi hücre büyümesi ve yapısı olup, bor eksikliği hücre duvarlarını inceltici etki yapmaktadır. Ancak, borun çok yüksek konsantrasyonda bulunması toksik etki de yapabilmektedir (Garrett, 1998).

Bor eksikliği görülen bitkilerde susuz boraks ve boraks pentahidrattan mamül bir gübre kullanılmaktadır. Ayrıca suda eriyebilen sodyum pentaborat veya disodyum ektaborattan mahsulün üzerine püskürtülmek suretiyle faydalanılmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte yabancı otların yok edilmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır (DPT Rapor, 1999).



Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ( $B_{10}$ ) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (Garrett, 1998).

Nükleer reaktörlerde radyoaktif malzemenin fisyonu sonucunda ısı, alfa ve beta parçacıkları, gama ışınları ve nötronlar açığa çıkar. Nötronlara kalkan olarak kullanılan en önemli malzemeler, hidrojen, lityum, polietilen ve su olup, kalkan olarak kullanılan malzemelerin çoğu ikincil gama ışını yaymakta, bu da ısı düşürme ve tekrar kalkan uygulamayı gerektirmektedir. Bor, termal nötronları emme kabiliyeti açısından tektir. Sadece hafif bir gama ışını çıkarmakta ve alfa parçacıklarını kolayca emmektedir (Garrett, 1998).

Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidrat'ın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir (DPT Rapor, 1999).

Çinko borat ve disodyum oktaborat tetrahidrat antimikrobiyal özellikleri sebebiyle ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır (Garrett, 1998).

Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu olan (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde direk akım-motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır. Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (DPT Rapor, 1999).

Tablo 2.6. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanlar (DPT Rapor, 1999).

Ürün	Kullanım alanı
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	Tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, curuf yapıcı
Sodyum Bor Cevheri (Üleksit ve Probertit)	Yalıtım cam elyafı, borosilikat cam antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, cam, cam elyaf, emaye, sır
Susuz Boraks	Gübre, cam elyaf, cam, metalurjik curuf yapıcı, emaye sır, yangın geciktirici
Sodyum Perborat	Deterjan ve beyazlatıcı, tekstil
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın geciktirici, gübre

Özel bor kimyasalları terimi bor elementi, bor halidleri, inorganik boratlar, fluoboratlar, borik asit esterleri, borik asit hidrürleri, organik bor bileşikleri ve bor azot bileşikleri vb.'lerini ifade etmektedir. Bu özel bor bileşiklerinin ABD tüketimi yaklaşık 60.000-70.000 ton/yıl  $B_2O_3$ 'e karşılık gelmektedir. Bu miktar ABD toplam bor tüketiminin %20-25'idir. Özel bor kimyasallarının kullanım alanları Tablo 2.7'de verilmiştir (DPT Rapor, 1999).

Bor ve bor ürünlerinin sektörlerdeki kullanımları ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir. Borun başlıca kullanım alanı cam endüstrisidir. Bu alandaki kullanımın 1997'de  $B_2O_3$  olarak 640.000 tonun üstünde olduğu tahmin edilmektedir. Bu da dünya bor kullanımının %42'sidir. Bu alandaki kullanımın hemen hemen yarısı Amerika'nın talebidir. 1998'de, Amerika'nın bor talebinin %71'i cam endüstrisine aittir. Borun deterjan ve ağartıcılarda kullanımı Avrupa'da geniş ölçüde yaygındır. 1997'de perborat olarak Avrupa'nın toplam bor talebinin yaklaşık 242.000 ton olduğu belirtilmektedir. Bu değer dünya toplamının %86'sıdır. Borun diğer

önemli kullanım alanları tekstil cam elyafı, seramik, emaye ve tarımdır (DPT Rapor, 1999).

Tablo 2.7. Özel bor kimyasallarının kullanım alanları (DPT Rapor, 1999).

<b>Ürün</b>	<b>Kullanım Alanı</b>
<b>Amorf Bor ve Kristalin Bor</b>	Askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde muhafaza
<b>Bor Filamentleri</b>	Havacılık ve spor malzemeleri için kompozitler
<b>Bor Halidleri</b>	İlaç sanayii, katalistler, elektronik parçalar, bor filamentleri ve fiber optikler
<b>Özel Sodyum Boratlar</b>	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil “finishing” bileşikleri, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiricileri, gübreler ve zirai ilaçlar
<b>Fluoborik Asit</b>	Kaplama solüsyonları, fluoborat tuzlar
<b>Trimetil Borat</b>	Sodyum bor hidridler
<b>Sodyum Bor Hidrürler</b>	Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerinin temizlenmesi, yakıt olarak hidrojen taşıyıcı
<b>Bor Esterleri</b>	Polimerizasyon reaksiyonları için katalist, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiriciler

### **2.6.1 Cam Sanayi**

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayiilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırmakta ve ısı izolasyonunun gerekli görüldüğü yerlerde cam mamullerine katılmaktadır. (DPT, 1995).

### 2.6.1.1 Cam Elyafı

Kullanılan bor oksidin A.B.D.'de %40'ı, B.Avrupa'da %14'ü yalıtımlı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş camda %7 borik oksit oluşturacak şekilde boraks pentahidrat veya üleksit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtım derecesine göre R-1, R-7 gibi çeşitli spesifikasyonlarla tanımlanmakta ve binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaktadır.

Owens-Corning Fiberglass (A.B.D.), Johns Manville (A.B.D.), Certain Teed (A.B.D.), PPG Industries (A.B.D.). Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınav elyaf v.b. de, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayiilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar trafik işaretleri, karayolu onarımı gibi, yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Bu gibi mamullerde E camı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. E tipi cam elyafı, en çok kullanılan tür olup %90 uygulamada tercih edilmektedir. İngiltere'de oto başına 75 kg. cam yünü tüketilmektedir. Fransa'da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girişmiştir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazda olan toplam talebin A.B.D.'de %13'ü, B.Avrupa'da %7'si bu tür elyaftan karşılanmaktadır. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını azaltmakta ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir (DPT, 1995).

### 2.6 .1.2 Optik Cam Elyafı

Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km. uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler %6 borik asit ihtiva etmektedir. Phillips'in Hollanda'daki fabrikasında da bu lifler üretilmektedir (DPT, 1995).

### 2.6.1.3 Borosilikat Camlar

Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriğinin %0.5 ile %0.23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex'de %13.5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vardır. Genellikle cama boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. Otolar, fırınlar, çamaşır makinaları, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir. A.B.D.'de bu tür cam üreten 100'e yakın firma vardır. Biri de Corning Glass Works'dur. General Electric, Andron Hocking önemliler arasında yer almaktadır (DPT, 1995).

### 2.6.2 Seramik Sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doymunlaşma ısısını azaltan borik oksit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. 1997 yılında Batı'nın seramik endüstrisinin borat tüketimi 69.000 ton civarında gerçekleşmiştir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır (DPT, 1995).

### 2.6.3 Temizleme ve Beyazlatma Sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat (NaBO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu

temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 1755 °C'nin üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD'de kullanılan aktivatör (tetracetylenehidrojenamini) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır. Son yıllarda deterjan sanayiindeki bor tüketimi; Batı Avrupa'da 245.000 ton ve Kuzey Amerika'da ise 25.000 ton civarındadır. Batı Avrupa'da tüketilen borun %35'i, Doğu Avrupa'da ise %5'i deterjan sanayiinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir (DPT, 1995).

#### **2.6.4 Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler**

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit kullanımının artmasına yol açmıştır. A.B.D.'de kullanılmakla birlikte, son yıllarda çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir (DPT, 1995).

#### **2.6.5 Tarım**

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Değişen ölçülerdeki bor, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ( $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) veya disodyum oktaboratın ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır (DPT, 1995).

### **2.6.6 Metalurji**

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme özelliğini arttırmaktadır. A.B.D. Flinkote Company'nin aldığı bir patente BOF yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır (DPT, 1995).

### **2.6.7 Nükleer Uygulamalar**

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ( $B_{10}$ ) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (DPT, 1995).

### **2.6.8 Enerji Depolama**

Termal storage pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dehidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Ayrıca, bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu ile elde edilen manyetik ürün METGLAS, %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar

disk sürücülerini, otomobillerde direk akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır (DPT, 1995).

### **2.6.9 Otomobil Hava Yastıkları, antifriz**

Bor hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır (DPT, 1995).

### **2.6.10 Atık Temizleme**

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (DPT, 1995).

### **2.6.11 Yakıt**

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır.

Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır. (DPT Rapor,1999).

Bazı kaynaklar 1950 li yıllarda ABD'de dibor ( $B_2H_6$ ) ve pentabor ( $B_5H_9$ ) gibi bor hidratların uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırıldıkları, bor hidratlardan pentaborun uçak yakıtı için en iyisi olduğu, ancak yanma sonucu oluşan bor oksidinin türbinde, yanma odasında egzoz sisteminde birikmesi, bazı bor hidratların zehirli olması, yanma sonucu oluşan ısının büyük bir kısmının egzoz



gazlarıyla havaya salınması, bu nedenle uçağın havada ateş alması olasılığının bulunması nedeniyle araştırmalara son verildiği belirtilmektedir.

Ancak günümüzde ABD. de bu araştırmalar geliştirilmiş, bu gün için geçmişte pentabor gibi bor hidratların uçak motor türbini yanma odasında eksoz sisteminde birikmesi, yanma sonucu oluşan ısının büyük kısmının eksoz gazlarıyla dışarı çıkması sonucu uçağın havada ateş alması, bazı bor hidrat egzoz gazlarının zehirli olması gibi olumsuz sonuçların tamamen çözüldüğü ifade edilmektedir.

Tüm bu sorunlar "Fluorin" le giderilmiştir. Fluorin yanma anında reaksiyona girerek yanma sonucu oluşan bor oksit tabakasını yok etmekte ve tutuşmayı kısıltarak yanma oranını arttırmaktadır ( Çınkı, 2001).

### **2.6.12 Sağlık**

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir (Usgs bt).

### **2.6.13 Diğer Kullanım Alanları**

Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. %30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayiinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır. Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların

çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılacağı bir üretim dalı da çimento sanayiidir (DPT, 1995).

## 2.7 Bor uç ürünlerinin önemi

Bor bileşikleri, özellikle de boraks binlerce yıldan beri kullanılmaktadır. Babillerin boru kıymetli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlıların mumyalamada, Eski Yunanlıların ve Romalıların temizlikte, Mısırlıların, Mezopotamya uygarlıklarının ve Arapların bazı hastalıkların tedavisinde bor'dan yararlandığı bilinmektedir (Çinkı, 2001).

Bor, günümüzde de her geçen gün yeni ve çoğunlukla muadili olmayan ürünler olarak insanlığın kullanımına sunulmaktadır. Bor kendine has özellikleri sebebiyle kullanım yerinde önemli avantajlara sahip olan ve bazı alanlarda da alternatif başka hiçbir maddede bulunmayan karakteristik bir yapıya haizdir.

## 2.8. Üretim yöntemleri

### 2.8.1. Sodyum bor hidrür

Dünya nüfusu her 35 yılda, enerji ihtiyacı ise her 12 yılda iki katına çıkmaktadır. Enerji talebinin nüfustan fazla olmasının sebebi kullanımının hayat standardıyla aynı oluşu ve dünya milletlerinin hayat standartlarını artırma çabası içinde olmalarıdır. Bugün dünya enerji talebinin çoğunu fosil yakıtlar ( kömür, petrol ve doğalgaz ) karşılamaktadır. Fakat bu hızla artan enerji talebinin konvansiyonel enerji türleriyle karşılanamayacağı artık anlaşılmıştır. Bu sebeple güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, deniz- termik enerjisi gibi konvansiyonel olmayan enerji türleri incelenmektedir. Fakat bunların hiçbiri fosil yakıtların kullanışlılık kalite ve özelliklerine sahip değildir. Mesela bazısı kesintili olarak mevcuttur ( güneş, rüzgar gibi), diğerleri ancak tüketim merkezlerinden uzakta vardır ( deniz- termik gibi ) ve hiçbiri taşıma yakıtı olarak kullanılabilir nitelikte değildir. Dolayısıyla, bu yeni enerji kaynakları

vasıtasıyla üretilecek, kullanışlı, taşınabilir bir sentetik yakıt türüne dayalı bir enerji sisteminin bulunması gerekmektedir. Birçok bilim adamı ve mühendis hidrojen enerji sisteminin bu boşluğu dolduracağına inanmaktadır (Veziroğlu, 2004).

Chrysler'in boraks ile çalışan modeli Natrium, 'minivan' şeklinde. Saatte 85 mil (130 kilometre) hız yapıyor. 60 kilometreye 16 saniyede çıkıyor. Bir kilo yakıtla 300 mil (500 kilometre) yol yapıyor. Menzilin bin 500 kilometreye çıkarılması için çalışılmaktadır (Çınkı, 2001).

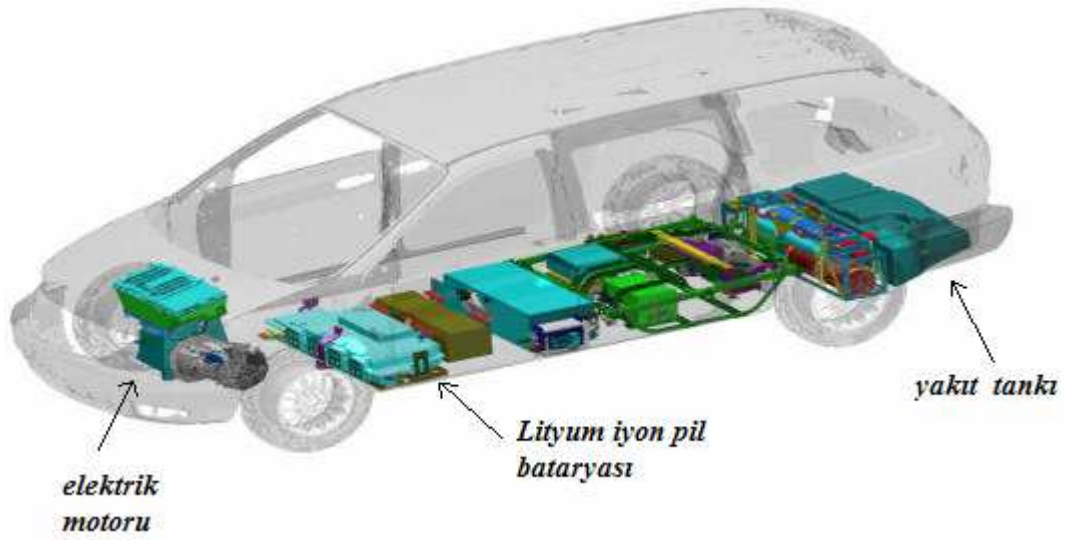


Şekil 2.2 Hidrojen yakıt sistemiyle çalışan bir otomobil ( Chrysler Town and Country Natrium ® )

### 2.8.1.1. Hidrojen Enerji Sistemi

Hidrojen enerji sistemi üç kademeye ayrılabilir; ( Veziroğlu, 2004).

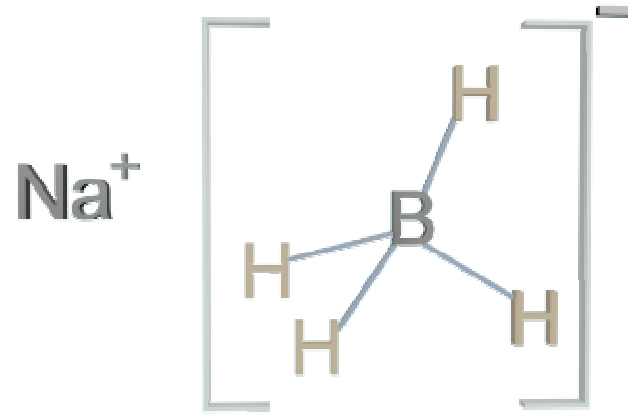
- 1- Mevcut enerji türleriyle ( fosil, nükleer, güneş, jeotermal vs. ) sudan hidrojenin ayrılması
- 2- Hidrojenin nakledilmesi ( gaz, sıvı yada hidridleme)
- 3- Hidrojenin kullanımı



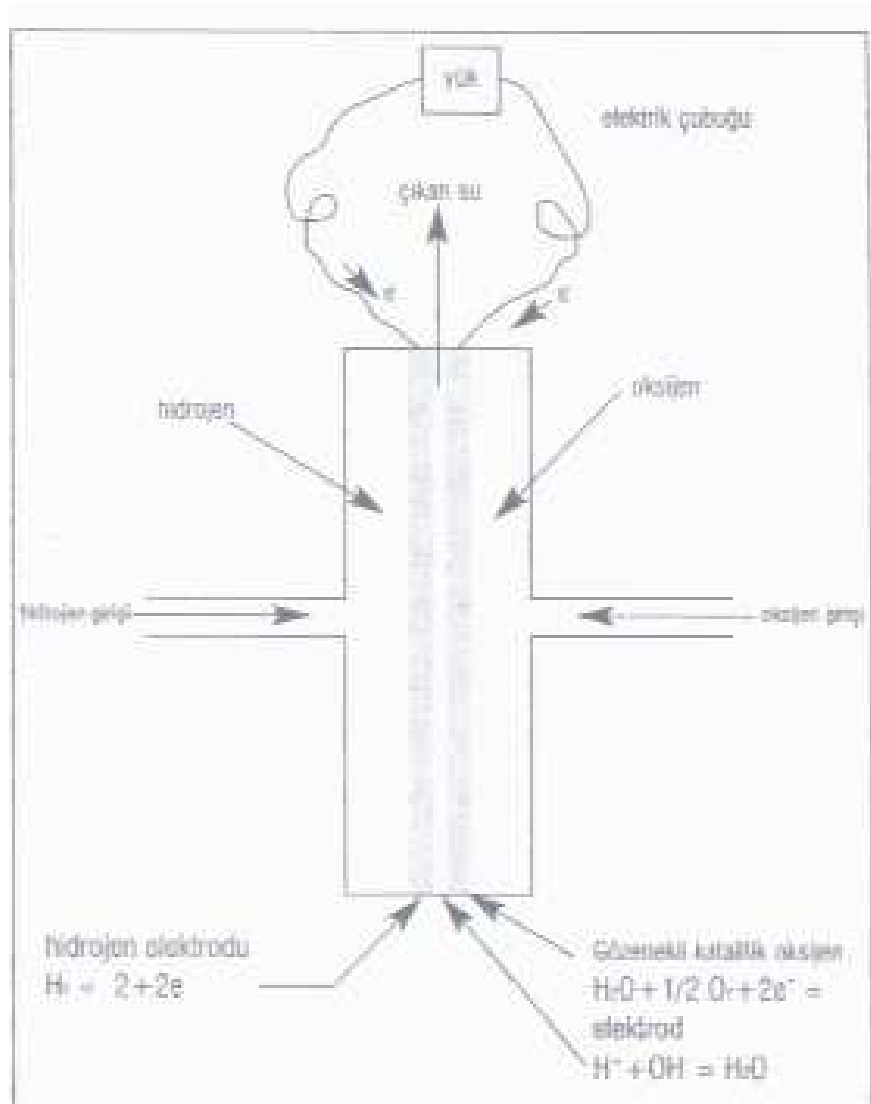
Şekil 2.3 Hidrojenle çalışan otomobillerin iç yapısı ( Chrysler Town and Country Natrium ® )

Tablo 2.8.Yakıt fiyatları tahmini ( Veziroğlu, 2004)

Tahmini % Fiyat Oranları	
Yakıt	2020 (Yıl)
Petrolden Üretilen Benzin	100
Kömürden Üretilen Benzin	80
Asfaltitden Üretilen Benzin	88,9
Gaz Hidrojen	77,52
Sıvı Hidrojen	95,58



Şekil 2.6. Sodyum Bor Hidrür yapısı



Şekil 2.4. Hidrojen Yakıt Pili ( Veziroğlu, 2004).

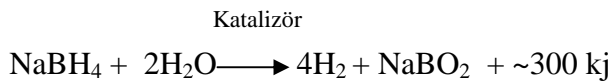
Bu alandaki çalışmalarda sodyum bor hidrür'ün hidrojen verme ve taşıma özelliğinden dolayı öne çıktığı görülmektedir.

Sodyum borhidrür, birçok organik ve inorganik reaksiyonlarda indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, yüksek miktarda hidrojen depolayabilmesi sebebiyle güvenli bir hidrojen taşıyıcı olmaktadır.

Sodyum borhidrürün diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre avantajları ; ( Bahar ve Diğer 2005 ).

- 1- Ağırlıkça % 20 hidrojen depolayabilir
- 2- Yanıcı patlayıcı değildir
- 3- Reaksiyon kolayca kontrol edilebilir
- 4- Hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı ise sudan gelmektedir
- 5- Katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılır.

Sodyum bor hidrür' ün alkali çözeltileri katalitik olarak



bağlantısı uyarınca hidrojen verir. Ortaya çıkan hidrojenin yarısı sodyum bor hidrür'den, yarısı da sudan gelir (T.Bahar ve Diğer, 2005; Milleniumcell bt). Sodyum bor hidrürden hidrojen elde edilecek reaksiyonların başlaması için katalizör olarak Rutenyum yada Pt-LiCoO<sub>2</sub> kullanımının en uygun olduğu bilinmektedir ( Amendola ve ark. 2000; Kojima ve ark. 2002).

Sodyum bor hidrür'ün yüksek üretim maliyeti yaygın olarak kullanımı engellemektedir. Sodyum bor hidrür'ün de diğer yakıtlar içerisinde değerlendirilebilmesi endüstriyel ölçekte üretilebilirliğine bağlıdır(Bilici, 2004 ).



Şekil 2.7. Sodyum bor hidrür (Kantürk ve Pişkin , 2007).

Periyodik tablonun aktinitler dışındaki tüm elemanlarının bor hidrürleri bulunmakla birlikte, ticari önemi olanlar alkali metallerin bor hidrürleridir. İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan bor hidrürler içerisinde en çok bilineni sodyum bor hidrürdür ( $\text{NaHB}_4$ ). Sodyum bor hidrür, ilaç ve hassas kimyasal üretim işlemlerindeki uygulamalarda kullanılan metal tuzlar için önemli bir indirgeyicidir. Aynı zamanda, endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal proseslerdeki karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılmasında da saflaştırıcı olarak kullanılabilir. Sodyum bor hidrür'ün sulu çözeltileri, kağıt endüstrisinde sodyum hidrosülfidli ağartıcı üretmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Endüstride kullanılmakta olan indirgeyicilerin oluşturduğu pazarın %50'sinden fazlasında sodyum bor hidrür söz sahibidir. Katı haldeki sodyum bor hidrür'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri 'de Tablo 2.9 'da görülmektedir (Bilici, 2004 b).

Tablo 2.9 Sodyum bor hidrür'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Bilici, 2004 b)

<b>Kimyasal formülü</b>	NaBH <sub>4</sub>
<b>Moleküler ağırlığı</b>	37,84 g/mol
<b>Teorik hidrojen içeriği (ağırlıkça)</b>	% 10,60
<b>Ergime noktası (2-6 atm. H<sub>2</sub> basıncında)</b>	500°C
<b>Bozunma sıcaklığı (vakum altında)</b>	400°C
<b>Kristal yapısı</b>	Yüzey merkezli kübik (a=6,15Å)
<b>Oluşum Gibbs enerjisi(AfG°) 25°C</b>	-123,9 kJ mol <sup>-1</sup>
<b>Isı kapasitesi (C) 25°C</b>	86.8 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> h

Sodyum bor hidrür'ün indirgeyici özelliğinin yanı sıra özellikle son yıllarda, yakıt hücreleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlar için güvenli ve uygun bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmesi, öneminin ve kullanımının artmasına neden olmuştur. Sodyum bor hidrür, yakıt pilinde anodik yakıt olarak doğrudan veya hidrojen depolayan ortam olarak kullanılabilir (Bilici, 2004 b).

Sodyum bor hidrürün enerji alanında yaygın olarak kullanılmasının önündeki en büyük engelin üretim maliyeti olduğu, kilosu yaklaşık 95 US\$ olan sodyum bor hidrürün günümüz yakıtları ile rekabet edebilmesi için fiyatının yaklaşık 2,2 US\$/kg olması gerektiği bildirilmektedir (Luzader, 2002).

#### 2.8.1.2.Sodyum bor hidrür üretim metodları

Bor hidrürlerin üretimi ilk defa, ikinci dünya savaşı sırasında uranyum'un uçucu bileşim üretmek amacı ile uranyum bor hidrür [U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] formunda gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, ark prosesi sonucu elde edilen diborandan metal

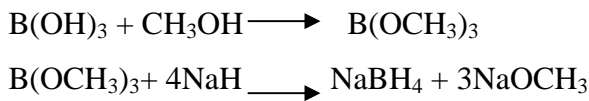


bor hidrürler üretilmiştir. Daha sonraki araştırmalarda, daha pratik ve uygun yöntemler geliştirilmiştir (Herbert, 1962).

Sodyum bor hidrürün klasik endüstriyel üretim proseslerinde, boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), metalik sodyum ve hidrojen ana hammaddeleri oluşturmaktadır. Sodyum bor hidrür'ün ticari olarak yapılan üretimleri incelendiğinde, 1 mol sodyum bor hidrür için 4 mol sodyuma gereksinim olduğu görülmektedir. Sodyum bor hidrür üreticileri, sodyum bor hidrür'ün üretim maliyetini etkileyen en büyük faktörün, kimyasal reaksiyonun ana girdilerinden olan metalik sodyumun fiyatı olduğunu bildirmektedirler. U.S. Geological Survey raporlarına göre, Amerika'da metalik sodyumun tamamına yakınının kullanıldığı alan sodyum bor hidrür üretimidir (Ortega, 2003).

Sodyum bor hidrür üretimi ile birçok yöntem bulunmakla birlikte, "Schlesinger Prosesi" ve Alman Bayer AG firması tarafından uygulanan yöntemler en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş yöntemler olarak kabul edilmektedirler (Bilici, 2004 b).

*2.8.1.2.3. Schlesinger prosesi* Schlesinger prosesinde, aşağıdaki reaksiyon gereği, borik asit ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ile reaksiyona sokularak trimetil borat'a ( $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ) dönüştürülmekte ve trimetil borat sodyum hidrür ( $\text{NaH}$ ) ile indirgenerek sodyum bor hidrür elde edilmektedir.



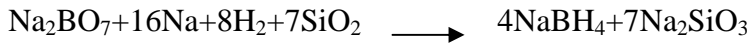
Bu reaksiyon ile açıklanan proseste, 1 mol sodyum bor hidrür üretmek için 4 mol sodyuma gereksinim olması prosesin ekonomikliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Stokiyometrik oranlar dikkate alındığında, gerekli sodyumun %75'inin bir yan ürün olan sodyum metoksit'e ( $\text{NaOCH}_3$ ) dönüştüğü görülmektedir. Bu verim düşüklüğü yöntemin daha büyük ölçeklerde uygulanabilirliğini engellemektedir. Ayrıca, hem metalik sodyum hem de sodyum hidrür'ün su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı açığa çıkarmaları, bu kimyasalların su ile temaslarının önlenmesini gerektirmektedir. Bu durum, tepkimenin inert gaz ortamında yapılmasını zorunlu

kılmaktadır. Su ve sodyum arasında patlayıcı olabilecek reaksiyonların önlenmesi için özel mühendislik ve güvenlik tedbirleri gerekmektedir.

Bu proseste elde edilen sodyum bor hidrür ve sodyum metoksit, bir mineral yağı ortamında bulunmaktadırlar. Karışım, iki fazlı sulu sodyum hidroksit-sodyum borhidrür-metanol karışımı elde etmek için hidroliz edilmekte ve daha sonra metanol bu karışımdan ayrılmaktadır. Sulu çözelti, ticari özelliği olan bir ürün olmakla birlikte toz sodyum bor hidrür, ilaç üretiminde ve hidrojen üretimi uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Katı sodyum bor hidrür üretimi için yukarıda anlatılan işlemlere ek olarak çözülden kazanım, buharlaştırma, kristallendirme ve kurutma adımlarına da gereksinim vardır (Bilici, 2004 b).

*2.8.1.2.4. Bayer Prosesi* Üretim maliyetini düşürebilmek amacıyla Bayer AG firması tarafından alternatif bir sodyum bor hidrür üretim yöntemi geliştirilmiştir.

Bu yöntemde, susuz boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ve metalik sodyum (Na) hidrojen atmosferinde reaksiyona sokulmaktadır.



Susuz boraks ve silis döner bir ergitme fırınına beslenerek sodyum borosilikat camı elde edilmektedir. Soğutulan borosilikat camı merdaneli değirmende çok ince öğütülmekte ve yaklaşık 3 atm hidrojen basıncına sahip bir kaptta 450-500°C arasındaki sıcaklıkta sodyum ile reaksiyona sokulmaktadır. Elde edilen ürün karıştırmalı bir kaptta sulu amonyak çözeltisi ile reaksiyona sokularak sodyum bor hidrür çözeltiye alınmaktadır. Çözelti bir kutucuya beslenerek amonyak buharlaştırılmakta, geriye kalan sodyum bor hidrür ise katı ürün olarak elde edilmektedir (Cooper, 1969).

Bu yöntemde de 1 mol sodyum borhidrür için 4 mol metalik sodyuma ihtiyaç olduğundan diğer yonteme göre önemli bir avantajdan söz edilememektedir. Her iki yöntemin diğer bir dezavantajı da, sodyum borhidrür üretimi sırasında oluşan sodyum metoksit ve sodyum silikat gibi yan ürünlerdir. Reaksiyon sonunda büyük

miktarlarda oluşacak bu ürünlerin ayrılması için daha fazla enerjiye gereksinim duyulduğu bunun da prosesin maliyetini artırdığı bildirilmektedir (Bilici, 2004 b).

Kantürk ve arkadaşları (2006) , benzer metotla, borosilikat camı ve metalik Na reaksiyonuyla NaBH<sub>4</sub> üretim sürecinde, 4 atm basınç altında reaksiyon süresini 4 gün olduğunu bildirmişlerdir.

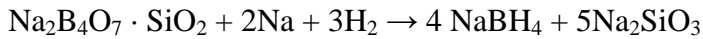
Sodyum bor hidrür üretiminde karşılaşılan bu tür problemler, araştırmacıları Schlesinger ve Bayer proseslerinde bazı düzenlemeler yapmaya ve farklı yöntemler üzerinde çalışmaya yönlendirmiş bunun sonucu olarak da bir çok yeni üretim yöntemi geliştirilmiştir. Ancak bu yeni yöntemlerin, yukarıda bahsedilen dezavantajları gidererek endüstriyel ölçekte ekonomik olarak sodyum bor hidrür üretimini sağlayacak özelliklere sahip olduklarına dair kesin bilgiler bugün için mevcut değildir (Bilici, 2004).

#### 2.8.1.2.5.Yüksek basınç yöntemi ile NaBH<sub>4</sub> üretimi (HPP of NaBH<sub>4</sub> Production )

Kantürk ve Pişkin (2007) borosilikat camının yüksek basınç altında (22 atm ) 400-500 °C sıcaklıkta metalik Na ile reaksiyona girmesiyle yaptıkları çalışmada NaBH<sub>4</sub> üretimini gerçekleştirmişlerdir (High pressure process-HPP).

Bu yöntem Bayer prosesi ile benzer olup, farklı olarak basınç, 22 atm gibi yüksek bir değerde tutulmuştur. Yukarıda belirtildiği gibi, bayer prosesinde basınç 3-4 atm civarlarında uygulanmaktadır.

Reaksiyon aşağıdaki şekilde olmaktadır;



Bor hidrür üretmek için kullanılacak olan borosilikat camının üretiminde, standart üretim prosesi uygulanmıştır. Boraks kuvars ile birlikte 30 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra 1300 °C ye ısıtılmıştır. Ortaya çıkan akışkanlığı yüksek eriyik, suyun içine dökülerek, şok soğutmaya tabi tutulmuş, böylece kırılabilirliği yüksek ince taneli cam elde edilmiştir. Yavaş soğutma, cam daha amorf bir yapıda olacağı için öğütme işlemi daha zor olmaktadır.

Bor hidrür üretimi için, yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ,  $\text{SiO}_2$  , Na ve  $\text{H}_2$  gereklidir. Saf hidrojen, hidrojen tüpünden otoklavın içine verilmiştir.

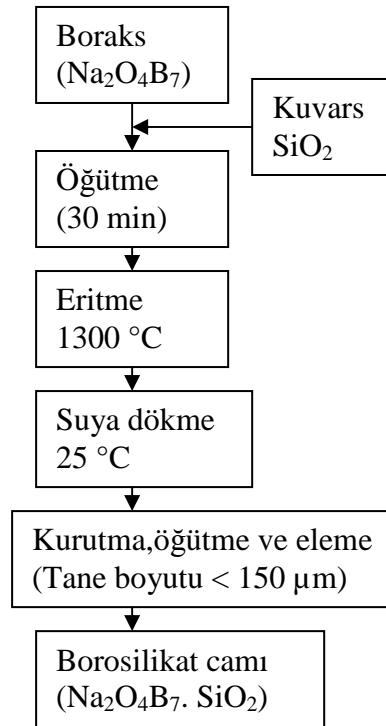
Borosilikat camı ve metalik Na , su soğutmalı otoklav içinde, 22 atm. Hidrojen basıncı altında 450-550 °C sıcaklıkta 70 dk boyunca ısıtılmıştır. Deneyde Borosilikat camı 68 gr (0,109 mol ) ve Na 40,25 gr (1,75 mol ) olarak sabit tutulmuştur.

Reaksiyon çıkış ürününde ,  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  beraber bulunmakta olup, bu kademedede isopropil alkol ile ekstraksiyon uygulanmış, ardından filtrasyon ile  $\text{NaBH}_4$  ayrılmıştır.

Kantürk ve arkadaşları (2007) , uyguladıkları bu yöntemin avantajlarını şu şekilde sıralamışlardır;

- 1- Basit ve kolay uygulanabilir bir yöntem olması
- 2- Nihai ürün içeriğinin %97  $\text{NaBH}_4$  olması
- 3- Reaksiyon zamanının çok kısa olması (70 dk.)

Daha önce uyguladıkları bir yöntemde, düşük basınç altında (4 atm ) aynı reaksiyon için gerekli sürenin 4 gün olduğunu rapor etmişlerdir.



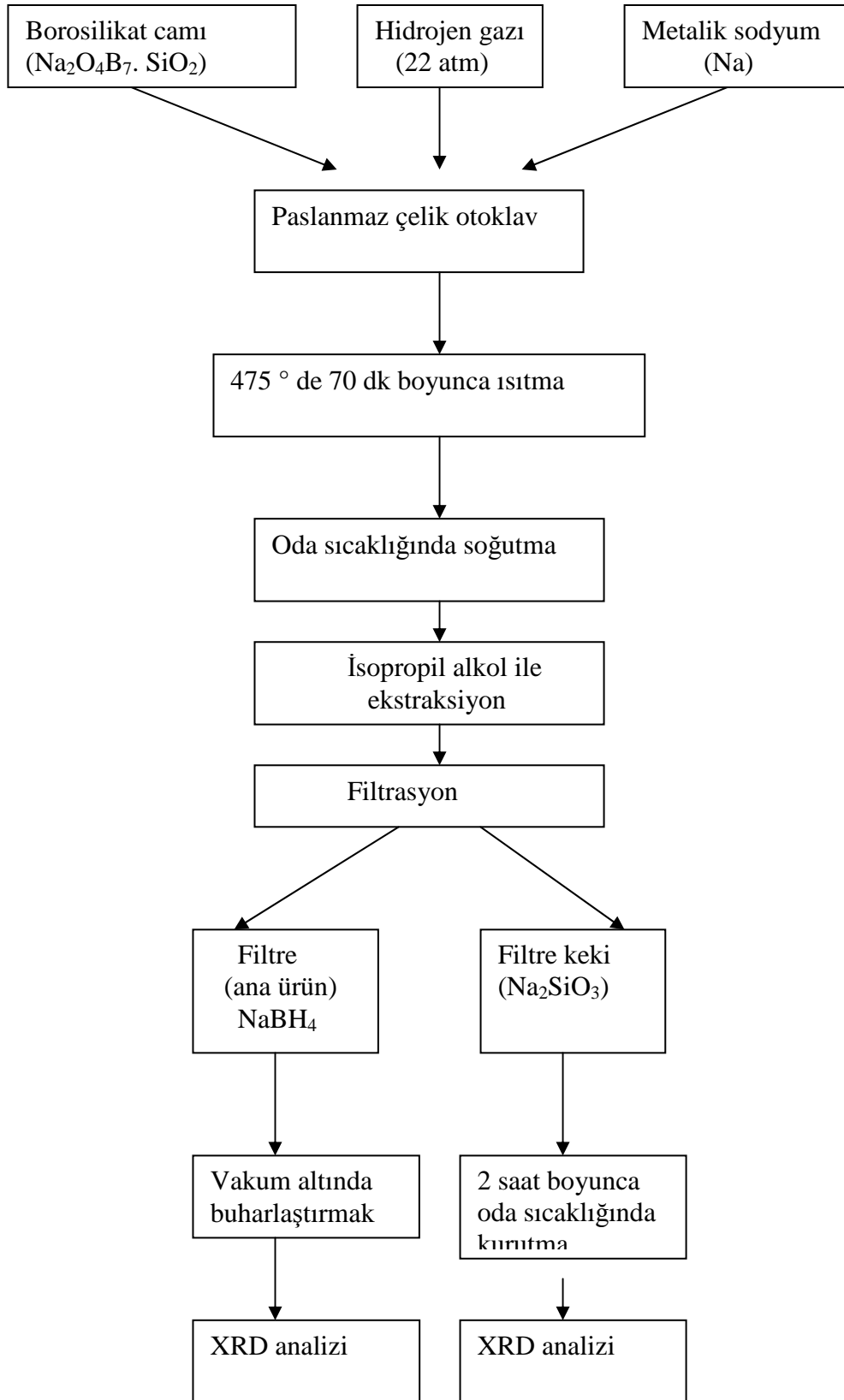
Şekil 2.8. Borosilikat camı üretim akım şeması (Kantürk ve Pişkin 2007).

*Uygulanan bu yöntem, Schlesinger prosesi ile karşılaştırıldığında ise;*

Schlesinger prosesi trimetil borat ( $B(OCH_3)_3$ ) ve sodyum hidrürden ( $NaH$ ) üretim temelinde olmaktadır.  $B(OCH_3)_3$  üretimi için proses içerisinde, borik asit ( $H_3BO_3$ ) ve kolemanit ( $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ ) ve metil alkol reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Ayrıca  $NaH$  de sodyumun hidrojenasyonu ile elde edilmektedir.

Görülmektedir ki, Schlesinger prosesinde,  $NaBH_4$  üretimi için başlangıç reaktiflerini elde etmek için 4 kademe reaktif üretimi gerekmektedir. Diğer yandan, sunulan yüksek basınç prosesinde ise, yalnızca boro silikat camı için bir dönüşüm reaksiyonu gerekmekte, ve burada kullanılacak reaktifler de ( $Na_2B_4O_7$ ,  $SiO_2$ ) kolay ulaşılabilir malzemelerdir.

Bunun yanı sıra,  $NaBH_4$  üretimi için gerekli olan  $Na$  ise, doğadan rahatlıkla elde edilebilecek şekilde,  $NaCl$  ve  $H_2O$  dan, elektrokimyasal yolla üretilebilir bir elementtir (Kantürk ve Pişkin 2007).



Şekil 2.9. Yüksek basınç yöntemi ile  $\text{NaBH}_4$  üretimi akım Şeması (Kantürk ve Pişkin 2007)

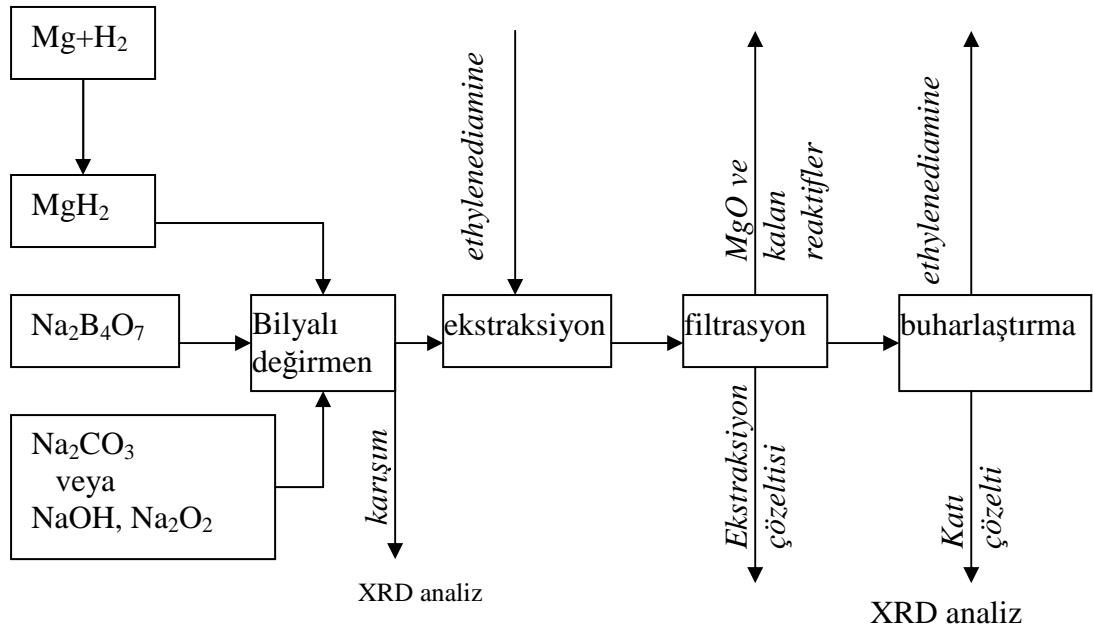
#### 2.8.1.2.5.1. Metot kritiği

1. Yüksek basınç yöntemi ile  $\text{NaBH}_4$  üretimi (HPP of  $\text{NaBH}_4$  Production ) borosilikat camın üretimi ve  $\text{NaBH}_4$  sentezi olmak üzere iki kademedir ibarettir.
2. Boraks ve kuvars  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  de ergitilip, borosilikat camı elde edildikten sonra, suyun içerisine dökülerek soğutulması önerilmektedir ki bu şok soğutma sayesinde, camı öğütmek kolay olmaktadır.
3. Borosilikat cam, metalik Na ile  $475\text{ }^\circ\text{C}$  , 22 atm basınç ortamında ısıtılarak  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleşmiştir. Proses sonunda %97 oranında  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleşmiştir.

2.8.1.2.6. Susuz boraks ve  $\text{MgH}_2$ ' ün oda sıcaklığında bilyalı değirmende öğütülmesiyle bor hidrür üretimi Bor hidrür üretimi için son yıllarda farklı metotlar araştırılmakta, sıcaklık ve basınç şartlarının daha basit olabileceği teknikler üzerinde çalışılmaktadır.

Morigazaki ve arkadaşları(2002) , borhidrür üretimi için oda sıcaklığında susuz boraks ve  $\text{MgH}_2$  kullanarak yeni bir metot üzerinde çalışmışlardır.

$\text{NaH}_2$  Ağırlığının % 4,17 si ,  $\text{CaH}_2$  ağırlığının % 4,76 sı kadar H taşıyabiliyorken, Mg ise ağırlığının % 7,60 ı kadar hidrojen taşıma kapasitesine sahiptir. Bu yöntemde bor hidrür elde etmek için, bor kaynağı olarak susuz boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ), hidrojen kaynağı olarak da  $\text{MgH}_2$  kullanılmıştır.



Şekil 2.10 Susuz boraks ve  $MgH_2$ ' ün oda sıcaklığında bilyalı değirmende öğütülmesiyle bor hidrür üretimi ( Morigazaki ve ark., 2002)

Tüm deneylerde, susuz boraks miktarı sabit tutulmuş ve  $1.323 \times 10^{-2}$  mol (2,661 gr) olarak kullanılmıştır. Burada meydana getirilen reaksiyonda Mg kullanılması sebebiyle, çözeltide Na oranı düşük kalmaktadır. Reaksiyonda kullanılan tinalde ( $Na_2B_4O_7$ ) Na ve B oranları Na/B 1/2 olmakta, fakat  $NaBH_4$  eldesinde bu oran 1/1 olması gerekmektedir, bu yüzden reaksiyona Na takviyesi için bazı sodyum bileşikleri ilave edilmiştir. Yapılan çalışmalarda, sodyum bileşikleri ilave edilmeden yapılan deneyde, elde edilen  $NaBH_4$  %43 oranında kalmıştır. Na bileşiklerinin ilavesinde ise, bu oran sırasıyla,  $Na_2CO_3$  için % 78, NaOH için %64 ve  $Na_2O_2$  için ise %67 oranında olmaktadır. Böylece Na takviyesi için en verimli katkı reaktifin  $Na_2CO_3$  olduğu bildirilmiştir.

Reaksiyonlara ilave edilen Na içeren reaktif miktarları ise, sırasıyla;  $Na_2CO_3$  için 1,098 gr ( $1.323 \times 10^{-2}$  mol), NaOH için 1,058 gr ( $2,645 \times 10^{-2}$  mol) ve  $Na_2O_2$  için de 1,032 gr ( $1.323 \times 10^{-2}$  mol) olmuştur.  $MgH_2$  ilavesinde değişik miktarlar kullanılmış olup, en yüksek  $NaBH_4$  veriminin (%78) olduğu  $Na_2CO_3$  takviyeli üretimde, karışımın mol oranı ;  $MgH_2 : Na_2B_4O_7 : Na_2CO_3$ , 9.24:1:1 dir.



Bu yöntemde , reaktifler oda sıcaklığında, 60 dakika boyunca öğütülmüştür. Dene sırasında, Öğütme hızı 2750 devir/dakika olarak bildirilmiştir.

Öğütülen reaktifler , Ar atmosferinde, daha sonra ethylenediamine ile ekstraksiyona sokulur, bu kademedede MgO ve diğer kalan reaktifler çözelti haline gelirken NaBH<sub>4</sub> katı formda kalmaktadır, ardından filtrasyon yapılarak alınan ekstraksiyon çözeltisinden, ethylenediamine buharlaştırma yoluyla uzaklaştırılarak, katı ürün ( NaBH<sub>4</sub> ) elde edilmiştir ( Morigazaki ve ark., 2002).

#### 2.8.1.2.6. 1. Metot Kritiği

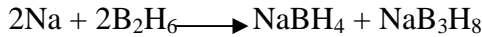
1. Morigazaki ve arkadaşları , oda sıcaklığında, reaktifleri bilyalı değirmende öğütmeye, NaBH<sub>4</sub> üretiminde başarılı olmuşlardır. Proseste Mg un hidrojen kaynağı olarak kullanılmış olması, NaBH<sub>4</sub> üretimi için Na takviyesini gerekli kılmıştır.En yüksek bor hidrür veriminin takviye edilecek sodyum kaynağı olarak Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılmasında sağlandığı rapor edilmiştir.
2. Prosesin oda sıcaklığında yapılması, yöntemin uygulanabilirliğinin kolay olması en önemli avantaj olmaktadır.
3. Metottaki önemli bir nokta, yüksek miktarda MgH<sub>2</sub> kullanılması gerekliliğidir. Morigazaki ve ark. bunu , öğütme sırasında, değirmendeki hızlı dönüş sebebiyle MgH<sub>2</sub>'ün absorpsiyonunun zorlaşmasına bağlamaktadırlar.
4. Bir diğer önemli nokta da kullanılan MgH<sub>2</sub> dir. Magneyum hidrür üretiminde, saf magnezyum hidrojen ile 350 °C sıcaklıkta, 1 Mpa basınç altında 2 saatlik hidrojenereyona tabi tutulmuştur.

5. Sonuç olarak; oda sıcaklığı ve atmosferik basınç altında öğütmeyle  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleştirilmiş olup, yüksek miktarda  $\text{MgH}_2$  ilavesi ve Na içeren reaktiflerin katkısıyla, üretim oranının yükseldiği bildirilmiştir.
6. Sodyum bor hidrürü üretiminde, yukarıda bahsedilen Schlesinger prosesi, Bayer prosesi, yüksek basınç yöntemi ile  $\text{NaBH}_4$  üretimi, günümüzde tercih edilen en önemli yöntemler olup, oda sıcaklığında öğütme gibi metotlarda, yeni proses teknikleri olarak araştırılmaktadır.

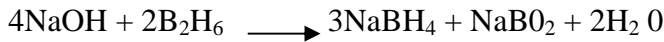
2.8.1.2.7. *Diğer sodyum bor hidrür üretim yöntemleri* Literatürde yer alan fakat üretimde çok yer bulamayan bazı diğer tekniklere de aşağıda kısaca değinilmiştir.

#### *Bor-Hidrojen Bileşiklerinin Kullanıldığı Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri*

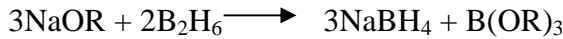
Aşağıdaki reaksiyona göre diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) ve sodyum amalgamın dietil eter içinde 24 saat sürekli reaksiyonu sonucunda sodyum bor hidrür elde edilebilmektedir.



Diboran ve sulu sodyum hidroksit çözeltisinden aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi sodyum borhidrür ve sodyum metaborat hazırlanabilmektedir (Adams, 1964).



Sodyum alkoksit ve tetrametoksiborat'ın aşağıdaki reaksiyonları sonucunda sodyum bor hidrür elde edilebilmektedir.



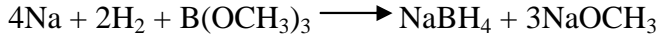
#### *Alkoxi bor bileşikleri ve bor trimetil esterlerin kullanıldığı sodyum bor hidrür üretim yöntemleri*

Otoklavda, sodyum hidrür ve metil veya etil boratların yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile sodyum bor hidrür ve sodyum alkoksit üretilmektedir.

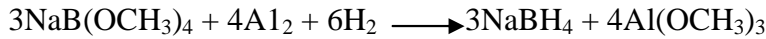


Bor hidrürlerin alkali boratlardan ve alkali metal hidrürlerden üretiminde genellikle metil borat ( $\text{B(OCH}_3)_3$ ) kullanılmaktadır. Hidrojen kullanarak aşağıdaki

reaksiyon sonucunda sodyum bor hidrür üretilebilmesine rağmen verim çok düşük olmaktadır. Bu nedenle hidrürlerden üretim daha avantajlı kabul edilmektedir (Adams, 1964).

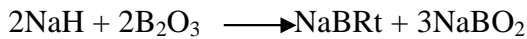


Sodyum bor hidrür, sodyum tetrametoksi boratın ( $3\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ ) aktif alüminyum üzerinde hidrojen ile indirgenmesi sonucunda elde edilebilmektedir.



*Bor kaynağı olarak boksit ve borlu bileşiklerin kullanıldığı yöntemler*

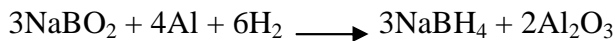
Tane boyutu 45 mikron olan bor oksit, sodyum metali ve hidrojen önceden ısıtılmış basınç kontrollü bilyalı değirmende aşağıdaki reaksiyona göre sodyum bor hidrür laboratuvar ölçekte üretilmiştir (Schechter ve ark., 1954).



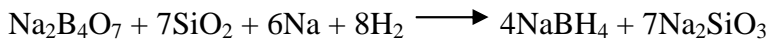
Toprak alkalihidrürlerin, sodyum meta borat veya boroksit'i indirgemesi sonucunda, alkali metal oksitler ve bor hidrür elde edilmektedir.



Sodyum meta borat, 100 atm hidrojen basıncında alüminyum veya silis kullanılarak sodyum bor hidrür'e indirgenebilmektedir.



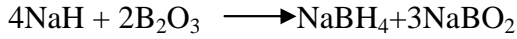
Sodyum, hidrojen ve silisyum dioksit kullanılarak  $100^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda borakstan sodyum bor hidrür üretilebilmektedir.



Sodyum hidrür ve bor fosfat kullanılarak sodyum bor hidrür elde edilebilmektedir (Adams, 1964).



Sodyum hidrür ve boroksit 300-350°C'de 20-48 saat süre ile bilyalı değirmende öğütülmekte ve aşağıdaki denkliğine göre reaksiyona girerek sodyum bor hidrür elde edilebilmektedir.

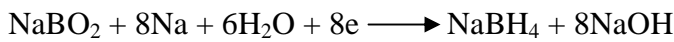


Bu yöntemin verimi %60 gibi düşük bir değerdir. Diğer dezavantajları ise yüksek sıcaklık gerektirmesi ve reaksiyonun tamamen havadan arındırılmış bir ortamda yapılmasını gerektirmesidir (Schlesinger, 1950).

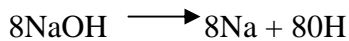
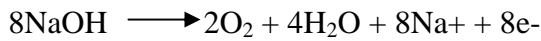
#### *Elektroliz yöntemi ile sodyum bor hidrür üretimi*

Sodyum bor hidrür üretim maliyeti içinde en büyük paya sahip metallik sodyum kullanımından kaçınma düşüncesi, sodyum bor hidrür'ün elektroliz yöntemi ile üretimini gündeme getirmiştir. Bu yöntemde, alkali bor hidrür içeren bir çözeltinin üretimi amaçlanmakta ve bu amaçla katot ve anot bölümlerinin katyon seçimli membran ile ayrıldığı bir elektroliz hücresinden faydalanılmaktadır. Borat iyonları içeren çözelti katot bölümünde, alkali metal katyonlarını içeren çözelti ise anot kısmında yer almaktadır. Katyonlar, membrandan geçerek borat anyonlarının bor hidrür iyonlarına indirgendiği katot bölümüne doğru ilerlemektedirler. Prosesin ana hedefi, katot bölümünde alkali koşulları sağlanarak, alkali metal bor hidrür ürününü stabilize etmek ve alkali metal bor hidrürün hidrolize uğrayarak alkali metal borat ve hidrojen formuna dönüşmesini minimuma indirmektir.

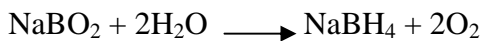
Katot reaksiyonu :



Anot reaksiyonu



Toplam reaksiyon :



Yukarıdaki reaksiyonda denklemleri verilen bu prosesin en önemli özelliği, katot çözeltisi içindeki borat iyonları, sulu sodyum meta borat çözeltisinden, anot çözeltisi içindeki alkali metal katyonları ise sulu sodyum hidroksit çözeltisinden sağlanmasıdır (Cooper, 1973).

Bu üstün yanlarına karşılık bugün için endüstriyel ölçekte elektroliz yöntemi ile sodyum bor hidrür üretimi yapıldığı hakkında bilgi mevcut değildir.

### **2.8.2. Bor karbür üretim yöntemleri**

#### *2.8.2.1. Kimyasal buhar biriktirme metoduyla bor karbür üretimi*

Bor karbür, Cvd (chemical vapor deposition) metodu ile yaygın olarak üretilmektedir. Elektronik endüstrisinde kullanılan bor karbür film ve parçacıkları geniş olarak bu metotla üretilmektedir. Bu yöntemde bor, karbon ve hidrojen içeren çeşitli gaz karışımları ısıtılmış bir metal yüzeyin üzerinden geçirilerek, yüzey üzerinde bir film tabakası halinde bor karbür oluşumu sağlayan reaksiyonlar gerçekleştirilmektedir (Karaman ve ark. 2005).

Cvd nin avantajları; yüksek saflıkta ve homojen üretim yapılabilmesi ve proses kontrolünün kolaylığıdır. Yüksek saflık ve homojenlik, ürünün ileri teknoloji uygulamaları için kullanılmaya uygun yapmaktadır ( Sezer ve Brand, 2001 ).

Kimyasal buhar biriktirme metodları;

- 1-klasik,atmosferik yada düşük basınç (c-CVD)
- 2- plazmayla güçlendirilmiş (PECVD)
- 3- Sıcak flaman (tel ) üzerinde kimyasal buhar biriktirme (HFCVD)

Buhar biriktirme metoduyla bor karbür üretimi için çoğunlukla kullanılan reaktif gazlar; $BCl_3-CH_4-H_2$ ,  $B_2H_6-CH_4-H_2$  ,  $B_5H_9-CH_4$ ,  $BBr_3-CH_4-H_2$ ,  $C_2B_{10}H_{12}$ ,  $BC_{13}-C_7H_8-H_2$  ,  $B(CH_3)_3$  yada  $B(C_2H_5)_3$  şeklinde olmaktadır (Sezer ve Brand, 2001).

### 2.8.2.2. Klasik kimyasal buhar biriktirme metoduyla bor karbür üretimi

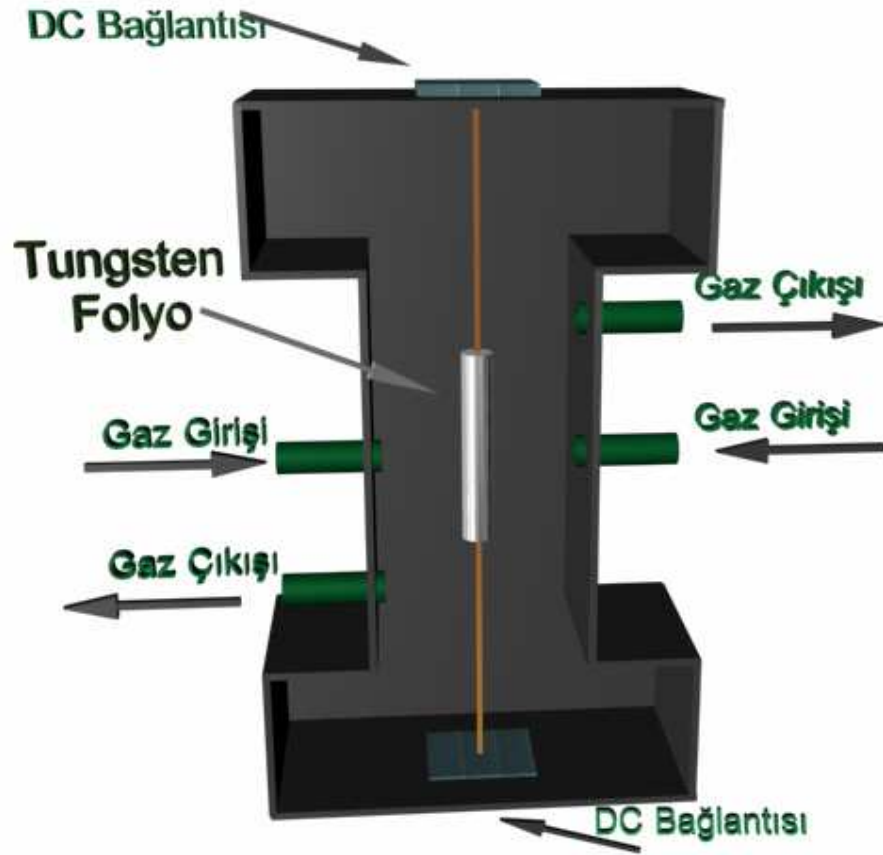
Klasik kimyasal buhar biriktirme metodu (c-CVD) atmosferik basınç altında yada düşük basınç ortamlarında uygulanmaktadır. Prosesin prensibi, yüksek sıcaklığa getirilmiş yüzey üzerinde, reaktiflerin tepkimeye girerek ürünün elde edilmesi şeklinde olmaktadır.

Uygulamanın adımları;

- Reaktif gazların ortama alınması ve ısıtılmış yüzeye ulaşması
- Isıtılmış yüzey üzerinde homojen ve heterojen reaksiyonların oluşumu
- Yüzey üzerinde oluşmuş bor karbürün yüzeyden alınması (Vandenbulcke, 1985).

Tablo 2.10 Literatürden seçilmiş klasik kimyasal buhar biriktirme metoduyla bor karbür üretim parametreleri (Sezer ve Brand, 2001)

Kaynaklar	Uygulanan CVD metodu	Kullanılan gaz reaktif karışımı	Basınç (bar)	Sıcaklık (K)	Oluşum fazı
Vandenbulcke ve arkadaşları (1985)	c-CVD	$\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	1.03	1400-2000	$\text{B}_4\text{C}$ , $\text{B}_{13}\text{C}_3$ , $\text{B}_{50}\text{C}_2$ , a- B/C
Kevill ve ark.(1986)	c-CVD	$\text{BCl}_3 + \text{CCl}_4 + \text{H}_2$		1273-1873	$\text{B}_4\text{C}$ , $\text{B}_{56}\text{C}$ , $\text{B}_{2.0}\text{C}$ - $\text{B}_{2.4}\text{C}$
Lartigue ve ark. (1988)	c-CVD	$\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	0.01	900-1450	$\text{B}_{13}\text{C}_2$ , $\text{B}_{50}\text{C}_2$
Rey ve ark.(1989)	c-CVD	$\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	0.01	1223-1473	$\text{B}_{13}\text{C}_2$ , $\text{B}_{50}\text{C}_2$
Jansson ve ark. (1989)	c-CVD	$\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	0.013-0.067	1300-1500	$\text{B}_{13}\text{C}_2$ , $\text{B}_{51}\text{C}$ , $\text{B}_{50}\text{C}_2$ , $\text{B}_{49}\text{C}_3$



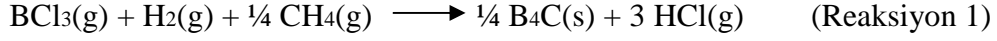
Şekil 2.11. Kimyasal buhar biriktirme reaktör yapısı (Çift Tarflı Çarpan Jet Reaktör) (Karaman ve ark., 2005 ).

M. Karaman ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, klasik kimyasal buhar biriktirme metoduyla, buhar kütle transferi etkisinin azaltıldığı çift taraflı çarpan jet reaktörü kullanarak bor triklorür, metan ve hidrojen gazlarından oluşan karışım kullanarak tungsten folyo üzerine bor karbür film tabakası oluşumu sağlanmıştır.

Bor triklorür, metan ve hidrojenden oluşan gaz karışımı reaktöre, reaktörün ortasındaki iki adet orifis aracılığı ile beslenmiştir. Orifislerden çıkan gaz karışımı, reaktörün ortasında iki elektrod arasına asılı halde tutan tungsten folyonun iki yüzüne jet halinde çarparak, yüzeyde bor karbür oluşumunu gerçekleştirmişlerdir. Tungsten folyo doğru akım kullanılarak istenilen yüzey sıcaklığına ısıtılmıştır.

Çalışma sonucunda, reaktörde, metan, bor triklorür, hidrojen, bor karbür, hidroklorik asit ve dikloroboran olduğu, reaktör içerisinde iki reaksiyon olduğu belirlenmiştir.

Bu reaksiyonlar aşağıdaki şu şekildedir;



Bor karbür oluşum reaksiyonu sadece folyo yüzeyinde oluşurken, dikloroboran hem yüzey reaksiyonlarında hem de gaz fazı reaksiyonlarında olduğu görülmektedir (Karaman, 2005).

### 2.8.2.3. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme

Bor karbür filmleri bu metotla daha düşük sıcaklık ve basınç ortamında geniş olarak üretilmektedir. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)) metodunda çok sayıda reaktif  $\text{BCl}_3$  ,  $\text{BBr}_3$  ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  ,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  ,  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)$  ,  $\text{B}_5\text{H}_9$  ,  $\text{CH}_4$  ,  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  ) bor karbür üretimi için kullanılabilir ( Sezer ve Brand, 2001).

Bu metotta, birikmenin olacağı yüzey enerji yüklü parçacıklarla bombardıman edilerek ısıtılır. Cholet ve arkadaşları amorf bor karbür üretimini mikrodalga plazma ortamında,  $\text{BBr}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  reaktiflerini kullanarak yapmışlardır (Cholet ve ark., 1990).

Literatürde PECVD sistemleri için detaylı bir model tanımı sunulmamıştır. Sezer ve arkadaşları, plazma çevresindeki reaksiyonların çok kompleks yapıda olmasından kaynaklanıyor olabileceğini belirtmişlerdir ( Sezer ve Brand, 2001).



Tablo 2.11. Literatürden seçilmiş plazma ısıtmalı kimyasal buhar biriktirme metoduyla bor karbür üretim parametreleri ( Sezer ve Brand, 2001).

Kaynaklar	Uygulanan CVD metodu	Kullanılan gaz reaktif karışımı	Basınç (bar)	Sıcaklık (K)	Oluşum fazı
Veprek ve ark. (1989)	PECVD	$B_2H_6+CH_4+H_2$	E-6	473-703	$B_3C$
Cholet ve ark.(1990)		$BBr_3+CH_4+H_2$	1.3E-5	673-873	a-B/C
Winter ve ark. (1990)		$B(CH_3)_3, B(C_2H_5)_3$	3-20E-6	623	a-B/C
Lee ,S ve ark.(1992)		$B_5H_9+CH_4$	6.7E-5	673	$B_{4.7}C, B_{7.2}C, B_{50}C$
Sharapov ve ark.(1992)		$C_xB_yH_z$	6.7E-6-6.6E-5	323-523	$B_2CH_2$ a-B/C:H
Kuenzli ve ark. (1992)		$B_2H_6+CH_4, B(CH_3)_3$	1.3E-5		a-B/C
Kanaev ve ark. (1993)		$C_2B_{10}H_{12}$	4E-6-6-7E-5	323-523	$B_{1.6}C, B_{3.6}C$ a-B/C
Byun ve ark. (1995)		$C_2B_{10}H_{12}, B_5H_9+CH_4$	4E-4	673	$B_5C, B_{7.2}C$
Kyu-Wang Lee ve ark. (1998)		$BCl_3+CH_4+H_2$	1.3E-6	853-893	$B_3C$ a-B/C
Oliveira ve ark. (1997)		$BCl_3+CH_4+H_2$	0.135	300-1600	$B_4C, B_{25}C$

#### 2.8.2.4. Sıcak flaman (tel ) üzerinde kimyasal buhar biriktirme

Sıcak flaman üzerinde biriktirme metodunda (Hot filament chemical vapor deposition-(HFCVD) ) reaktifler 1000-2500 °C arası sıcaklıklarda ısıtılmış teller ile ısıtılmış temas yüzeyine (500 °C üzerinde) verilmekte ve bor karbür birikimi sağlanmaktadır (Deshpande ve ark., 1994).

Çalışmalar , bor karbür fazında oksijen karışmasını engellemek için yüksek basınç altında yapılmaktadır.

Tablo 2.12 Literatürden seçilmiş sıcak flaman (tel ) üzerinde kimyasal buhar biriktirme metoduyla bor karbür üretim parametreleri ( Sezer ve Brand ,2001)

Kaynaklar	Uygulanan CVD metodu	Kullanılan gaz reaktif karışımı	Basınç (bar)	Sıcaklık (K)	Oluşum fazı
Ivanov ve ark. (1992)	HFCVD	$C_2B_{10}H_{12}$	1.33E-5	1173-1823	$B_{13}C_2, B_{5.6}C$
Grigor'ev ve ark. (1993)		$BCl_3 + C_7H_8 + H_2$	0.334	1300-1700	$B_2C, BC_2$
Deshpande ve ark. (1994)		$BCl_3 + CH_4 + H_2$	0.008	$T_{Flament}=2373$ $T_{Substrat}=723$	$B_3C$

HFCVD prosesinde , klasik buhar biriktirme (CVD) metodundaki reaktif yayılımı/reaksiyon kontrol parametreleri benzer olmaktadır. Son yıllarda bu metotla polykristalin elmas ve silikon film üretimi yaygın olarak yapılmaktadır ( Sezer ve Brand, 2001).

#### 2.8.2.5. Sonuç

- 1- Kimyasal buhar biriktirme ile bor karbür üretimi birçok araştırma grubu tarafından üretimde tercih edilmektedir.
- 2- CVD bor karbürlerin termal ve elektriksel özellikleri sebebiyle nükleer uygulamalar başta olmak üzere, geniş bir alanda kullanılan yüksek dayanıma sahip diğer materyallere alternatif olabilir.
- 3- Literatürde PECVD sistemleri için detaylı bir model tanımı sunulmamıştır. Sezer ve arkadaşları, plazma çevresindeki reaksiyonların çok kompleks yapıda olmasından kaynaklanıyor olabileceğini belirtilmişlerdir. Bor karbür oluşum mekanizmasının, parametrelerin ve proses özelliklerinin anlaşılabilmesi için teorik ve deneysel çalışmaların yapılması gerekmektedir (Sezer ve Brand, 2001).

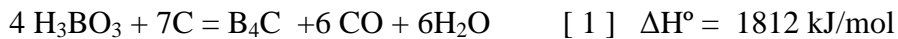
### 2.8.2.6. Karbotermik indirgeme metoduyla bor karbür üretimi

Ticari olarak B<sub>4</sub>C üretimleri, borik asit ve karbonun, B<sub>4</sub>C nin erime noktasına yakın sıcaklıklarda (erime noktası 2450 °C) elektrik ark yada elektirik direnç fırınlarında karbotermik metotla yapılmaktadır. Tüm ısıtma ve soğutma işlemleri , vakum yada inert gaz atmosferinde yapılmaktadır. (Sinha ve ark., 2002)Bu metotta elde edilen ürünler iri taneli olmakta ve saflaştırmak için asit liçi uygulaması yapmadan önce öğütülmesi gerekmektedir. Bu metotta ısıtma şartlarının oluşması için çok geniş bir ısıtma zamanı ihtiyaç vardır (Jung ve ark., 2004).

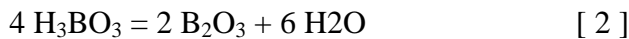
Bor kaynağı olarak çoğunlukla borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) veya bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), karbon kaynağı olarak da karbon içerikli bir malzeme-(çoğunlukla grafit- petrol koku) kullanılmaktadır.Bor karbür, elementel bor ve karbon ile doğrudan sentezlenebilmekte fakat bu materyallerin pahalı olması sebebiyle, ekonomik olmamaktadır (Benton ve Masters, 1975).

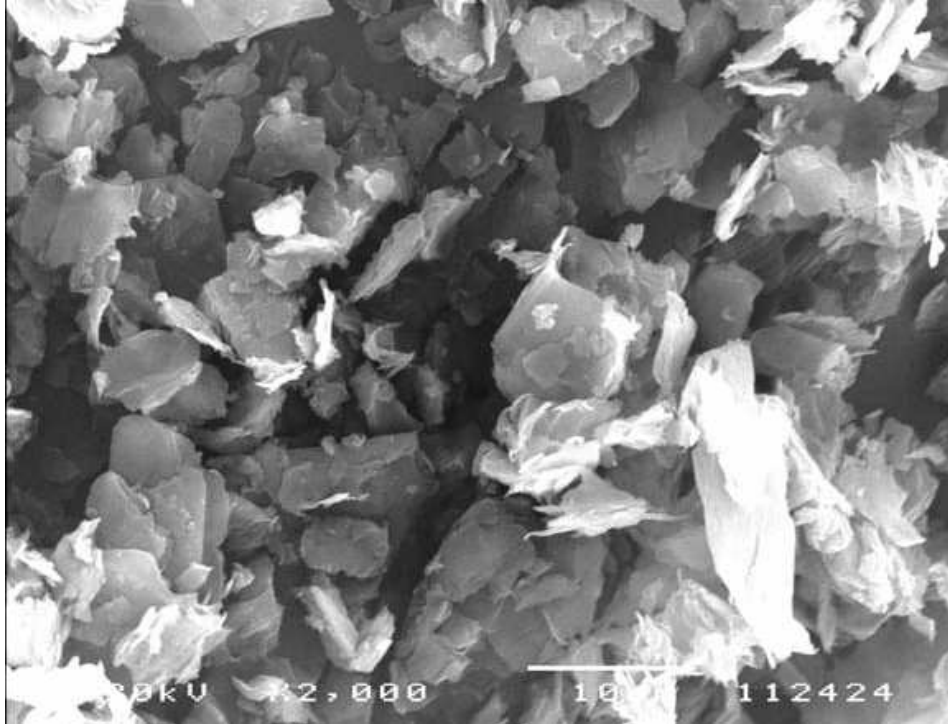
Borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) ve bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) karbonla indirgenerek bor karbür sentezi için ekonomik materyallerdir. Bu metotla üretilen bor karbür morfolojik ve yüzey karakteristiği açısından olarak ve sıcak preslemeye uygundur (Goller, 1996).

Karbotermik reaksiyon toplamda bakıldığında aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir;

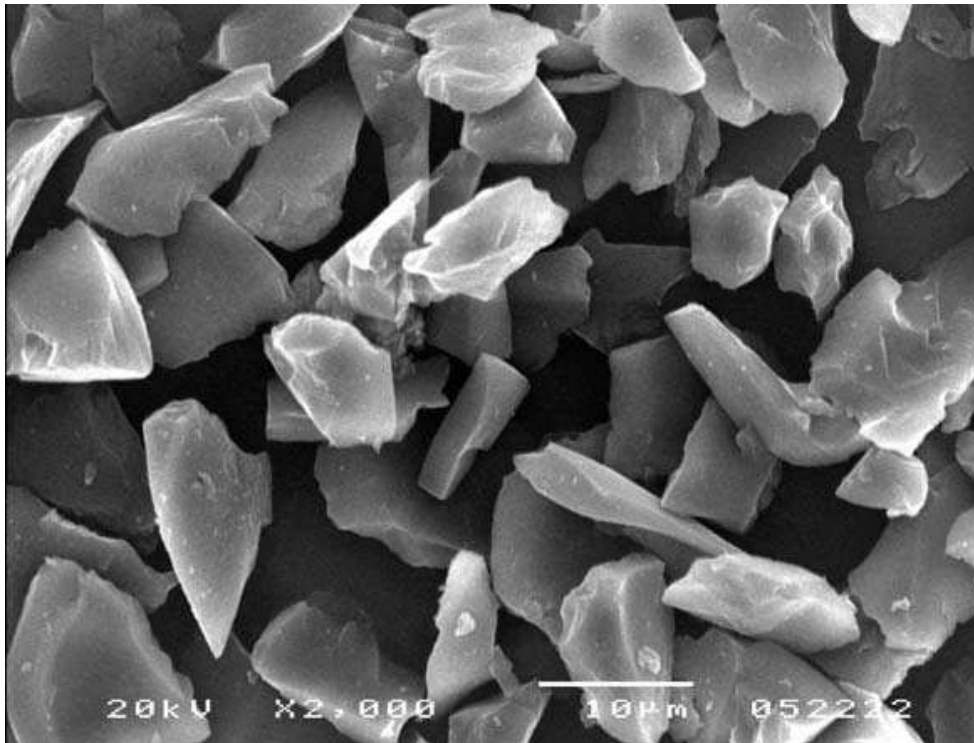


üstteki reaksiyonun ara kademeleri ile birlikte değerlendirildiğinde, karbonla indirgeme şu şekildedir;





Şekil 2.12 Karbon tozu SEM fotoğrafı (Jung ve Arkadaşları.,2004)



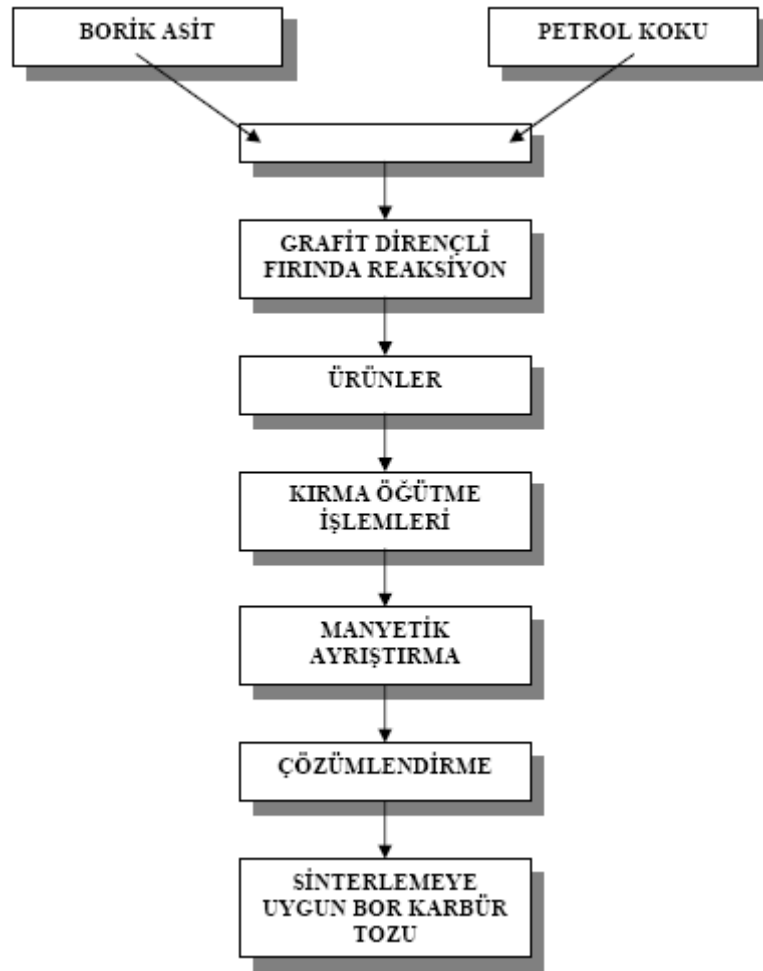
Şekil 2.13 Bor karbür tozu SEM fotoğrafı (Jung ve Ark.,2004)

Bor oksit 325 °C de yumuşamaya başlar ve 450 °C de erimektedir. Ancak bu sıcaklıkta B<sub>4</sub>C oluşum sınırını aşacak termal enerji elde edilememektedir (Jung, 2004).

Üretim sırasında B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'ün karbon monoksit ile indirgenmesi (reaksiyon 3 ) 1400 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda olmakta, genellikle bu çalışmalarda, reaksiyonların oranını yüksek tutmak için sıcaklık 2000 °C civarlarında tutulmaktadır (Alizadeha ve arkadaşları., 2004).

Karbotermik indirgeme metoduyla bor karbür üretiminde, sıcaklık (min 1400 °C ) ve ısıtma süresi yükseltildikçe, elde edilen bor karbür inceliği daha dar aralıklarda olmaktadır. Bunun yanı sıra 1400-2100 °C arasındaki sıcaklıklarda sentezlenmiş üründe, karbotermik reaksiyon sırasında çok miktarda karbon monoksit çıkışı olması sebebiyle mikro gözenekler oluşmaktadır (Alizadeha ve ark., 2004).

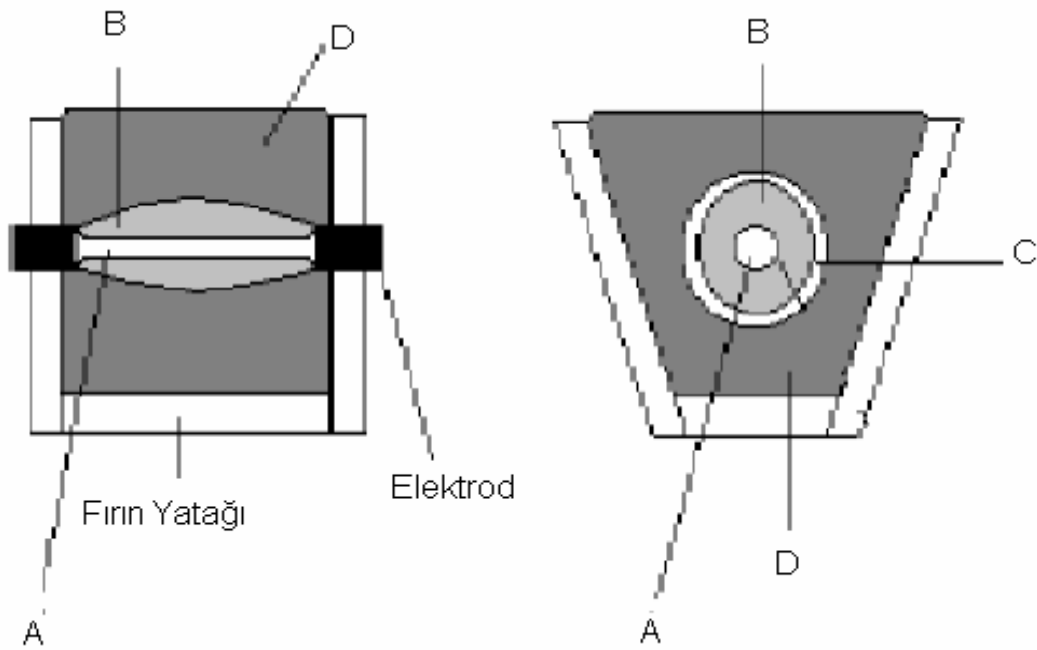
Borik asit karbon kaynağı (grafit-petrol koku ) ile birlikte karıştırıldıktan sonra grafit direnç fırınına beslenir. Başta borik asitin kristal suyunun uçmasının ardından fırın ısıtılır. Reaksiyon sıcaklığına çıkılarak bor karbür oluşturulur. Reaksiyon süresi sonunda fırın soğumaya bırakılır. Fırın soğuduktan sonra şarj dışarı alınır. Sert fırın çekirdeği elle nispeten yumuşak olan üst katmanlardan dikkatlice ayrılır. Sert bor karbür bölgeleri parlaklığı ile malzemenin diğer kısımlarından kolaylıkla gözle ayrıt edilebilir. Bor karbür 2300 °C sıcaklığındaki fırın grafit direncinin etrafında bir çekirdek ergimiş faz şeklinde oluşmaktadır. Çekirdek etrafında kısmen reaksiyona girmiş karbonla karışık kalitesi düşük ikinci fazda mevcuttur. Bu kısım ikinci şarja ilave edilerek kullanılmaktadır (Ademdir, bt).



Şekil 2.14. Karbotermik reaksiyonla bor karbür üretimi akım şeması (Ademdir, bt)

Ergimiş parça bor karbür çok sert bir malzeme olduğu için Öğütme ortamından kirliliğin bulaşmaması için genellikle otojen öğütme tercih edilmekte olup, bununla beraber demir bilyalı ortamlarda da öğütme yapılabilir. Bu durumda, öğütülmüş tozun manyetik aynına ve kimyasal arındırma işleminden geçirilmesi gereklidir (Ademdir, bt).

Teorik olarak enerji gereksinimi  $\Delta H^\circ = 1812 \text{ kJ/mol}$  veya  $9,1 \text{ kWh/kg B}_4\text{C}$  dır. Görüleceği gibi bor karbür üretiminde enerji önemli bir parametredir. Alüminyum üretiminde teorik olarak  $6,53 \text{ kWh/kg Al}$  enerji kullanıldığı göz önüne alınırsa bor karbürde enerji tüketimi alüminyuma göre 1,4 katı daha fazladır. Bor karbür; ark ocağı veya grafit dirençli fırınlarda üretilmektedir (Ademdir, bt).

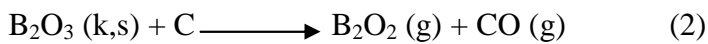
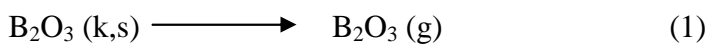


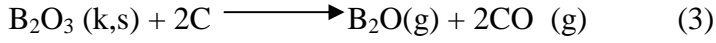
Şekil 2.15. Acheson Fırını

- A) grafit rezistans göbek
- B ) fırın grafit direncinin etrafında bir çekirdek ergimiş faz olarak oluşmuş Bor karbür
- C ) kısmen reaksiyona girmiş karbonla karışık kalitesi düşük ikinci faz
- D ) tepkimeye girmemiş malzeme

2.8.2.6.1. *Bor kaybı* Vakum yada inert gaz atmosferinde, reaksiyonun 1127 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda olmaya başladığı görülmüştür. Ancak uygun reaksiyon miktarları daha yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır. (min 1400 °C) Bunun yanı sıra, sıcaklık artışı ne kadar yüksek tutulursa, gaz hale geçen oksit formdaki bor kaybı da o kadar yükselmektedir.

Bor kaybı aşağıdaki denklemlerde gösterildiği şekilde olmaktadır.





Reaksiyon sonucunda bor kaybının olduğu, serbest karbon varlığı ile anlaşılmaktadır. Eğer bor kaybı olmasa, başta hesaplanan düzeyde bor karbür eldesi sonucunda ortamda serbest karbonun kalmaması beklenmektedir. Fakat çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadığı sürece bu kaybı minimum düzeyde tutmak mümkün olmaktadır (Sinha ve ark., 2002).

Weimer ve arkadaşları karbotermik metotla üretim için bor oksit kaynağı olarak borik asit ve karbon kaynağı olarak mısır nişastası kullanmışlardır. Argon atmosferinde, 1530-1850 °C arası sıcaklıklarda üretim yapmışlardır. Üretim sırasında çok miktarda bor oksit kullanılmasına rağmen, çıkan üründe %39,9 oranında serbest karbon bulunmuştur (Weimer, 1992).

Karbotermik reaksiyonlarda karbon kaynağı olarak dextrose, sucrose, nişasta(starch), glycerol, polyvinyl alkol vs. gibi farklı maddelerin kullanımının hepsinin sonucunda çıkan ürünlerde bor kaybı görülmüştür (Emrulloğlu ve ark.) Bor kaybının düşük tutulabilmesi için reaksiyonların olabildiğince düşük sıcaklıklarda yapılması, ve bunun yanı sıra  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve karbonun reaksiyon öncesi çok iyi karıştırılması ile mümkün olacaktır (Sinha ve ark., 2002).

2.8.2.6.2. *Reaktif miktarları* Bor kaynağı olarak borik asit, karbon kaynağı olarak petrol kokunun kullanıldığı üretimde ideal karışım oranları; Alizadeha ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonuçlarına göre, Borik asit'in /Petrol koku ağırlık oranı 3,5 olmaktadır. Karbon kaynağı olarak Aktif karbonun kullanıldığı üretimde ise en yüksek verimde Borik asit/aktif karbon oranı 3,3 dür. Böyle bir karışım için 1470 °C sıcaklıkta (100 °C / dakika artış hızı ile) 5 saatlik bir ısıtmanın sonunda ağırlıkça 0,82 ile 0,59 arasında karbon içeren karbür elde edilmektedir (Alizadeha ve ark., 2004). Deney sonrasında, numuneler, çözünmemiş  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriğinden arındırılması için sıcak suda yıkanmakta ,sıcak kloridrik (chloridric acid ) ve kostik



soda (caustic soda ) ile yıkanarak metalik safsızlıklar ve reaksiyona girmemiş oksitler arındırılmaktadır.

Bor kaynağı olarak borik asit, karbon kaynağı olarak sitrik asitin kullanıldığı üretimde ideal karışım oranları;

A. Sinha ve arkadaşlarının uyguladığı bu yöntemde borik asit ve sitrik asit ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )-(  $C(OH)(COOH)(CH_2COOH)_2 \cdot H_2O$ ) hammadde olarak kullanılmıştır. Borik asit/ nitrik asit molar oranı 12/7 olarak uygulanmıştır.

Bu çalışmada Sitrik asit ve borik asit ile hazırlanan çözelti, ph' ın 2-3 arasında sabit tutulması sayesinde temiz bir çözelti olarak elde edildiği bildirilmiştir. Kurutulmuş jel, karbonun oksitlenmesini önlemek amacıyla 700 °C de pirolize tabi tutulmuş, Piroliz sonucunda, borik asit  $B_2O_3$  'e dönüşürken, sitrik asit ise yalnızca karbon vererek bor karbür üretim reaksiyonu için girdiler elde edildiği görülmüştür. Piroliz sonucunda, 1 mol sitrik asit girişinden, 3 mol karbon elde edilmektedir (Sinha ve ark., 2002).



Ergimiş parça bor karbür çok sert bir malzeme olduğu için öğütme ortamından kirliliğin bulaşmaması için otojen öğütme tercih edilir. Bununla beraber demir bilyalı ortamlarda da öğütme yapılabilir. Bu durumda öğütülmüş tozun manyetik ayırma ve kimyasal arındırma işleminden geçirilmesi gerekmektedir.

- Borik asitten üretim sırasında CO ile birlikte  $H_2O$  gaz çıkışı sebebi ile patlayıcı özellikte su gazı oluşumu söz konusu olduğu için üretimde direnç tipi fırınlar tercih edilmelidir (Ademdir, bt).

Elde edilen üründe ;

Bor karbür tozunun ( -154 , -61 , - 43  $\mu m$ ) kimyasal bileşiminde < % 2 serbest karbon <% 0,5  $B_2O_3$  , < % 0,6  $Fe_2O_3$  , < % 0,5 serbest bor, < % 0,5 silisyum, >

76.5% toplam bor, toplam karbon > 18.5% toplam bor karbür > 93.0% aranır (Alizadeha ve ark.,2004).

#### 2.8.2.5. Metot kritiği

- 1- Kimyasal buhar biriktirme ile bor karbür üretimi birçok araştırma grubu tarafından üretimde tercih edilmektedir. Bu yöntem ile yüksek saflıkta ve homojen üretim yapılabilmekte ve proses kontrolü kolay olmaktadır.
- 2- CVD bor karbürlerin termal ve elektriksel özellikleri sebebiyle nükleer uygulamalar başta olmak üzere, geniş bir alanda kullanılan yüksek dayanıma sahip diğer materyallere alternatif olabilir.
- 3- Literatürde PECVD sistemleri için detaylı bir model tanımı sunulmamıştır. Sezer ve arkadaşları(2001) , plazma çevresindeki reaksiyonların çok kompleks yapıda olmasından kaynaklanıyor olabileceğini belirtmişlerdir. Bor karbür oluşum mekanizmasının, parametrelerin ve proses özelliklerinin anlaşılabilmesi için teorik ve deneysel çalışmaların yapılması gerekmektedir.
- 4- Karbotermik indirgeme metodu ticari olarak B<sub>4</sub>C üretiminde , borik asit ve karbonun, B<sub>4</sub>C nin erime noktasına yakın sıcaklıklarda (erime noktası 2450 ° C) elektrik ark yada elektirik direnç fırınlarında karbotermik metotla yapılmaktadır. Yöntem, kolay ulaşılabilir malzemelerle yapılmakta, çalışma şartları açısından, yüksek sıcaklık (1400 C üstü ) gerektirmektedir. Halihazırda ticari bor karbür üretiminde en çok kullanılan metottur.
- 5- Son yıllarda , bor karbürü düşük sıcaklıklarda üretebilmek için çalışmalar yapılmaktadır. Mondal.ve arkadaşları(2004), polivinil alkol ve borik asitin düşük sıcaklıklarda ( 400-800 ° C ) pirolizi ile bor karbür eldesi üzerine çalışmışlardır.

Yöntem şu şekilde tanımlanmıştır; polivinil alkol ( PVA) saf suda çözelti haline getirilir, aynı şekilde borik asitte saf suda çözündürüldükten sonra, Polivinil alkol çözeltisine ilave edilir. Elde edilen çözelti yaklaşık 100 °C ye ısıtılarak beyaz bir

çökelti elde edilir. Elde edilen bu çökelti saatte 120 °C ısı artışı ile 400 °C ye kadar ısıtılır. 3 saatlik piroliz sonucunda bor karbür elde edilmektedir. Bu yöntemle elde edilen bor karbürün X-ray analizi ile ortorombik kristal yapıda olduğu görülmüştür. Yaklaşık 400 °C gibi çok düşük bir sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda düşük sıcaklıkta, ucuz ve kolay ulaşılabilir hammaddeler kullanılarak, yüksek verimle bor karbür üretilmiştir. Düşük sıcaklık şartları altında bor karbür üretimi konusunda literatürde benzer çok sayıda çalışma olmamakla birlikte, Mondal ve arkadaşlarının ortaya koyduğu sonuçlar bu konuda önemli bir yenilik olarak karşımıza çıkmaktadır.

### **2.8.3. Bor Nitrür**

Heksagonal bor nitrür ( h – BN ) hava ortamında 1000 °C ‘ ye, asal gaz ortamında 2800 °C’ ye kadar kararlılığını koruyan bir seramik malzemedir. Yağlayıcı özelliği ve yüksek sıcaklıkta kararlılığı nedeniyle yüksek sıcaklıkta yağlama uygulamalarında kullanılır. Erimiş metallerle tepkimeye girmemesi, korozyon direnci ve birçok metalik ve silikat eriyikleri tarafından ıslatılmaması heksagonal bor nitrür’ü ideal bir pota, kalıp ve kalıp kaplama malzemesi haline getirmiştir. Mükemmel dielektirik özellikleri sayesinde elektrik yalıtım malzemesi olarak kullanılır. Plastiklere h- BN eklenmesi gelişmekte olan bir alandır. h- BN ’in plastiklere eklenmesi, plastik malzemenin özelliğine göre sürtünme katsayısını düşürür, ısıl iletkenliği artırır, ısıl genleşme katsayısını düşürür ve kullanım sıcaklığını artırır (Kempfer, 1990).

Heksagonal bor nitrür ( h-BN yada  $\alpha$  – BN ) grafit benzer şekilde tabakalı olması ve beyaz renkli olması sebebiyle beyaz grafit olarak da anılır. BN bunun dışında  $\beta$  – BN ve  $\gamma$  – BN şeklinde iki farklı yapıda da olmaktadır.  $\beta$  – BN elmasa benzer şekilde yüksek basınç altında meydana gelir kübik çinko sülfat yapısına benzer,  $\gamma$  – BN heksagonal yapının daha yoğun halidir, çinko sülfat yapısına benzerdir (Wurtzite Structure ) (Ullmann ‘ s encyclopedia of Industrial Chemistry).

Bor nitür, farklı bor içeren bileşikler ve indirgeyici katkıları kullanılarak farklı üretim yöntemleri ile üretilebilir. Bor nitür genellikle borik asit ya da bor oksit'in karbon ve azot gazı veya organik karbon ve azot taşıyıcılarla reaksiyonu sonucu üretilir.



Şekil 2.16 Bor nitürün mikroskop altındaki görüntüsü ([www.esk.com](http://www.esk.com))

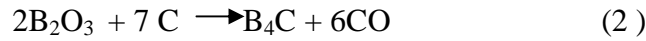
#### 2.8.3.1. Heksagonal bor nitür üretimi

Reaksiyon adımları aşağıda gösterilmiştir ( Aydoğdu, 2003).

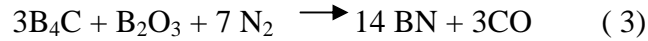
1 – Bor oksit'in nitrojen ortamında karbon ile indirgenmesi ile bor nitür oluşumu



2- h-BN ün karbotermik oluşumu sırasında reaksiyon (2) ye göre bor karbürün oluştuğu ve artan reaksiyon süresi ile tükendiği gözlenmiştir .



3- Oluşan bor karbür, bor oksit ve nitrojen ile reaksiyona girerek, Reaksiyon (3) sonucunda bor nitrüre dönüşmektedir.



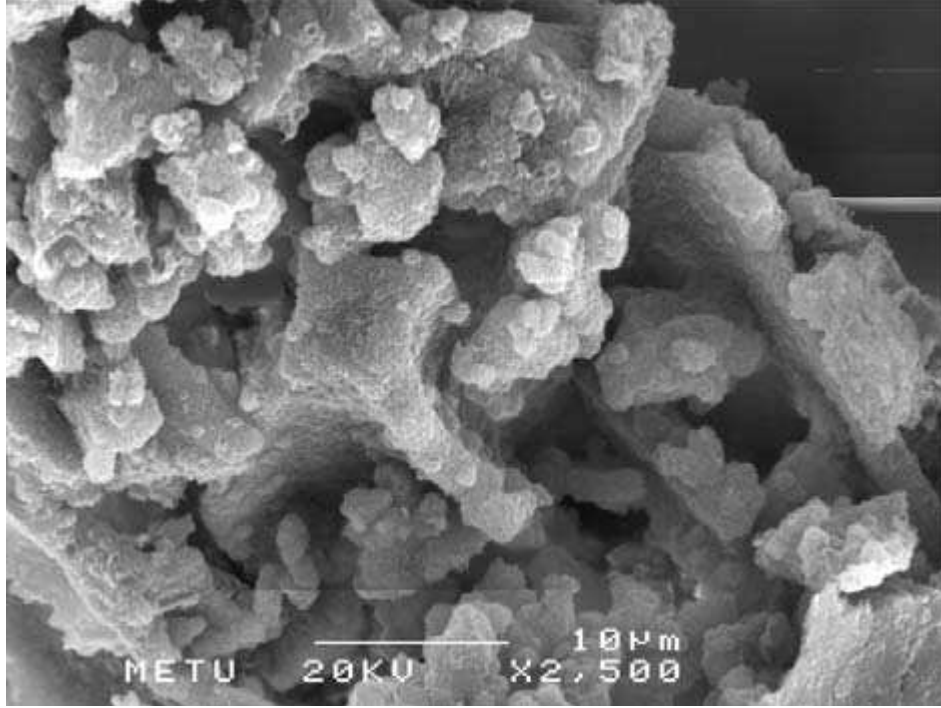
Çamurlu ve arkadaşları (2005), heksagonal bor nitrür üretimi üzerine yaptıkları çalışmada, SiC rezistanslı dikey fırında, bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ve aktif karbonun azot gazı atmosferinde karbotermik indirgeme reaksiyonu ile bor hidrür üretimini gerçekleştirmişlerdir.

Karışımlar 1,9861g bor oksit ve 0,5140 g aktif karbondan oluşmaktadır. Deney  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  de , ve 200 cc/dk akış hızı ile azot gazı ortamında yapılmıştır. 15 dk-3 saat zaman aralıklarında yapılan çalışmada, heksagonal bor karbür oluşumunun ilk 2,5 saatte artan süreyle birlikte arttığı, bu süreden sonra sabit kaldığını bildirmişlerdir.

Prosesin önemli bir noktası da, reaksiyonlar sırasında  $\text{B}_4\text{C}$  oluşumunun gözlenmesidir. Bahsedilen deney şartları içerisinde, ilk yarım saatlik süre içerisinde, bor karbür oluşumu artarak devam etmekte, bu süreden sonra azalmaya başlayarak, 2 saatin sonunda ortamda  $\text{B}_4\text{C}$  varlığı sona ermektedir.

Bor hidrür oluşum mekanizması içerisinde, reaksiyon 2 'de belirtildiği gibi bor karbür oluşmakta ve zamanla, bor oksit ve azot ile reaksiyona girerek bor nitrür'e dönüşüm söz konusu olmaktadır. Çamurlu ve ark. bu durumu, büyük olasılıkla reaksiyona girenlerdeki karbon konsantrasyonunun erken safhalarda yüksek olması dolayısıyla ilk yarım saatte şartların reaksiyon 2 için uygun olması, devamında, karbon konsantrasyonunun ortamda azalması ile ortamda reaksiyon 3' ün artması neticesinde, bor karbür'ün dönüşümünü tamamlayarak tamamen bor nitrür oluşumuna dahil olduğunu ifade etmişlerdir.

Nihai olarak oluşan heksagonal bor nitür'ün pul gibi bir yapıda olduğu ve tane boyunun 1 mikrondan küçük olduğu bildirilmiştir. Genel olarak üretimde, 2 mol  $B_2O_3$  'e karşın, 3 mol karbon ideal sonuç verdiği ifade edilmektedir (Emrulloğlu, vd. ).



Şekil 2.17 Üç saat süreyle yapılan deney sonucunda oluşan heksagonal bor nitür'ün SEM fotoğrafı (Çamurlu ve ark. , 2005)

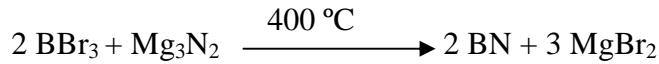
Nihai olarak oluşan heksagonal bor nitür'ün pul gibi bir yapıda olduğu ve tane boyunun 1 mikrondan küçük olduğu bildirilmiştir. Genel olarak üretimde, 2 mol  $B_2O_3$ 'e karşın, 3 mol karbon ideal sonuç verdiği ifade edilmektedir (Emrulloğlu vd. ).

Emrulloğlu ve arkadaşlarının bildirdikleri bir diğer karbotermik indirgeme metot çalışmasında ise,  $B_2O_3$  ile karbon karışımı, farklı oranlarda 1400 ve 1500 ° C sıcaklık ortamlarında reaksiyona sokulmuş ve 1500 ° C altı sıcaklıklarda bor nitür'ün oluşmadığını saptamışlardır. Bununla birlikte, ideal olarak  $B_2O_3$  / Karbon molar oranının 2/3 olduğu ifade edilmiştir.

Hekzagonal bor nitrür tozlarının ticari üretimi dışında plazma yöntemi ile üretim de mümkündür. Plazma prosesinde, çok ince tane boyutuna sahip hegzagonal bor nitrür tozları, borik asidin azot plazması altında ayrıştırılmasını takiben soğuk metan veya propan-bütan gazı ile soğutulması yöntemiyle üretilmektedir. Plazma yönteminde bor nitrür tozları, iki aşamada üretilmektedir; ilk aşamada borik asit tozunun azot plazması içine püskürtülmesi sonucu buharlaştırılması ve ayrıştırılması işlemi sonucunda azot plazması kısmen soğumakta uygun B-O-H-N sistemini vermektedir. İkinci aşamada B-O-H-N sistemine, soğutucu ve indirgeyici olarak, uygun miktarda metan püskürtülmektedir. Böylece uygun B-O-C-H-N sistemi ve elverişli sıcaklık aralığında ( $1200^{\circ}\text{K} < T < 2600^{\circ}\text{K}$ ) bor nitrür tozları üretilmektedir (Kostic vd., 2000 ).

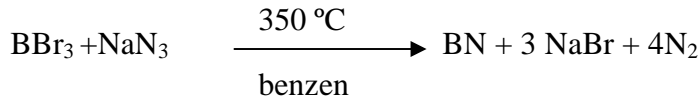
Diğer yandan chen ve arkadaşları (2004) , düşük sıcaklıkta ( $400^{\circ}\text{C}$  ) nanokristalin heksagonal bor nitrür üretimini gerçekleştirmişlerdir. Uygulamada, bor kaynağı olarak bor tribromid ( $\text{BBr}_3$ ) azot kaynağı olarak da magnezyum nitrit ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) kullanmışlardır.

Argon atmosferinde yapılan çalışmada, 0,01 mol  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  e karşın, 0,02 mol  $\text{BBr}_3$  kullanılmıştır. Reaksiyon  $400^{\circ}\text{C}$  de 6 saat boyunca ısıtılmayla gerçekleştirilmiştir.



Bu çalışma sonucunda,  $300^{\circ}\text{C}$  altındaki sıcaklıklarda BN oluşumunun meydana gelmediği,  $500^{\circ}\text{C}$  nin üstündeki sıcaklıklarda ise tane boyutunun giderek arttığı ifade edilmiş ve de reaksiyon süresi için, 4 saatin altında BN oluşmadığı ifade edilmiştir.

Chen ve arkadaşları (2005) bir diğer düşük sıcaklıkla nano kristalin heksagonal bor nitrür üretim prosesinde ise,  $\text{BBr}_3$  ve  $\text{NaN}_3$  reaktiflerini kullanmışlardır. Reaksiyon  $350^{\circ}\text{C}$  de Argon atmosferinde yapılmıştır. Reaktifler, Otoklavda,  $350^{\circ}\text{C}$  de, 12, 24, 36 ve 72 saat ısıtılmıştır. Soğutma, otoklavın, fırın dışına alınıp oda sıcaklığına kendiliğinden inmesi beklenerek sağlanmıştır. Nihai ürünler,  $60^{\circ}\text{C}$  de kurutulduktan sonra, koyu sarı bir toz olarak elde edildiği bildirilmiştir.



Çalışma sıcaklığının 350 °C civarında tutulmasının önemli olduğu, 330 °C' nin altındaki sıcaklıklarda BN oluşumunun meydana gelmediği, bununda, NaN<sub>3</sub> 'un bozunma sıcaklığının 330 °C olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Diğer yandan, sıcaklık 380 °C' nin üzerine çıkarıldığında ise, bu durumda da benzenin karbonizasyona uğrayarak BN reaksiyonunun zayıf kaldığı ifade edilmiştir (Chen ve arkadaşları, 2005).

#### 2.8.3.2. Kübik bor nitrür üretimi

Kübik bor nitrür, 1957 yılında Wentorf tarafından yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında yapılan ilk üretiminden (Wentorf ,1957) bu güne, üretim konusunda basit bir yöntem bulunamamış, yüksek sıcaklık ve basınç üretim tekniklerinde hala en önemli parametreler olarak varlığını korumaktadır.

Kübik bor nitrür; Elmas sertliğinde mükemmel bir malzemedir. Suni elmas olarak da anılmaktadır. Hekzagonal bornitrür'ün yüksek basınç ve sıcaklıkta preslenmesi ile üretilmektedir. 1320 °C' ye kadar özelliklerini korur. Bütün aşındırıcılarda elmasın yerini almaktadır (Ademdir, bt). Yüksek kimyasal ve termal dayanımı , metal alaşımları ve makine parçalarının kullanımında, elektronik endüstrisinde kullanımı her geçen gün artmaktadır. Fe-Al, Fe-Al, Ni-Al, Mg-Al, Ag-Cd, alaşımları, h-BN den c-BN dönüşümü için verimli çözelti katalizörleri oldukları bildirilmiş, en yüksek verimin Mg-Al alaşımı ile sağlandığı ifade edilmiştir .50 yıldır üzerinde çalışılmasına rağmen, kübik bor nitrür'ün ticari üretimi çoğunlukla heksagonal bor nitrürün (h-BN) yüksek sıcaklık (1200-2000 ° C ) ve yüksek basınç (2,5-7,5 Gpa ) altında kübik bor nitrüre (c-BN ) dönüşümü şeklinde olmaktadır ( Singhala ve ark. 2007).

Singhala ve arkadaşları (2005), 30 dakikalık uygulama sürelerinde, 60 kb basınç ve 1300 °C sıcaklıkta, kübik bor nitrür sentezini gerçekleştirmişlerdir.



Proseste, başlangıç materyalleri olarak reaksiyona sokulan heksagonal bor nitrür ve  $\text{Li}_3\text{N}$  ağırlık olarak 3:1 oranında kullanılmıştır. 30-60 kp basınç aralıklarında ve 950-1450 °C ler arasında yaptıkları deneylerde, c-BN dönüşümünün minimum 40 kb basınç ve 950 °C sıcaklık ortamında, olduğu ifade edilmiştir. Bu dönüşüm reaksiyonlarında, h-BN' ün bozunup c-BN' e dönüşümü sırasında amonyum kaynağı kullanılması gereklidir. Singhala ve ark. amonyum kaynağı olarak da heksamine kobalt (III) klorid ( $\text{Co}[(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ) kullandıklarını bildirmişlerdir. Amonyum kaynağı olarak,  $\text{NH}_4\text{F}$  kullanıldığında ise c-BN dönüşümü 30 kb basınç ve 1300 °C sıcaklık şartlarında sağlanabilmiştir.

Guo ve arkadaşları ( 2007 ), atmosferik basınç ve oda sıcaklığında plazma elektrolizi ile üretim üzerine bir çalışma sunmuşlardır. Bu çalışmada organik çözelti içinde plazma elektrolizi denemiştir. Aynı çalışma Wan ve arkadaşları (2001) tarafından da yapılmıştır. Elektroliz için borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  - %99 saflıkta ) ve dimethylformamide ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ - 99.5% saflıkta ) kullanılmıştır. Bor atomu ve N atomu mol oranları 1:1 dir. Katot olarak 0,5 mm kalınlığında tungsten tel ,anot olarak titanyum levha kullanılmıştır. Tungsten tel yüzeyi 5 µm yüksekliğinde çıkıntılara sahiptir. Tungsten tel ile Titanyum plaka arasındaki mesafe 10 mm olarak uygulanmış, elektroliz için verilen doğru akım 4000 V düzeyinde tutulmuştur.

Proses sonunda arta kalan çözelti içerisinde yüzlerce iğnemsı sarı renkli çökelti kalmış, 60 °C de kurutma işlemi öncesinde bu çökeltiiler ayrılmış, safsızlıkların, temizlenmesi için saf etanol, hidroflorik asit ve saf su ile yıkanmıştır. Çalışma sonrasında, yoğunlaşma ve birikimin katot çevresinde olduğu belirlenmiştir. Deney sırasında katot etrafındaki yoğun gaz çıkışı da, birikimin katot üzerinde olduğunun bir göstergesi olduğu ifade edilmiştir. Bunun yanı sıra, anot olarak titanyumun seçilmesinin önemli olduğu, anot olarak grafit yada iletken camın kullanıldığı benzer çalışmalarda, üretimin çok düşük olduğu, bunun yanı sıra elektroliz sonrasında hidroflorik asitle safsızlıkların giderilmesi sırasında, bu materyallerin dayanıksız olması sebebiyle zorluk yaşandığı ifade edilmiştir. Çalışma sonucunda, 2000 V dan itibaren kübik bor nitrür oluşumu belirlenmiş, ve bu yöntemin gelecekte endüstriyel

çapta üretimlerde uygulanabilirliğinin, c-BN üretimi için çok önemli bir dönüm noktası olacağı ifade edilmiştir.

### 2.8.3.3. Metot Kritiği

1. Kristal heksagonal bor nitrürün (h-BN) olduğu karbotermik yöntemle bor nitrür üretimi bazı kaynaklara göre endüstriyel olarak en yaygın kullanılan metottur ((H.E. Çamurlu, Y. Topkaya & N. Sevinç -2005) )
2. Bor nitrür oluşum mekanizması içerisinde, ilk başta, belirli bir süre zarfında, ortamda bor karbür oluşmaktadır, daha sonra bu oluşum bozularak bor nitrür içeriğine katılmaktadır, bu durumun reaksiyona girenlerdeki karbon konsantrasyonunun erken safhalarda yüksek olmasına bağlı olduğu ifade edilmiştir. (Çamurlu ve ark.,2005)
3. Karbotermik indirgeme metodu 1500 °C üstü sıcaklıklarda yapılmakta, ancak son yıllarda düşük sıcaklıklarda heksagonal bor nitrür üretimi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Chen ve ark.2004,2005).
4. Kübik bor nitrür (c-BN) üretiminde üretim konusunda basit bir yöntem bulunamamış, yüksek sıcaklık ve basınç üretim tekniklerinde hala en önemli parametreler olarak varlığını korumaktadır . ( Singhala ve ark. 2007) Heksagonal bor nitrürün (h-BN) yüksek sıcaklık (1200-2000 ° C ) ve yüksek basınç (2,5-7,5 Gpa ) altında kübik bor nitrüre (c-BN ) dönüşümü şeklinde olmaktadır.
5. Fe-Al, Fe-Al, Ni-Al, Mg-Al, Ag-Cd, alaşımları, h-BN den c-BN dönüşümü için verimli çözelti katalizörleri oldukları bildirilmiş, en yüksek verimin Mg-Al alaşımı ile sağlandığı ifade edilmiştir( Singhala ve ark. 2007).
6. Bor karbür ve heksagonal bor nitrüre benzer şekilde, kübik bor nitrür üretim koşullarının kolaylaştırılması ve sıcaklık-basınç şartlarının daha aşağı

seviyelere çekilmesi üzerine çalışmalar yapılmakta, literatür incelemesinde, 2007 yılında Guo ve arkadaşları tarafından sunulmuş olan elektroliz uygulaması ile kübik bor nitrür üretimi konulu çalışma, yazarlarında ifade ettikleri gibi, bu metot çok önemli bir kilometre taşı olarak görülebilir ve konu üzerine yapılacak çalışmaların devamı ile, gelecekte endüstriyel üretimde geniş yer alacaktır.

#### **2.8.4. Lityum Triborat**

Non-Linear optik (NLO ) cihazlar üzerinde yapılan araştırmalar, sıradan lazer kaynaklarında frekans genişletme özelliğine sahip olmaları nedeniyle, borat bileşikleri üzerine odaklanmıştır.

Lityum triborat ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  yeni keşfedilmiş nonlineer optik bir bileşiktir.1989 yılında Chen ve arkadaşları tarafından bulunmuştur.

Lityum triborat lazer, kaynak, radar yapımı, cerrahi ve haberleşme alanında kullanılmaktadır. Üstün non-linear optik özellikleri nedeniyle nadir toprak elementi içeren boratlar giderek önem kazanan konulardandır. Nadir toprak elementlerinin optik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar çeşitli amaçlara hizmet edecek, yüksek performanslı optik cihazların tasarımına kaynak sağlamaktadır.

Lityum doğada silikatlar (lepidolit, spodumen) yada fosfatlar (ambligonit, trifilit) biçiminde bulunur. Lityum sertliği birin altında olan tüm metallerin en hafifi ayrıca sudan hafif alkali metallere biridir. Lityum cevheri ve konsantresi başlıca cam ve seramik endüstrisinde, eczacılıkta, metalürjide, kimya sektöründe, nükleer santrallerde kullanılır. Bor ve rafine bor ürünlerinin kullanım alanları ile lityum'un kullanım sahaları arasında paralellik vardır.(Çınkır, M, (2001) )Bu bileşik genellikle  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  karışımının yüksek sıcaklıktaki (900-1000°C) reaksiyonuyla elde edilmektedir (Özdemir ve Ark. ,2004).

Ardıçoğlu ve arkadaşlarının (2005) yapmış oldukları çalışmada Lityum triborat, lityum karbonat ve borik asitin katı hal sentezi ile elde edilmiştir. Reaktifler 750 ° C de, 14 saat süreyle ısıtılmışlardır.



Elde edilen bileşik gadolinyum oksit (  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ) ile katkılanır. Bu işlemde benzer şekilde 750 ° C yapılmış ve 7 saat süreyle uygulanmıştır.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  içinde  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  oranı ağırlık olarak % 5 ' dir ( B. Ardıçoğlu , G. Özbayoğlu& A. Yılmaz-2005 ).

Benzer şekilde, Özdemir ve arkadaşları (2004) katı hal sentezi ile üretim konusuna değinmişler, 750 ° C de ısıtma suretiyle, üstteki parametrelere benzer şekilde üretim yapmışlardır.

Lityum tri borat yeni keşfedilmiş bir bileşik olarak, üretim teknikleri üzerinde çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir. Yakın zamanda keşfedilmiş olması sebebiyle, çok büyük farklılıklar ortaya koyan metotlar halihazırda geliştirilmemiş, ve bu gün için en genel üretim metodu olarak katı hal sentezi ortaya konulmaktadır. Boratlar arasında ilk non-lineer optik kristali olması sebebiyle, literatürde geniş bilgi bulunmamasına rağmen, genel yapısı ve kabul görmüş bir üretim metodu olarak katı hal sentezi ele alınmıştır.

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Sodyum bor hidrür üretiminde, bahsedilen Schlesinger prosesi, Bayer prosesi, yüksek basınç yöntemi ile  $\text{NaBH}_4$  üretimi, günümüzde tercih edilen en önemli yöntemlerdir. Yüksek basınç yöntemi ile  $\text{NaBH}_4$  üretimi (HPP of  $\text{NaBH}_4$  Production ) borosilikat camın üretimi ve  $\text{NaBH}_4$  sentezi olmak üzere iki kademedendir. Borosilikat cam, metalik Na ile  $475\text{ }^\circ\text{C}$  , 22 atm basınç ortamında ısıtılarak  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleştirilmiştir. Proses sonunda %97 oranında  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleştirilmiştir (Kantürk ve Pişkin ,2007). Proses basit kolay uygulanabilir bir yöntem olması yöntemi ön plana çıkarmaktadır.

Morigazaki ve arkadaşlarının (2002) yapmış oldukları susuz boraks ve magnezyum hidrürün oda sıcaklığında öğütülmesi yoluyla bor hidrür üretimi metodu, proses uygulanabilirliği olarak en kolay metottur. Ancak bu çalışmada  $\text{MgH}_2$  ihtiyacı vardır.  $\text{MgH}_2$  çok yüksek basınç ve sıcaklık şartlarında üretilmektedir(1 Mpa hidrojen basıncı ve  $350\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta). Dolayısıyla bor hidrür üretim kademesinde, proses basit olsa da,reaksiyon girdisi magnezyum hidrürün üretimi önemli bir konudur.

Bu bilgiler ışığında, bor hidrür üretim yöntemleri arasında, yüksek basınç yöntemi ile bor hidrür üretimi, hem üretim kademe sayısının azlığı, uygulanacak ara üretim (borosilikat camı üretimi ) yönteminin klasik ve basit bir yöntem oluşu ve üretim verimliliğinin yüksekliği, bor hidrür üretim yöntemleri arasında en uygulanabilir yöntem olarak görülmektedir.

Morigazaki ve arkadaşlarının çalışması ile ilgili olarak yukarıda bahsedilen bazı zorluklara rağmen, metot üzerinde kolaylaştırıcı çalışmalar yapılması durumunda, endüstriyel üretimde, yüksek basınç yönteminden de önemli bir yer alacaktır.

Kristal heksagonal bor nitrürün (h-BN) oluştuğu karbotermik yöntemle bor nitrür üretimi bazı kaynaklara göre endüstriyel olarak en yaygın kullanılan metottur. Hem h-BN hemde kübik bor nitrür (c-BN) üretiminde üretim konusunda basit bir yöntem bulunamamış, yüksek sıcaklık ve basınç üretim tekniklerinde hala en önemli parametreler olarak varlığını korumaktadır . ( Singhala ve ark. 2007) Heksagonal bor nitrürün (h-BN) yüksek sıcaklık (1200-2000 ° C ) ve yüksek basınç (2,5-7,5 Gpa ) altında kübik bor nitrüre (c-BN ) dönüşümü şeklinde olmaktadır. Ancak üretimin kolaylaştırılması yönünde, önemli bir çalışma 2007 yılında Guo ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Elektroliz yoluyla bor nitrür üretimini sağlayan bu metot, bor nitrür üretimi için standartlaşmış yüksek sıcaklık ve basınç şartlarını ortadan kaldırmış olup, her ne kadar yeni ve uygulanabilmesi için uzun çalışmalar gerektirse de, belirli bir zaman sonra endüstrideki yerini alacaktır.

B<sub>4</sub>C üretiminde, karbotermik indirgeme ve kimyasal buhar biriktirme metotları halihazırda kullanılan metotlardır. Bu metotlar arasında kimyasal buhar biriktirme, karbotermik indirgeme metoduna göre daha yüksek saflıkta üretimi sağlayabilmekte, ancak çalışma şartları açısından, daha komplike bir metottur. Bu iki metodun yanı sıra, polivinil alkol ve borik asit kullanılarak, düşük sıcaklıkta piroliz yöntemi (Mondal ve ark. 2004), yakın zamanda keşfedilmiş, ve çok daha düşük sıcaklık şartları gerektirmesiyle, diğer yöntemlere nazaran daha kolay çalışma şartları ile ön plana çıkmıştır.

Ülkemiz de dünya rezervlerinin yaklaşık % 70 ine sahip olması sebebiyle, gerekli önem gösterildiği takdirde, bu çok önemli kaynağı refah ve gücün temininde sağlayabilecek yegane ülkedir. Bor uç ürünlerinin üretiminde kullanılan metotlar, o ürün yaygınlaşması ve buna paralel ürüne yönelik inceleme çalışmalarının artması ile üretim tekniklerinde daha az maliyetli ve daha verimli metotların bulunmasını sağlamaktadır.

Dünyada üretim, pazarlama ve gelişim yapıları incelendiğinde, bir hammaddenin işlenerek arzı ancak en büyük fayda ve karı sağlamaktadır. Bu itibarla bor üzerine yapılan planlamalarda hammadde ya da ara kademe ürünlerin pazarlanmasından

ziyade, son kademedeki kullanım ürünleri halinde arz edilecek hal hedef alınmalıdır. Bu çalışmada, sertlik, dayanım, ve kimyasal karlılıkları gibi daha bir çok eşsiz özelliklere sahip olan bor karbür, heksagonal bor nitrür ve kübik bor nitrürün yanı sıra, hidrojen kaynağı olarak kimya sanayiinde uzun süredir kullanılan, fakat çok daha önemlisi, dünyada karbon esaslı enerji tüketiminden, hidrojen enerjisine dönüşün yaşandığı, yeni bir enerji çağının doğmaya başladığı günümüzde, hidrojen taşıyıcı olarak bu dönüşümde başrole oturacak olan sodyum bor hidrür üretim yöntemleri ortaya konmuştur.

Çalışmada, literatürde yer alan kendini kanıtlamış prosesler sunulmuş, ve en az bunun kadar önemli olan, yeni gelişmiş proses teknikleri belirtilerek, metot parametreleri tartışılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Adams R.M., 1964. Metallo-Boron Compounds and Boranes, Interscience Publishers.
- Ademdir O.- Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'nin Durumu- İTÜ, Yüksek Teknoloji Seramik ve Kompozitleri Araştırma Merkezi, 80626, İSTANBUL(bt.) ( [http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/55e31fa43e652cb\\_ek.pdf](http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/55e31fa43e652cb_ek.pdf))
- Alizadeha A., E. Taheri-Nassaja,\* , N. Ehsanib-Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method-Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 3227– 3234)
- Amendola SC, Sharp-Goldman SL, Janjua MS, Kelly MT, Pettilo PJ, Binder M. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst. J Power Sources 2000;85:186–9.
- Ardıçoğlu B. , G. Özbayoğlu& A. Yılmaz -Nadir Toprak Elementleri İçeren Lityum Triborat Bileşiğinin Sentezi Maden Mühendisliği Bölümü, ODTÜ, 06531, Ankara Kimya Böl, ODTÜ, 06531 Ankara(1.Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı)
- Aydoğdu, A. Sevinç, N.; 2003, Carbothermic Formation of Boron Nitride, Journal of the European Ceramic Society, No.23, 3153-3161.
- Bahar T. ve Diğer (2005). T. Bahar, N. Örs, İ. E. Kalafatoğlu, H. Yüzer, H. J. Köroğlu, H. Doğan, M. Koral, Ş. Sarioğlu, S.Türdü & M.Tırıs - ( 1. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı )TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi , Kimya ve Çevre Enstitüsü, PK 21, 41470 Gebze, KOCAELİ- Nisan 2005
- Benton, S. T. and Masters, D. R., Method for preparing boron carbide articles. U.S. Patent 3,914,371, 21 Oct. 1975.



- Bilici M.S.U, 2004. Enerji Taşıyıcısı Hidrojen, Hidrojen Taşıyıcısı Sodyum Borhidrür, Madencilik Bülteni, Sayı:67.
- Bilici M.S.U., 2004., Sodyum bor hidrür üretim yöntemleri, II. Uluslararası Bor Sempozyumu,Eskişehir, Türkiye
- Buckingham A. ve Phyllis A. Lyday) (bt) - Boron Statistics (A. Buckingham ve Phyllis A. Lyday) , Eti Bor A.Ş.
- Chen L., M. Huang, T. Luo, Y. Gu, L. Shi, Z Yang, Y Qian.” A low-temperature route to nanocrystalline boron nitride whiskers and flakes” Materials Letters 58 (2004) 3634–3636- elsevier science directs.
- Chen L., Y. Gu, Z. Li, Y.i Qian\_, Z.Yang, J. Ma-Low-temperature synthesis andbenzene- thermal growth of nanocrystalline boron nitride-Journal of Crystal Growth 273 (2005) 646– 650
- Cholet V., R. Herbin, L. Vandenbulcke, Thin Solid Films 188 (1990) 143
- Callery Schechter W.H., Jackson C.B., Adams R., Boron Hydrides and Related Compounds, 1954.Chemical Co.
- Cooper H.B.H., 1969. Production Of Alkali Metal Borohydrides, US Patent No:3,473,899.
- Cooper H.B.H., 1973. Electrolytic Process For The Production Of Alkali Metal Borohydrides, US Patent No:3,734,842
- Çamurlu H.E., Y. Topkaya & N. Sevinç -2005 . H.E. Çamurlu, Y. Topkaya & N. Sevinç - Karbotermik İndirgeme Metodu İle Heksagonal Bor Nitrür Üretimi- ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Blm. 06531 ANKARA ( 1. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı )

Çınkır, M, (2001), "Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği", Ankara Ticaret Odası, Ankara, 2001.

De Bolt, 1982. De Bolt H.E.;1982, Handbook of composites, New York, Van Nostrand Reinhold, p.171-195

Deshpande S.V., E. Gulari, S.J. Harris, A.M. Weiner, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1757.

DPT Rapor(1995) - DPT, (1999) "VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı-Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu", Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 1995

DPT Rapor(1999) - DPT, (1999) "VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı-Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu", Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, 1999

Emrulloğlu Ö.F. & C.B. Emrulloğlu, Bor Nitrür Üretimi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Afyon-

Ersoy,1997 . Ersoy A.;1997,Production of boron fiber by chemical vapor deposition and its characterization, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, ODTÜ

Eti holding (bt-bilinmeyen tarih) <http://www.etiholding.gov.tr>

F.G. Boyacı San ve Diğer (2005 )F.G. Boyacı San,T.Şener,G. Behmenyar, Ş. Karahan, F.Akgün&M.Tırıs TÜBİTAK, Marmara Araştırma Mrk., Enerji Enst., PK 21, 41470 Gebze KOCAELİ(1.Ulusal Bor Çalışmayı Bildiriler Kitabı )-Nisan 2005

Garrett, D., (1998) "Borates:Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use", San Diego Academic Press, 1998

- Goller, G., Toy, C., Tekin, A. and Gupta, C. K., The production of boron carbide by carbothermic reduction. *High Temperature Materials and Process*, 1996, 15(1-2), 117–122.)
- Grigorev Yu. M., A.V. Zharkov, A.S. Mukasyan, V.A. Shugaev, *Inorg. Mater.* 29 (1993) 359
- Guo J. , Wang H., Zhu J. , Zheng K., Zhu M. , Yan M., Yoshimura M. , “Boron nitride synthesized at ambient pressure and room temperature by plasma electrolysis “- *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1824–1827
- Herbert C.B., 1962. *Hydroboration*, W.C
- Ivanov S.V., K.A. Solntsev, N.T. Kuznetsov, *Russ. Jour. Inorg. Chem.* 37, 1992
- Jung C.H., Leeb M.J., Kima C.J, Preparation of carbon-free B<sub>4</sub>C powder from B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide by carbothermal reduction process), 2004
- Kanaev A.I., S.Yu. Rybakov, M.N. Churaeva, *J. Physique IV. C3*, 1993.
- Kantürk A. Investigation of NaBH<sub>4</sub> production techniques form borax and determinate the production parameters. Msc. thesis, Yildiz Technical University, Turkey; 2006.
- Kantürk A. Pişkin S. “Innovation in sodium borohydride production process from borosilicate glass with sodium under hydrogen atmosphere: “high pressure process”, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3981 – 3986
- Karaman M., H.Ö. Özbelge, N.A. Sezgin & T. Doğu – *Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi İle Bor Karbür Üretimi- ( 1. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı-2005 )* ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü, 06531, Ankara

Kempfer, L.; 1990, The Many Faces of Boron Nitride. Materials Engineering; No.107, 41-44.

Kim J.H., Lee H., Han S.C., Kim H.S., Song M.S., Lee J.Y. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 263 – 267

Kojima Y, Suzuki K, Fukumoto K, Sasaki M, Yamamoto T, Kawai Y, Hayashi H. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. Int J Hydrogen Energy 2002;27:1029–34.

Kostic, Z.G., Stefanovic, P.L., Pavlovic, P.B., Cvetinovic, D.B. and Sikmanovic, S.D., 2000. Optimal plasma process routes for boron nitride (BN) powder production from boric acid ( $H_3BO_3$ ), Ceramics International, 26, 165-170.

Lee K.-W., S.J. Harris, Diamond Relat. Mater. 7 (1998) 1539.

Luo, Sun, 2003 Luo Z.P., Sun C.Y.; 2003, Effect of the interfacial bonding status on the tensile fracture characteristics of a boron-fiber-reinforced aluminum composite, Materials Characterization, 50, 51-58.

Luzader R., 2002. Millennium Cell Sees Borax as Future, Washington Automotive Press Association, September

Mallick P.K; 1993, Fiber-Reinforced Composites, New-York, Marcel Dekker

Mcelwee (bt) [http://www.mcelwee.net/html/hardness\\_comparisons.html](http://www.mcelwee.net/html/hardness_comparisons.html)

Micronmetals (bt) ) [http://www.micronmetals.com/boron\\_carbide.htm](http://www.micronmetals.com/boron_carbide.htm)

Milleniumcell (bt) [www.milleniumcell.com](http://www.milleniumcell.com)

Mondal S., Ajit K. Banthia-2004 ) Low-temperature synthetic route for boron carbide Shampa Mondal., Ajit K. Banthia Materials Science Centre, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India Available online 30 September 2004 (www.elsevier.com/locate/jallcom)

Morigazaki N., Z.P. Li, B.H. Liu, S. Suda (2002) Preparation of sodium borohydride by the reaction of MgH with dehydrated borax through ball milling at room temperature Department of Environmental and Chemical Engineering, Kogakuin University, Nakano-machi 2665-1, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015, Japan Received 2 May 2002; received in revised form 10 June 2002; accepted 10 June 2002 (www.elsevier.com/locate/jallcom)

Oliveira J.C., O. Conde, Thin Solid Films 307 (1997) 29.

Olsson M., S. Soederberg, B. Stridh, U. Jansson, J.-O. Carlsson, Thin Solid Films 172 (1989) 95

Ortega J.V., Wu Y., Amendola S.C., Kelly M.T., 2003. Processes For Synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds, U.S. Patent No:6,586,563 B1

Özdemir Z., Özbayoğlu G., Kızılyallı M., Yılmaz A. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye-2004

Rey J., G. Male, Ph. Kapsa, J.L. Loubet, J. Physique C5 (1989) 311.

R.H. Wentorf, J. Chem. Phys. 26 (1957) 956.

Rybakov S. Yu., V.M. Sharapov, L.E. Gavrilov, J. Physique IV C5 (1995) 921

Schlesinger H.I., Brown H.C., 1950. US Patent No:2,534,533.

Sezgi, 1996 Sezgi N.A.; 1996, Kinetics of boron fiber production, Doktora Tezi, Ankara, ODTÜ

Sezer Ali O., J.I. Brand- Chemical vapor deposition of boron carbide Materials Science and Engineering B79 (2001) 191–202 References

Singhala S.K, J. Von der Gonnab, G. Noverb, H.J. Meurerb, B.P. Singha, T – Synthesis of cubic boron nitride at reduced pressures in the presence of  $\text{Co}[(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  and  $\text{NH}_4\text{F}$ - Diamond & Related Materials (2005)

Sinha A. , T. Mahata, B.P. Sharma-Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor-Journal of Nuclear Materials 301 (2002) 165–169

S. Suda, N. Morigasakib, Y. Iwaseb, Z.P. Lia Production of sodium borohydride by using dynamic behaviors of protide at the extreme surface of magnesium particles Journal of Alloys and Compounds 404–406 (2005) 643–647

Smudski P.A., US Pat. No. 3 379 647, 1968.

Şahin 2000. Şahin Y.; 2000, Kompozit Malzemelere Giriş, Ankara, Gazi Kitabevi

TMMOB Bor Rapor <http://www.maden.org.tr/yeni3/yayinlar/raporlar/borraporu.htm> (Türkiye Mühendis ve Mimarlar Odaları Birliği-TMMOB Bor Raporu))

Tübitak (bt) <http://www.biltek.tubitak.gov.tr>

Ullmann ' s encyclopedia of Industrial Chemistry ( VCH Publishing )

Usgs (bt) . <http://usgs.gov>

Ülkü S.,D.Balköse,H.E.Eltepe,2005 .-S.Ülkü,D.Balköse,Kimya Müh.Böl .,İ.Y.T.E., Urla, İzmir ,H.E.Eltepe, Pigment Sanayi A.Ş. Kemalpaşa,İzmir-Çinko Borat Üretiminin Geliştirilmesi, ( 1. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı-2005 )

Vandenbulcke L., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24 (1985) 568.

Veziroğlu T.N., (2004) T.N. Veziroğlu, Prof.Dr. – Dñnya Barışı için Tñrkiye Dñnya Barışı için hidrojen – Işık yayınları – Ekim 2004

Weimer A.W., Moore W.G., Roach R.P., Hitt J.E, Dixit R.S., Pratsinis S.E., J. Am. Ceram. Soc. 75 (9) (1992) 2509.

Winter J., H.G. Esser, H. Reimer, L. Grobusch, J. Von Seggern, P. Wienhold, J. Nucl. Mat.176–177 (1990) 486.

Yılmaz, A. (2002) . Yılmaz, A. (2002), "Her Derde Deva Hazinemiz Bor", TUBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi, Ankara, Mayıs 2002

Zehringer R., H. Kuenzli, P. Oelhafen, C. Hollenstein, J. Nucl.