



**KOBALT FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİ**

Resul BİBEROĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2020

Resul BİBEROĞLU tarafından hazırlanan “KOBALT FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Atilla MURATHAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Danışman: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

İkinci Danışman: Doç. Dr. Fatih AKKURT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Nihan KAYA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. İbrahim BİLİCİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 10/07/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Resul BİBEROĞLU

10/07/2020

KOBALT FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Resul BİBEROĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2020

ÖZET

Geniş kullanım alanına sahip teknolojinin vaz geçilmez ürünlerinden biri haline gelen özel bor ürünlerinin fonksiyonel özelliği nedeni ile artık günümüz dünyasında önemi daha da artmakta; artık olmazsa olmaz türünden ürünler olarak teknolojide yerini almaktadır. Özel bor ürünlerinden olan bor hidrürler, boratlar, boranlar, elementel bor ve floroboratlar bazı bor bileşiklerine örnek teşkil etmektedirler. Örneğin; floroboratlar; organik reaksiyonlarda katalizör olarak, tekstilde alev geciktirici olarak, camlarda optik özelliği artırmak amaçlı, böcek ve mantarlara karşı da pestisit olarak kullanımı gibi, çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bu çalışmada, floroboratlardan biri olan kobalt floroboratin, mekanokimyasal ve yaş yöntem olmak üzere iki farklı yöntem uygulanarak sentezi gerçekleştirilmiştir. Mekanokimyasal yöntem ile kobalt floroborat sentezinde; kobalt florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılmış; farklı mol oranlarında hazırlanan numuneler belirli sürede bilyeli değirmende mekanik öğütülerek optimum mol oranı bulunmuştur. Değişik sürelerde sentezlere devam edilmiş; süre optimizasyonu yapılmıştır. Kobalt floroborat sentezi için, yapılan deneyler sonucunda reaktant mol oranı ($nB/nCoF_2$) 1:1 ve bilyeli değirmende 2000 dakika süresince gerçekleştirilen mekanokimyasal reaksiyon ile en verimli sonuç elde edilmiştir. Yaş yöntem ile kobalt floroborat sentezinde ise, kobalt oksit ve floroborik asit reaktant olarak kullanılmıştır. Söz konusu sentezde reaktant mol oranı, sıcaklık ve süre parametrelerinin etkileri ayrı ayrı belirlenmiş; optimum şartlar tespit edilmiştir. Kobalt floroborat, reaktant mol oranı ($nHBF_4/nCo_3O_4$) 12:1 ve 90°C sıcaklıkta %97 saflıkta sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında ise, FT-IR ve BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılmıştır. Sentezlenen kobalt floroboratin farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanmış olup, kumaşlara emdirilmiş ve LOI testleri yapılmıştır. Kobalt floroboratin LOI test metodu ile alev geciktirici özelliği incelendiğinde kobalt floroboratin, alev oluşumunu geciktirmesi özelliği yönünden fazlaca etkili olduğu anlaşılmıştır.

Bilim Kodu : 91211

Anahtar Kelimeler : Kobalt floroborat, mekanokimyasal yöntem, BF_4^- iyon seçici elektrot, alev geciktirici

Sayfa Adedi : 100

Danışman : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

İkinci Danışman : Doç. Dr. Fatih AKKURT

SYNTHESIS OF COBALT FLUOROBORATE AND USABILITY
AS FLAME RETARDANT

(M. Sc. Thesis)

Resul BİBEROĞLU

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2020

ABSTRACT

Due to the functional properties of special boron products, which have become one of the indispensable products of technology with a wide range of applications, their importance is increasing in the world today; it is taking its place in technology as a must-have product. Boron hydrides, borates, boranes, elemental boron and fluoroborates, which are special boron products, are examples of some boron compounds. For example; fluoroborates; they have a wide range of uses such as catalyst in organic reactions, flame retardant in textiles, to increase optical properties in glasses, as a pesticide against insects and fungi. In this study, the synthesis of cobalt fluoroborate, one of the fluoroborates, is carried out by applying two different methods, the mechanochemical and the wet method. In the synthesis of cobalt fluoroborate by mechanochemical method; cobalt fluoride and elemental boron are used as reactants; the optimum mole ratio is found by samples prepared at different molar ratio of mechanical grinding in a ball mill for a certain period. The synthesis is continued at different times; time optimization was made. As consequence, most efficient results are obtained with reactant molar ratio ($nB/nCoF_2$) 1:1 and a mechanochemical reaction that carried out for 2000 min in a ball mill. Cobalt oxide and fluoroboric acid are used as reactants in the synthesis of cobalt fluoroborate by wet method. In the synthesis in question, the effects of reactant molar ratio, temperature and time parameters are determined separately; optimum conditions have been determined. 97% purity cobalt fluoroborate is synthesized at a molar ratio of reactant ($nHBF_4/nCo_3O_4$) 12:1 and 90°C. FT-IR and BF_4^- ion selective electrodes are used in characterization studies. Solutions of the synthesized cobalt fluoroborate are prepared at different concentrations, impregnated with fabrics and LOI tests were performed. When the flame retardant property of cobalt fluoroborate was examined with the LOI test method, it is understood that the cobalt fluoroborate is highly effective in terms of retarding flame formation.

Science Code : 91211

Key Words : Cobalt fluoroborate, mechanochemical method, BF_4^- ion selective electrode, flame retardant

Page Number : 100

Supervisor : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Fatih AKKURT

TEŞEKKÜR

Tezimin her aşamasında görüş, bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, sabrı ve cesaretlendirmesi ile beni hep destekleyen, dürüst, akılcı ve sabırlı bilim anlayışı, yaklaşımları ile bana her zaman örnek olacak kıymetli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Metin GÜRÜ, çalışmamda her türlü bilgi ve tecrübeleri ile katkıda bulunan kıymetli hocam Doç. Dr. Fatih AKKURT ve kıymetli hocam Doç. Dr. Duygu YILMAZ AYDIN' a ve varlıkları ile bana güç veren bölüm hocalarım ve asistan arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim. Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olup bana güç veren canım annem ve babam Emine-Basri BİBEROĞLU'na ve canım ablam Kevser BİBEROĞLU'na teşekkür ederim. İyi ki varsınız... Çalışmanın gerçekleşmesinde katkılarından dolayı Ulusal Bor Araştırma Enstitüsüne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Bor Elementi, Tarihi ve Genel Özellikleri	3
2.2. Borun Türkiye’deki Yeri.....	5
2.3. Borun Kullanım Alanları	6
2.3.1. Cam sanayi	7
2.3.2. Seramik sanayi.....	7
2.3.3. Deterjan ve sabun uygulamaları; temizleme ve beyazlatma sanayi	8
2.3.4. Plastikler	9
2.3.5. Alev geciktiriciler	9
2.3.6. Tarım	10
2.3.7. Nükleer enerji	10
2.3.8. Savunma sanayi	11
2.3.9. Sağlık alanı	11
2.3.10. Teknolojik ürünler	12
2.3.11. Metalurji sektörü.....	12
2.3.12. Bor fiberler	12

	Sayfa
2.3.13. Yakıt enerjisi.....	13
2.3.14. Diğer kullanım alanları.....	13
2.4 Özel Bor Ürünleri.....	13
2.4.1. Floroboratlara	19
2.5. Alev Geciktirici Malzemeler.....	21
2.6. Yanma Önleyici Test Metotları.....	26
2.6.1. Limit oksijen indiksi (LOI) test metodu.....	26
2.7. Literatür Araştırması	28
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	31
3.1. Deneysel Çalışmalar	31
3.1.1. Mekanokimyasal yöntem ile kobalt floroborat sentezi.....	31
3.1.2. Yaş üretim metodu ile kobalt floroborat sentezi (kobalt oksit ve floroborik asit ile kobalt floroborat sentezi).....	36
3.2. Karakteristik Analiz Yöntemleri.....	38
3.2.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrumu	38
3.2.2. Floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrot	40
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	45
4.1 Mekanokimyasal Yöntem	45
4.1.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrumu sonuçlarının incelenmesi	45
4.1.2. BF_4^- iyon seçici elektrot sonuçlarının incelenmesi.....	51
4.2. Yaş Yöntem ile Kobalt Floroborat Sentezi	54
4.2.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrumu sonuçlarının değerlendirilmesi.....	62
4.3. Limit Oksijen İndeksi (LOI) Tayini Sonuçlarının İncelenmesi	62
4.4. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi.....	64
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	67

	Sayfa
KAYNAKLAR	69
EKLER.....	73
EK-1. Kalibrasyon grafiği FT-IR spektrumları.....	74
EK-2. Optimum mol oranın belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları	81
EK-3. Optimum süre belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları	88
EK-4. Optimum mol oranı için örnek hesaplama	92
EK-5. BF_4^- iyon seçici elektrodun kalibrasyonu için hazırlanan stok çözelti hazırlama	94
EK-6. Kobalt floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'ye karşı t grafikleri	95
ÖZGEÇMİŞ	100

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Borun elementinin bazı özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. Endüstriyel öneme sahip borat mineralleri	4
Çizelge 2.3. Dünya bor rezervi dağılımı.....	5
Çizelge 2.4. Floroborik asidin fiziksel özellikleri.....	18
Çizelge 2.5. LOI' ye göre alev geciktirici sınıflandırması.....	27
Çizelge 3.1. Reaktif malzemeler ve özellikleri.....	35
Çizelge 4.1. nB/nCoF ₂ değeri 1 olan numunenin farklı öğütme sürelerine karşılık gelen pik alanı değerleri	50
Çizelge 4.2. Farklı nB/nCoF ₂ mol oranlarında iyon metrede okunan BF ₄ ⁻ derişim-verim değerleri.....	52
Çizelge 4.3. Farklı sürelerdeki okunan BF ₄ ⁻ derişim-verim değerleri	53
Çizelge 4.4. Kobalt floroborat sentezinde kullanılan reaksiyon şartları.....	55
Çizelge 4.5. İyon metrede okunan BF ₄ ⁻ değerleri.....	55
Çizelge 4.6. LOI tayininde kullanılan kumaşın özellikleri	63
Çizelge 4.7. LOI test sonuçları	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Rafine bor ürünleri.....	6
Şekil 2.2. Floroborat anyonun molekül geometrisi.....	19
Şekil 3.1. Öğütme kabı içerisindeki bilye hareketi	34
Şekil 3.2. Tek ışın yollu FT-IR spektrometrenin şematik gösterimi.....	38
Şekil 3.3. Çift ışınlı spektrometrenin şematik gösterimi.....	39
Şekil 4.1. Sigma-Aldrich marka 0,004 g ticari $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ 'nin FT-IR spektrumunda seçilen pik alanı	45
Şekil 4.2. Kobalt floroborat için kalibrasyon grafiği	46
Şekil 4.3. Farklı B/ CoF_2 mol oranlarına sahip numunelerin FT-IR spektrumları	47
Şekil 4.4. nB/n CoF_2 değeri 1 olan $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ 'nin FT-IR spektrumu	48
Şekil 4.5. Verimin mol oranı (nB/n CoF_2) ile değişimi	49
Şekil 4.6. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen FT-IR spektrumları	50
Şekil 4.7. Verimin öğütme süresi ile değişimi	51
Şekil 4.8. Verimin mol oranı ile değişimi.....	53
Şekil 4.9. Verimin öğütme süresi ile değişimi.....	54
Şekil 4.10. Kobalt tetrafloroboratin iyon seçici elektrot ölçümü ile oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	56
Şekil 4.11. Reaktant mol oranının (n HBF_4 /n Co_3O_4) verim üzerine etkisi (50°C sabit sıcaklıkta)	57
Şekil 4.12. Sıcaklığın verime etkisi	58
Şekil 4.13. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (30°C sabit şartlarda).....	59
Şekil 4.14. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (50°C sabit şartlarda).....	60
Şekil 4.15. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (70°C sabit şartlarda)	60
Şekil 4.16. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (90°C sabit şartlarda).....	61
Şekil 4.17. Ticari kobalt floroboratin ve 90°C'de üretilen kobalt floroboratin FT-IR spekturumlarının karşılaştırılması	62

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.18. Kobalt floroborat için elde edilen $\ln k'$ ya karşı $1/T$ grafiği.....	65
---	----

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. LOI test cihazı.....	27
Resim 3.1. Laboratuvar tipi öğütücüler a) Çalkalayıcı tip, b) Gezegensel tip, c) Atritör tip.....	33
Resim 3.2. Glove-box cihazı.....	35
Resim 3.3. Speks cihazı ve paslanmaz çelik reaktörler	36
Resim 3.4. Pellet hazırlarken kullanılan ekipmanlar (presleme cihazı, pres kalıbı).....	39
Resim 3.5. FT-IR spektrometre	40
Resim 3.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan iyon metre, BF_4^- iyon seçici elektrot ve referans elektrot.....	43
Resim 4.1. Üretilen kobalt floroborat	58
Resim 4.2. LOI tayini için kullanılan kumaş örnekleri.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

$^{\circ}\text{C}$	Sıcaklık, celcius
Dak	Dakika
Ea	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
K	Sıcaklık, kelvin
ml	Mililitre

Kısaltmalar

Açıklamalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
BF_4^-	Floroborat iyonu
$\text{Co}(\text{BF}_4)_2$	Kobalt floroborat
Co_3O_4	Kobalt oksit
FT-IR	Fourier transform infrared spektrumu
HBF_4	Foroborik asit
LOI	Limited oxygen index
nm	Nanometre
ppm	Parts per million
TGA	Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Yüksek cevher kalitesi özelliğinin yanı sıra geniş kullanım alanına sahip bor madeni, bilimin ve teknolojik gelişmelere paralel olarak günümüzde giderek artan önemi nedeni ile teknolojinin ihtiyaç duyduğu, hatta vazgeçilmez ürünlerinden bir olarak kabul ettiği önemli bir maden kaynağıdır. Bor ve mineralleri yüzyıllardır insanoğlu tarafından önceleri hasta tedavisinde mikropları öldürmeye yönelik ve temizlikte kullanmak üzere; daha sonra da gelişen teknoloji ile beraber bor bileşikleri olarak; alev geciktirici kullanımının yanı sıra cam yapımında, tarımda, metal sanayi, savunma sanayi ve seramik sanayi gibi başlıca birçok sahada kullanılmasıyla günümüzde önemi giderek artmaktadır. Bor zenginlikleri bağlamında dünya ülkeleri içinde en çok kaynağı bulunan ülkemiz, söz konusu madeni işlenmemiş ham olarak diğer ülkelere satmakta; satın alan ülkeler ise bu madeni işlemek suretiyle çok yüksek katma değerli ürün olarak ekonomilerine kazandırmaktadırlar.

Ülkemizde de mevcut bor madenlerinin işletilip çok yüksek katma değerli bor ürünlerine dönüştürülebilmesi için özel bor ürünleri üreten teknolojilerin geliştirilmesi ihtiyaç duyulmakta; ağırlıklı olarak ihraç ettiğimiz konsantre ve rafine bor ürünleri yerine, geliştirilmiş teknoloji ile elde edilecek bor uç ürünleri de denilen bu özel bor ürünlerinin ekonomiye kazandırılması ile ihracat gelirlerinin artırılmasına çok önemli katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir. Örneğin; tekstil alanında alev geciktirici, polimerizasyon reaksiyonlarda, cam sanayi gibi geniş bir kullanıma sahip floroboratlara, yüksek katma değerine sahip özel bor ürünlerinden biridir. Yangınların yıkıcı ve tahrip edici özelliği ve doğurduğu etkileri nedeni insanları ve sahip oldukları mallarını korumak adına geliştirilen metotların başında özellikle boya, vernik, plastik gibi yanıcı maddelere karşı alev geciktirici olarak kullanılan bor katkılı bileşiklerin etkilerinden dolayı önemi ve kullanımı giderek artmaktadır.

Bor bileşikleri, ağaç sanayide, kimyasal izolasyon maddelerin yapımında, plastik sanayide, dokumada kullanılan materyallere dayanıklılık, kuvvet ve mukavemet kazandırmaları özelliklerinin yanı sıra kullanımlarından dolayı toksik gaz salınımına sebep olmadıkları için de çevre dostu olarak bilinmektedirler.

Bu çalışmada ülkemizde henüz üretimi gerçekleşmeyen bor uç ürünleri de denilen özel bor ürünlerinden biri olan kobalt floroboratin üretimi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda kobalt floroborat, mekanokimyasal ve yaş yöntem olmak üzere iki farklı metotla üretimi gerçekleştirilerek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Üretilen madde limit oksijen indeksi tayini (LOI) ile alev geciktirici özelliği incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Bor Elementi, Tarihi ve Genel Özellikleri

Uzun yıllardan beri kullanılan bor ve türevlerinin tarihçesine bakıldığında borun kullanımının 4000 yıl önce Babil toplumunda başladığı tahmin edilmektedir. Bazı bor bileşiklerinin Uzak doğudan getirilerek altın işlemede kullanıldığı düşünülmektedir. Araplar, Mısırlılar, Tibetliler ve Çinlilerin boru çeşitli alanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Arap toplumunun *buraq* (قروب) olarak isimlendirdikleri madenin günümüzde boraks olarak bildiğimiz bor minerali olduğu kabul edilmektedir. Eski mısırdaki mumyalama işlemleri için borat mineralleri ihtiva eden Natron olarak isimlendirilen bir malzemenin uygulandığı bilinmektedir. Bor camları Roma ve Çin İmparatorluklarında yaygın olarak kullanılırdı. Marco Polo 13. yüzyılda Moğolistan'dan İtalya'ya gelirken yanında boraks getirmiştir. 1556 yılında Georgius Agricola yayınladığı “*De Re Metallica*” başlıklı eserinde boraks tuzlarının metal oksitlerin çözünmesinde kullanıldığını belirtmiştir [1]. 1772 yılında İtalya'nın Tuscany bölgesinde mevcut su kaynaklarının bulunduğu yerde doğal borik asit olan Sasolit bulunmuştur.

Türkiye'deki boratlar 13. yüzyıl evvelinden bilinmesine karşın içinde bulunduğumuz yüzyılın 30 yıl öncesine kadar kullanımı çok az olmuştur. Şili'de 1852 yılında ilk büyük çaplı bor madenciliği başlamış, 1864 yılında A.B.D'nin Nevada, California yörelerindeki bor maden yatakları keşfedilmiştir [2].

Bor, periyodik tablonun 5. Elementi olup 3A grubunda hidrojen (H), lityum (Li), helyum (He) ve berilyum (Be)'dan hemen sonra yer almaktadır. Genel anlamda bir ametal olarak kabul edilse de bazı metal özellikleri vardır. Bu sebeple metaloid olarak da bazen tarif edilir. 3A grubunun diğer elementlerine kıyasla bir yarıiletkenidir. (^{10}B ; %19,8) ve (^{11}B ; %80,2) olan iki kararlı izotopu vardır. Doğada bulunmayan ^8B , ^{12}B , ^{13}B radyoaktif izotoplara sahiptir. Elektron düzeni $1s^2 2s^2 2p^1$ dir.

Çizelge 2.1. Borun elementinin bazı özellikleri [3]

Grup no	: 13	Yoğunluğu (g/cm ³)	: 2,34
Periyod no	: 2	Önemli izotopu	: ¹¹ B
Blok	: p	Kaynama sıcaklığı	: 4 000°C
Atom numarası	: 5	Erime sıcaklığı	: 2 077°C
Atom ağırlığı	: 10,811	Oda koşullarındaki fiziksel hali	: Katı
Elektron konfigürasyonu	: [He]2s ² 2p ¹	CAS no	: 7440-42-8

Bor, eser olarak toprakta birkaç µg/g civarında, deniz suyunda yaklaşık 4,6 µg/g civarında bulunmaktadır. Tatlı sularda ise bor miktarı bundan çok daha azdır [1].

Birçok uygulama alanına sahip bor ürünleri, ülke ekonomileri için önem arz eden malzemelerdir. Dünyada yaklaşık olarak 220 farklı bor bileşiği vardır. Bor bileşiklerinden küçük bir kısmı sanayi ve endüstri için büyük öneme sahiptir. Tinkal (boraks), tinkalkonit, üleksit, kernit, kolemanit, szaybelit ve probertit gibi mineraller ticari değerleri vardır. Ticari değeri bor bileşiklerinin içerdiği bor oksit (B₂O₃) miktarı ile doğru orantılıdır. Genel anlamda borat bileşikleri sodyum ve kalsiyum boratlar, magnezyum boratlar ve borosilikatlar olmak üzere üç ana guruba ayırmak mümkündür [1].

Çizelge 2.2. Endüstriyel öneme sahip borat mineralleri [1]

Mineral Adı	Deneysel Formülü
Tinkal (Boraks)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
Kolemanit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O
İnyoit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O
Priseit (Pandermit)	Ca ₄ B ₆ O ₁₉ .7H ₂ O
Borasit	MgB ₇ O ₁₃ Cl
Szaybelit	MgB ₂ O ₅ .H ₂ O

Çizelge 2.2’den anlaşıldığı üzere sanayide sodyum, kalsiyum ve magnezyum boratlardan yararlanılmaktadır. Oldukça önem arz eden bor maden alanlarının dünya çapında sadece birkaç ülkeye yoğun olarak bulunmasından dolayı bor maden yataklarına sahip ülkeler için

bor stratejik bir önem taşımaktadır. Çizelge 2.3.'de dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Dünya bor rezervi dağılımı [4]

Ülke	Toplam Rezerv (B ₂ O ₃ olarak, milyon ton)	%
Türkiye	952	73,2
Rusya	100	7,7
ABD	80	6,1
Çin	47	3,6
Sırbistan	24	1,8
Peru	22	1,7
Bolivya	15	1,2
Kazakistan	15	1,2
Arjantin	9	0,7

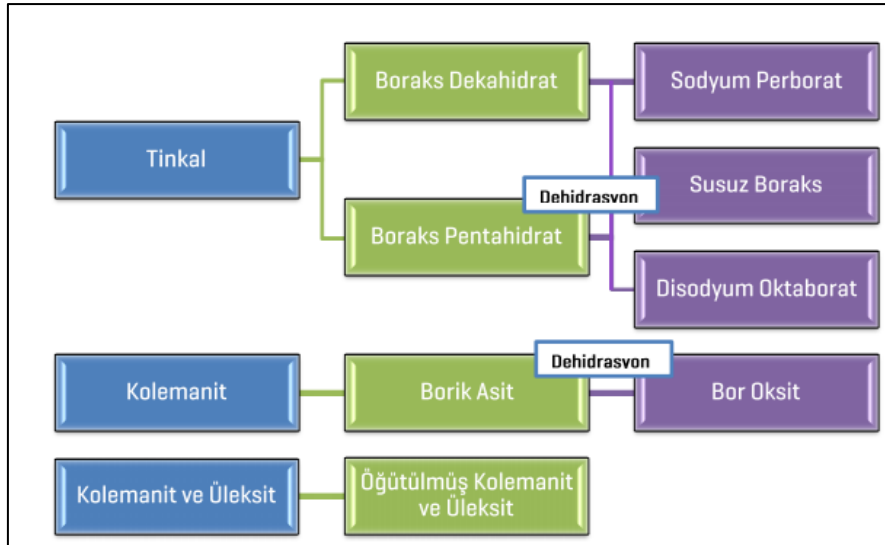
Önem arz eden bor maden yatakları, Türkiye’de ABD’de Kaliforniya’da, Güney Amerika’da ve Orta Asya’da yer almaktadır. Şu andaki bor tüketimi dikkate alındığında, Türkiye 500 yıl yetecek bor rezervine sahiptir. Bunun yanı sıra Türkiye’de bulunan borun derinliklerde bulunmaması, işlenmesinin kısmen kolay olması ve bor oksit içeriğinin yüksek olması önemli bir avantajdır.

2.2. Borun Türkiye’deki Yeri

Toplam 1.291 milyar ton B₂O₃ olduğu tahmin edilen dünya bor yataklarının %73’ü Ülkemiz’de bulunmaktadır [4]. Dünya ülkeleri içinde bor yataklarının en fazla olduğu ülke Türkiye’dir. Bu yataklar, Bursa’nın Kestelek, Balıkesir’in Bigadiç, Eskişehir’in Kırka ve Kütahya’nın Emet civarlarında en önemli olanlarının görüldüğü yerlerdir. Eskişehir’in Kırka civarlarında 500 milyon ton ve üzeri %25 içeriği bor trioksit olan boraks cevheri bulunmaktadır. Balıkesir’in Bigadiç civarlarında bor yataklarının 935 milyon ton olduğu tahini olarak değerlendirilmiştir. Bu yörelerde çok sayıda ocak bulunmakta; Kestelek, Acep, Simav ve Tülü en önemli olanlarıdır. 1995 yıllarında bor trioksit içeriği %33-34 olan kolemanit ve bor trioksit içeriği %32-40 olan üleksit üretilmiştir. Kütahya’nın Emet

civarlarında mevcut bor madeninin en önemlilerinin başında kolemanit bor cevheri gelmektedir. Üleksit, meyerhofferit ya da hidroborasit bor madenleri de daha az miktarda bulunmaktadır. Bursa ilimizin Kestelek civarlarında 1954 yılında tespit edilen bor yataklarında en önemlilerinin başında kolemanit, az miktarda da probertit, hidroborasit ve üleksit mevcuttur. Balıkesir ilinin Susurluk ilçesinin Sultançayır köyü civarları, değerlendirilmiş olan en eski bor cevherlerinin olduğu yerdir [4].

Madencilik sahasında erişilin tüm teknik ve metotlar uygulanarak bor yataklarında mevcut cevherler birtakım işlemlerle zenginleştirme sonucunda bor ürünleri elde edilmektedir. Mevcut mevzuatlar doğrultusunda zengin bor cevherine sahip Türkiye'nin bor madenlerinin yataklarından çıkarılması, elde edilen ham maddelerin işletilerek özel ürün hale getirilmesi, gerek ham madde olarak ve gerekse ürün olarak iç ve dış piyasalara sunulması Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü sorumluluğundadır. Söz konusu mineralleri ile rafine bor ürünleri üretim ilişkisi aşağıda sunulmuştur [4].



Şekil 2.1. Rafine bor ürünleri [4]

2.3. Borun Kullanım Alanları

Bor bileşikleri sanayide oldukça fazla kullanılan ve hemen hemen sanayinin her dalında etken madde olma özelliği ile öne çıkması ve hemen her gün artan önemi ile birlikte kullanım alanlarının sayısında da büyük artış görülmektedir. Genelde içerdikleri B_2O_3 içeriğine göre

ticari anlamda tanımlanmak suretiyle satışa sunulmaktadır. “Boraks pentahidrat” ve “borik asit” özel bor ürünleri içinde en fazla ticareti yapılan ürünlerdir.

Bölgelere göre kullanım alanları farklılık arz etmektedir. Mesela, bor ürünlerinden yalıtım fiberlerinin en yaygın olarak kullanıldığı ülke ABD’de olup, bu ürün dokumada, cam sanayisinde, temizleme ürünlerinde ve daha birçok sanayi alanlarında tüketim açısından büyük öneme sahiptir. Temizleyici madde olarak eşyaların yıkanma ve temizlemesinde kullanımı en yaygın olma özelliği ile Avrupa ülkeleri ilk sırada yerini alırken Japonya’da ise tekstil fiberleri ilk sırada yerini muhafaza etmektedir [5].

Sanayide en yaygın kullanımı ile tüketim özelliğine sahip olup, sektörel bazda bor tüketimi açısından cam sanayisinde %48 kullanımıyla, bunu %15 ile tarım ve seramik sektörleri ile %2 ile deterjan-temizlik sektörü izlemektedir [4].

2.3.1. Cam sanayi

Borun en önemli kullanım sahalarından biri de cam sahası olup, özellikle binaların ısıya karşı yalıtılmasında kullanılan ürün cam fiberleridir. PVC gibi polyester ve naylonların dirençlerinin artırılmasında cam elyafı kullanılarak bu ihtiyacı karşılamaktadır. borosilikat camları üretimi bileşiklerinin bir diğer önemli kullanım sahasıdır. Borun katkı maddesi olarak kullanılması ile camın ısıl genleşme katsayısı ile camın ısıya dayanıklılığı sağlanmış olur. Borun kullanılması ile yapılan işlem sırasında ergime ve camlaştırmayı kolaylaştırmasının yanı sıra katılaşmış camda parlaklığı, yansıma ve çizilmeye karşı dayanımı da artırılmış olur. Fırınlarda, masa kaplamalarında, laboratuvar ve endüstriyel cam ürünleri üretiminde bu tip camlar kullanılarak amaçlanan ihtiyaç karşılanmaktadır. Ecza sanayisinde de kan plazması gibi hassas maddeler, daha özellikle binaların ısıya karşı yalıtılmasında dengeli olan bor silikat cam kaplarında korunmakla bu sahada duyulan ihtiyaç karşılanmaktadır [6].

2.3.2. Seramik sanayi

Borik oksit, pas önleme özelliği olan kaplamalara kullanılan kaplama vizkozitesi ile doygunlama sıcaklığını düşüren özelliği ile %21 oranına varan kullanımı vardır. Bilhassa kaplama materyaline %18-33 oranında bu ürün hammaddesi katılmakta; sulandırılmış

boraks daha yoğun olarak kullanılan maddeler arasında yerini almaktadır. Emayenin pas önleme özelliği olduğundan söz konusu materyallerle kaplanan malzemelerin paslanmasını önlediği gibi aside karşı da dayanıklılığı artırır ve görünüşe kattığı güzellikle kendini gösterir. Emaya, sıklıkla kullanılan alan olarak mutfak aletleri, banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları ve silahlarda hemen göze çarpar. “Sır” ürününün ana hammaddesi “frit”tir ki; bunlar yer kaplamalarına kullanılan malzemelerde, süs olarak üretilen malzemeler ile mutfak eşyalarının imalatında kullanılırlar. Bor kristalleri de fritin en önemli hammaddeleri olup, bor ve seramik ürünlerinin maliyetlerini direkt olarak etkileyen unsur olma özelliği ile öne çıkarlar. %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılmakta olan bor seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılar [7].

KBF₄ kimya endüstrisinde bir hammadde olmasının yanı sıra, kullanım alanları bakımından da aşındırıcı jantlar ve lehimleme ajanları, seramik ve ham madde üretiminde kullanım özelliği bulunmaktadır. KBF₄ kimya endüstrisinde bir hammadde olduğu kadar, aşındırıcı jantlar ve lehimleme ajanları, seramik ve ham madde üretiminde de kullanım alanı bulmaktadır [8].

2.3.3. Deterjan ve sabun uygulamaları; temizleme ve beyazlatma sanayi

Bor bileşiklerinden olan boratların önemli bir kısmı, deterjanların üretilmesinde beyazlatıcı özelliği nedeni ile katkı maddesi olarak kullanılmakta; küçük bir ölçekte de ev ve sanayide kullanılan temizlik maddesi ve sabun gibi ürünlerde deterjan dışı uygulamalar olarak rol oynarlar.

Sabun ve deterjan uygulamalarında 2008 yılında bor trioksit bazındaki uygulama ile yaklaşık 80 tona yakın borat ürünün kullanıldığı ve bu uygulama ile boratların teşkil ettiği pazar payı bakımından dördüncü sırada olduğu görülmüştür. Deterjan uygulamalarında katkı maddesi bağlamından fazla kullanılan ve ticari bakımından en fazla öne çıkan perboratlar arasında, sodyum perborat monohidrat ile sodyum perborat tetrahidrattır. Üretilen deterjanların çoğunda söz konusu maddeler, ağartıcı ya da beyazlatıcı özelliği ile kullanılmaktadır.

Yıkamada kullanılan suyun sıcaklığı perkarbonatların ya da perboratların beyazlatıcı özelliklerini etkileyen etkenlerden birisidir. Günümüz şartlarında ekonomik nedenlerden ötürü suyun sıcaklığını düşük tutmaya dönük bir eğilim olduğu söylenebilir. Bu cümleden

olmak üzere sodyum perborat monohidrat tetrahidrata rağmen çok daha avantaj oluşturduğu görülmüştür. Daha düşük çözünürlüğü olan tetrahidrat, 60°C ve 80°C gibi daha yüksek derecedeki suya geçerek etkinliğini göstermektedir. Monohidratlar ise 60°C gibi daha düşük derecedeki sıcaklıklarda yüksek çözünürlükler ile suya geçerek etkin olabilmekte; bununla beraber yüksek oranda ekin oksijen oluşturarak önemli rol oynamaktadırlar [1].

2.3.4. Plastikler

Plastik malzemelerde yanmayı önleyici olarak gittikçe artan oranlarda kullanılmakta olan bor bileşiklerden baryum meta borat, çinko borat, bor fosfatlar ve amonyum fluoborat ilk sırayı teşkil eder. Plastikler alanındaki bor ihtiyacının %85'inin yangın geciktiricilerin teşkil ettiği belirlenmiştir. Çinko borat, en fazla kullanıldığı yer PVC'ler olup, bu özelliği ile öne çıkmaktadır. Çinko boratlar yanma sırasında tepkimeye girmek suretiyle tutuşabilirlik oranı oldukça düşük olan bor klorür ve diklorür gibi halojenürler elde edilerek materyalin yanabilirliği azalmaktadır. Olası yangınlara karşı kullanılan bu ürünler yangın sırasında koruyucu tabaka oluşturması, alev seyreltici etkinliği ve soğutma etkisi gibi özellikleri ile fonksiyonel olarak önem arz eden ürünlerdir [7].

2.3.5. Alev geciktiriciler

Olası yangınlarda malzemelerin yanma özelliğini minimize etmek; alev, duman, ısı yayılmasını engellemek amacıyla kullanılan bor ürünü kimyasallar; halojen içeren ürünler, fosfor içeren ürünler, metal hidroksit oksitler ve diğer azot ve bor içeren ürünler olmak üzere dört ana grupta toplanmaktadır.

Olası yangınlara karşı alev geciktirici ve duman engelleyici olarak; çinko borat, borik asit, boraks ve baryum meta borat öncelikle kullanılan bor ürünleridir. Alev geciktirici olarak kullanılan bor ürünleri, genelde dokuma, kağıt, tahta vs. gibi selüloz içerikli materyallere ve kimi plastik sanayide kullanılan PVC gibi sentetik bazlı polimerlere ilave edilmek suretiyle katkı malzemesi bağlamında uygulanmaktadır. Bu metotla elde edilen yangına karşı mukavemet özelliği bulunan bu ürünler, kabloların izolasyonlarında kullanıldığı gibi, selülozik olarak da izolasyon materyali olarak kullanılmaktadır.

Olası yangın olaylarında yanma yahut yangını geciktirmesi bakımından kullanılan bor kimyasallarının yangınlarda koruyucu tabaka oluşturmaları, soğutma etkisi ve alev seyreltici olmak üzere üç çeşit etkinlik göstermektedirler;

- Koruyucu tabaka oluşması; yanma anında bor bileşikler kolayca eriyip yanan cismin yüzeyini kaplar. Böylece yanan bölgeye oksijen girişi engellenmiş olur.
- Alev seyreltici etkinliği; bazı boratlar ve halojenürlü polimerler (çinko borat ve PVC) yanma anında tepkimeye girerler. Tutuşma derecesi kısmen düşük olan çinko klorür ve triklorür gibi halojenürler elde edilir. Sonuç olarak malzemenin yanabilirliği azalmaktadır.
- Soğutma etkisi; borik asit ve bazı boratlar yüksek sıcaklığa maruz kalınca sıcaklığa su çıkararak alevin soğumasına neden olarak alevi söndürür.

Yangınlara karşı önleyici olarak uygulamalarda önem arz eden bir diğer bor bileşiği çinko borattır. Uygulanan bor bileşiklerinin yangınlara karşı koruma özelliği olduğu gibi böceklerle karşı da öldürücü özeliği bakımından bir avantaj olarak kabul görülmektedir [1].

2.3.6. Tarım

Bitkilerde şeker/nişasta dengesinin sürdürülmesinde ve bitkide şeker ve karbonhidratların taşınmasında için önemli bir element olma özelliğine sahip olan bor bu özelliğinin yanı sıra polenleşme ve tohum üretiminin ile hücre bölünmesi, azot metabolizması ve protein oluşumunda hayati öneme sahip; çok yüksek çözünürlüğü olan ve bu nedenle topraktan çok kolay uzaklaştırılabilmesine imkan vermektedir. Genel olarak organik madde miktarı az topraklar ile nemli bölgelerdeki asidik ve kumlu topraklarda bor noksanlığı görülür. Bu durum topraktaki kalsiyum, potasyum ve azot konsantrasyonları bitkide borun kullanılabilirliğini ve fonksiyonlarını olumsuz yönde etkilemektedir. Kalsiyum-bor oranı bunlarda en önemlisidir. Gübrelemeye ilaveten boratlar ve dahi herbisit (ot öldürücü) kullanılmaktadır [9].

2.3.7. Nükleer enerji

Nükleer reaktörlerde hızlı nötronları absorbe etmek bağlamında bor; ^{10}B izotopu, nükleer reaktörlerde radyasyon kalkanı ve nötron dedektörü olarak iyi bir nötron soğurucu ve kontrol

çubuğu (%2 bor içeren çelik ve alüminyum alaşımları) olarak kullanılır. Bazı nükleer enerji santrallerinde (basınçlı su reaktörleri) soğutma suyuna reaktiviteyi kontrol etmeye yardımcı olmak için borik asit eklenir. Bu santrallerde ayrıca acil bir durumda kullanılmak üzere yüksek ^{10}B izotopu içeren su tankları bulunmasının yanı sıra nükleer atıkların depolanması amacıyla kolemanit kullanılmaktadır [10].

2.3.8. Savunma sanayi

Türk Silahlı Kuvvetleri envanterinde bulunan araç, gereç, silah ve teçhizatlarında kullanılan bor ve rafine bor ürünlerinin katkı malzemesi olarak önemi büyüktür. Günümüzde şartlarında katma değeri yüksek gelişmiş teknoloji bor ürünlerini ülkemize kazandırılması ve bor uç ürünleri olarak da tabir edilen özel bor ürünlerinin üretilmesi ile savunma sanayimizin daha etkin olarak kullanılmasına büyük katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir. Bildiğimiz üzere dünya piyasalarında stratejik öneme sahip bor savunma sanayisinde sertlik derecesi yüksek, dayanıklılık/yoğunluk oranının düşük olduğu taktik araçlar, hava araçları, silah namluları, personel koruyucu yelekler, askeri kıyafetler gibi askeri amaçlı yoğunlukla kullanılabileceği ürünler olarak çok büyük katkı sunacaktır [1].

2.3.9. Sağlık alanı

Saf boratlar, yumuşama ve antiseptik özellikleri nedeniyle bazı insan ve veteriner ilaç ürünlerine eklenmesinin yanı sıra göz damlalarına da ilave edilmektedir. Organo-borlar ise kortizon üretiminde kullanılır.

^{10}B izotopu Bor Nötron Yakalama Tedavisinde (Boron Neutron Capture Therapy) potansiyel kullanıma sahip, nükleer teknolojiyi kullanarak beyin tümörleri için gelişmekte olan bir tedavi metodudur. BNCT tümör duvarına yapışan ulaştırma ajanlarına bağlanan ^{10}B izotopunu içerir. Nötronlar bor ile çarpıştığında bor atomları alfa parçacığı ve lityum iyonları şeklinde radyasyon yayarak sadece hasta hücreleri yok eder; sağlıklı hücrelere zarar vermez ve bunun yanı sıra sağlığın diğer alanlarında kullanılan bor ürünleri önemli görevler üslenmektedir [11].

2.3.10. Teknolojik ürünler

Işık fotolarının transferini etkin şekilde sağlamakta olan borlu optik cam elyafı büyük öneme sahiptir. Çok etkin olarak kullanılmakta olan fiber optik kablolar hem telefon hem de bilgisayarların üretiminde çok önemli görev üstlenmektedirler. LCD ekranların üretilmesinde borik asit büyük öneme haizdir. Türk kolemaniti akım levhalarının teknolojisinin ham maddesi olup bu teknoloji üretimleri, bilgisayar teknolojisinde ve telefon teknolojisinde çok önemli yere ve öneme sahiptir. Bor, diğer elementlerle beraber kullanılması sonucu elde edilecek bir manyetik ürünün %70 gibi bir tasarruf sağlaması ve oluşturduğu güçlü manyetik özelliği ile gerek otomobillerdeki motorlarda, gerek elektrikli olan ev gereçlerinde ve gerekse seyyar olarak kullanılan güç üreten aletlerde çok önemli rol oynamaktadır [12].

2.3.11. Metalurji sektörü

Demirin içinde olmadığı, kullanılmadığı bir metal sanayisinde ergitme sıcaklığını düşürücü madde olarak kullanılmakta olan boratlar, curüf yapma özelliği ile akışkanlığın artmasını sağlamasının yanı sıra ergitme sıcaklığını düşürmesi ile de enerji tüketimini azaltmaktadır. Kaplama sanayiinde demir dışı metaller için bor bileşiklerinden olan floroboratlar, elektrolit olarak kullanılmaktadır. Çeliğin üretilmesinde çok önemli bir fonksiyonel özelliğe sahip olan bor, yüksek sıcaklıklarda çeliğe nüfuz etmek suretiyle alaşım meydana getirmektedir. Çelik üretiminde bir diğer önemli kullanım ürünü olan ferrobor ise çeliğin özelliğini ve proses karakterini geliştirmek amacıyla ilave edilmekte ve bu suretle üretimindeki rolü açısından büyük öneme sahiptir [11].

2.3.12. Bor fiberler

Bor maden cevherinden elde edilen borun katkı maddeleri ile yapılan kombinasyonu neticesinde üretilen kompozitler, hava araçları ile uzay araçlarının imalatlarında gelişmiş ve ileri teknolojinin bir ürünü olarak kullanılması ile vaz geçilmesi mümkün olmayan bir ürün olarak değerini ve önemini her zaman korumakla beraber, bu ürünlerin üretilmesinde parasal olarak maliyetli ürünler olması nedeni ile hava ve uzay araçları dışındaki diğer sahalarda kullanımlarını sınırlamaktadır [1].

2.3.13. Yakıt enerjisi

Yakıtlarda kullanılan sodyum tetraborat, katkı maddesi bakımından önem arz eden borun önemli bileşiklerindendir. Özel olarak yapılan uygulamalarda iyi bir performans sağlama amacına uygun bir yakıtın elde edilmesinde söz konusu ürünün rolü büyüktür. Hava araçlarında yakıt performansını güçlendirmek ve iyi bir yanma sonucu etkin bir verim elde etmek maksadıyla boronlar kullanılmakta; bu ürün hidrojen ile birleştiğinde istenen özellikte yanma gerçekleşmektedir [13].

2.3.14. Diğer kullanım alanları

Yakıt katkı maddesi olarak sodyum tetraborat, benzin katkı maddesi olarak da borat esterler kullanılmaktadır. Bunların dışında boratlar ahşap koruyucu olarak kullanılmakta ve böylece ahşabın bozunmadan ve küflenmeden uzun süre kalmasını idame ettirmektedir. Borkarbür ve bor nitrür önemli bileşiklerdir. Bunlar, özellikle döküm yapılması durumlarında yüksek sıcaklıklarda kullanımı gerektiren malzemeler için aşınmaya karşı malzemelerin mukavemet kazanmasında rol oynarlar. Mevcut su soğutmalı içten yanmalı motorların soğutma sistemlerinin antifirizine boratlar eklenebilir. Boraks tekstil sanayinde, nişastalı kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, metal sanayide, dericilik sektöründe kireçlerden arındırılmasında kullanılırlar. Borohidratlar ise atık suların bünyesinde bulunan ağır metallerin ayrıştırılması, arındırılması maksadıyla kullanılan bor bileşiğidir. Bor ve rafine bor ürünleri, gıda sektöründe, porselen sanayinde, otomotiv sanayisinde, plastik sanayisinde, tekstil sanayinde, parlatma ve aşındırıcı özelliğe havi zımpara mamullerinin imalatında, çeşitli deniz araç ve gereçlerinin yapımında, kağıt sanayisinde, mumyalamada, akaryakıtta binlerce üründe kullanılmakta ve çok önemli katkı sunmaktadır [14].

2.4. Özel Bor Ürünleri

Çok çeşitli uygulama sahası bulunan bor bileşikleri, devletlerin ekonomilerine çok büyük katma değer sağlayan, değişik amaçlara yönelik olarak sahip oldukları özellikleri bakımından önemli ve çok büyük değer ifade eden malzemelerdir. Tabiatta bulunan yaklaşık 230 kadar farklı minerale çok küçük kısmı sanayi sektöründe kullanılmaktadır [1].

Ham ve rafine ürünler dışında geliştirilmiş teknoloji ile üretilen “Özel Bor Bileşikleri” mevcut olup, bu ürünler sahip oldukları özellikleri nedeni ile amaçlarına uygun binlerce sektörde hizmet sunmaktadır. Bor, kendi başına ileri teknoloji ürünü olup, gelişmiş teknolojileri kullanılıp bu ürünlere özellik kazandırıldığında ise en yaygın kullanım alanlarına sahip bu ürünleri aşağıda belirtildiği üzere sıralayabiliriz: Boraks, boron, borik asit, sodyum bor hidrür, çinko borat, amonyum pentaorat, potasyum pentaborat, bor nitrür, bor karbür, bor trioksit, sodyum tetraborat, bor fiberler, sodyum metaborat, ferrobor [15].

Elementel bor: Bor, başlı başına element olarak doğada bulunmaz, genelde oksijen bağlı sodyum ve kalsiyum borat ya da borik asit gibi bileşikler şeklinde bulunmaktadır. Bor tuzlarının metallerle indirgenmesi sonucunda elementel bor elde edilmektedir. Bunlar genel olarak; Li, K, Zn, Fe, Al, Be, Mg, B gibi elektropozitif metaller ile bor halojenlerinin ya da bor trioksit, borik asit, boraksın indirgeme reaksiyonları ile elde edilirler. Saflık oranı ekseriyetle %95 in altındadır [1].

Bor nitrür: Formülü (BN_x) olan, bor ve azot elementinin tepkimesinden elde edilen birçok yüksek sıcaklıklara dayanıklı ($3000^{\circ}C$) bir bileşiktir. Asitlere ve ergitilmiş metallere karşı dayanıklı ve yüksek sertliğe sahiptir (sertliği elmasa yakın). Bor nitrürün iki önemli temsilcisi olan hegzagonal ve kübik bor nitrür, kimya ve metalürji endüstrisinde kullanılır. Bu ürünler refrakter malzeme olarak da sertliği elmasa yakın olduğundan elmasın kullanıldığı alanlarda (aşındırıcı disk, işleme ve delme işlemlerinde); sert metaller için kesici alet olarak, nükleer sanayinde nötron absorblayıcı olarak kullanılmaktadır [16].

Bor nitrürün üç farklı alotropu bulunmaktadır:

- Alfa (α)-Bor nitrür; hegzagonal modifikasyonu, grafit şekline benzer. Tabakalardan oluşan bir yapısı vardır ve beyaz grafit olarak da isimlendirilir.
- Beta (β)-Bor nitrür; yüksek basınçta elde edilebilen, elmasa benzeyen modifikasyonu mevcuttur.
- Gama (γ)-Bor nitrür; wurtzit yapısındadır. Kullanımı hegzagonal ve kübik bor nitrür kıyasla daha az yaygın olsa da, birtakım kesme malzemelerin üretiminde kullanılır [1].

Bor Karbür: Bor nitrür gibi ileri seramik malzemesi olan bor karbür (B_4C), ametal sert bileşik grubunda önemli bir rol almaktadır. Sertlik açısından, elmas ve kübik nitrürden sonra en sert

malzemedir. Ancak elmas ve kübik bor nitrürün aksine, 1300°C'nin üzerinde bu iki bileşikten daha yüksek sertliğe sahiptir [17]. Dünya çapında endüstriyel ölçekte üretilen (tonlarca) tek sert bor malzemesidir. Bor karbür parlak siyah bir madde olup kimyasallara karşı inerttir. En yaygın ve sanayide kullanılan üretim yöntemi bor trioksitin karbon ile karbotermik indirgenmesidir.



Karbon kaynağı genel olarak petrol koku veya grafit kullanılır. Reaksiyon aşırı derece endotermiktir ($\Delta H=1812$ kJ/mol). Ark dirençli fırın veya rezistans fırınlarında 1500°C-2500°C'de üretilmektedir. Fırınların merkezindeki sıcaklık 2200-2500°C civarındadır ve B_xC ($x=4,0-4,3$) formülünü gösteren bir ürün oluşması sağlanır [1].

Ferrobör: (Ağırlık yüzdesi) %12-24 bor içeren bor alaşımıdır. Demir çelik sanayisinde ve mıknatıs imalatında kullanılan oldukça önemli bir malzemedir. Borik asit, demir ve karbon kullanılarak yüksek sıcaklıklarda üretimi gerçekleştirilmektedir. FeB ve Fe_2B kararlı bileşikler mevcuttur. Genel olarak sentezinde karbotermik ve alüminotermik üretim yöntemi kullanılmaktadır. Oldukça endotermik olan karbotermik üretim yönteminde, bor trioksitin karbon ve demir ile yüksek sıcaklıkta (1650-1800°C) indirgenmesiyle oluşmaktadır. Reaksiyon denklemi:



Reaksiyon genelde elektrikli ark ocağında gerçekleştirilir. Alüminotermik üretim yönteminde ise hammadde olarak bor trioksit (kolemenit veya borik asit), demir oksit (Fe_2O_3) ve alüminyum tozudur. Karbotermik yöntemle göre önemli avantajı bor trioksitin elementel magnezyumun ve alüminyum ile indirgenmesinin ekzotermik olması ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu yöntem ile %12-25 bor ihtiva eden alaşım üretilmektedir [1].

Çinko borat: Sodyum borat ve kalsiyum boratlardan sonra ticari önem taşıyan bor bileşiklerindendir. Alev geciktirici ve duman bastırıcı gibi etkin kullanım alanları olan çinko boratların pek çoğu hidrat olan ürünler geliştirilmiştir. Literatürde $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ oranına sahip sekiz farklı molekülü vardır. $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ günümüzde en çok kullanılan çinko

borattır. Tümü amorf beyaz ve kristali halindedir. $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun yoğunluğu $4,22 \text{ g/cm}^3$ ve ergime noktası 980°C dir [19]. Çinko borat gerek laboratuvar gerekse endüstriyel ölçekte kullanılabilen üretim yöntemleri vardır. Genel olarak üretim yönteminde çinko tuzları (ZnO , $\text{ZnCl}_2, \dots$) boraks veya borik asit ile su varlığında tepkimeye sokularak $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ istenilen ürün elde edilir. Sentez sırasında kristalin bir ürün oluşması için Çinko tuzu/bor oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi dikkat edilmesi gereken önemli parametrelerdir. Çinko boratın önde gelen kullanım alanı plastik ve kauçuk maddelere katkı maddesi olarak uygulandığında alev geciktirici olarak işlev görmektedir [1].

Bor fosfat: BPO_4 , beyaz renkte, yoğunluğu $2,802 \text{ g/cm}^3$ olan, 1450°C üzerindeki sıcaklıklarda buharlaşan katı bir malzemedir [1]. Bor fosfatlar BO_4 , BO_3 ve PO_4 gruplarının ve onların kısmen protonlanmış türlerinin anyonik yapılar içeren $\text{MxOy-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-(H}_2\text{O)}$ yapısında ara ürün bileşikleri olmasının yanı sıra alümina fosfatların büyük bir kısmıyla yapısal ve biçimsel bağlantısı vardır [18]. Günümüzde en çok borik asit ve fosforik asidin tepkimesinde elde edilir.



Borik asit ve fosforik asit su ortamında $80\text{-}100^\circ\text{C}$ 'de 1:1 oranında tepkimeye girmesiyle amorf ürün elde edilir. Diğer sentez yöntemleri; bor trioksitin fosfor pentaklorür ile tepkimesinden, bor triklorürün fosfat pentaklorür ile tepkimesinden, bor nitrür ve fosforik asidin tepkimesinden ve tris (alkoksi) boranların fosforik asit ortamında pirolizidir. Bor fosfatın en önemli kullanım alanı heterojen asit katalizidir [1].

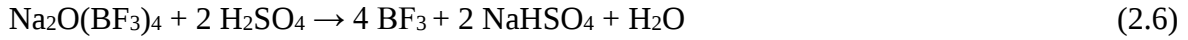
Bor triflorür: Kalsiyum florür (CaF_2) ve boraks karışımının sülfürik asit (H_2SO_4) ile tepkimesinden elde edilmektedir.



Tepkimenin en büyük dezavantajı verimin %30 civarlarında olması ve suyu bağlamak için çok miktarda H_2SO_4 kullanılmasıdır. Bundan dolayı üretim modifiye edilerek iki basamakta gerçekleştirilmektedir. Birinci adım boraksın hidroflorik asit ile tepkimeye sokulması:



İkinci adımda ise elde edilen karışımın H_2SO_4 ile tepkimeye sokulması;



Böylece bor triflorür %90 verimle elde edilir. Bor triflorürün en çok; organik sentez reaksiyonlarında ve polimer sentez reaksiyonlarında katalizör olarak, iyon ekleme teknolojisinde bor katkı maddesi olarak, nötron detektörlerinde nötron çeken malzeme olarak, yüksek yağlayıcı madde üretiminde, çelik yüzeylerin borür kaplamasında kullanılır [1].

Bor triklorür: Önde gelen üretim yöntemi bor kaynağının indirgenme reaktifi eşliğinde klor gazı ile tepkimesidir. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:



En önemli kullanım alanları; bor fiberler, kompozit ve ileri seramik malzeme üretiminde, organik sentez ve polimer sentez reaksiyonlarında katalizör olarak, iyon implant teknolojisinde bor katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [1].

Sodyum bor hidrür: Bor hidrürler arasında en çok bilinen ve ticari değere sahip olanlar arasında olan sodyum bor hidrür (NaHBH_4), başlıca kağıt sanayisinde sodyum ditiyonit üretiminde, atık su arıtımında metallerin geri kazanımında, hidrojen depolama sistemlerinde, hassas kimyasal malzeme üretiminde, ilaç sanayisinde ve daha birçok alanda kullanılır [19].

Potasyum bor hidrür: Genellikle potasyum bor hidrür sentezinde sodyum ve birtakım potasyum tuzlarının tepkimesinden gerçekleşmektedir. Sodyum bor hidrürün kullanılan uygulama alanlarına benzer şekilde keton, aldehit, anhidrit ve asit klorürlerin indirgenme reaksiyonunda kullanılmaktadır. Vitamin A veya hidrokortizon üretiminde ve yakıt pillerinde de kullanılmaktadır [15].

Boranlar: Genel formülü B_nH_{n+4} ve B_nH_{n+6} olan teknolojiye enerji hammaddesi olarak kullanılan ürünlerdir. Molekül şekilleri karışık ve kompleks, B-H-B ve B-B-B gibi parçaları içerir. Boron bileşikleri dört ana gruba ayrılır:

- Nötr boronlar: B_nH_{n+4} , B_nH_{n+6} (B_2H_6 , B_4H_{10} , vs)
- Anyonik borhidürler: $(BH_4)^-$, $((B_3H_8)^-)$, $(B_6H_6)^{-2}$, vs)
- Heteroboranlar: $C_2B_{10}H_{12}$, $SB_{11}H_{11}$, vs
- Metalloroboranlar: $CpCo(III)C_2B_9H_{11}$

Endüstriyel sanayide ve aynı zamanda araştırma, geliştirme çalışmalarında boranlar büyük öneme sahiptir [1].

Floroborik asit: Genellikle, floroborik asit HBF_4 olarak formülize edilir. Sıklıkla kullanılmayan diğer isimleri ise hidrofloroborik asit, hidroboroflorik asit ve tetrafloroborik asittir. Floroborik asitin tuzları floroboratlar ya da borofloritler olarak isimlendirilmektedir. Saf ürün olarak kararlı değildir, sadece su ortamında kullanılmaktadır. Oldukça korozyon olan floroborik asit polietilen, neopren, polipropilen gibi özel plastiklerde tutulmaktadır. Floroborik asit genel olarak hidroflorik asit ile borik asidin ekzotermik reaksiyonu ile oluşmaktadır. Eş. 2.8.'de oluşum reaksiyonu verilmiştir.



Çizelge 2.4. Floroborik asidin fiziksel özellikleri [20]

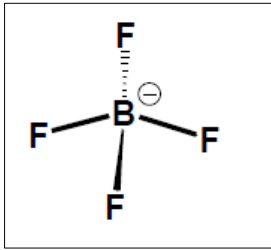
Floroborik Asidin Temel Özellikleri:
Oluşum Isısı (kJ/mol, aq) 25°C : -1527
BF_4^- iyonunun entropisi, J/(mol.K): 167
<u>Özgül Ağırlık</u>
%48 lik çözelti (g/cm^3) :1,37
%42 lik çözelti (g/cm^3) :1,32
%30 luk çözelti (g/cm^3) :1,20
IR asorpsiyon, cm^{-1} :530-1100
Yüzey gerilimi, %48 lik çözelti (25°C), mN/m :65,3

Floroborat anyonu temelde BF_3 ve F^- iyonunun bir ürünü olup, iyon tetrahedraldir ve B-F bağ uzunluğu yaklaşık olarak 0,140-0145 nm'dir. Bu BF_3 de ise 0,129 nm'dir [21]. Floroborik asitin öncelikli kullanımı diğer floroborat tuzlarının hazırlanması için olmakla beraber bu ürün, aynı zamanda elektrokaplama ve alüminyumun yüzey işlemleri için batırma çözeltisi olarak kullanılır [22]. Floroborik asit kuvvetli bir asit olarak örneğin karışık poliesterlerin sentezinde asit katalizörü olarakta kullanılır [23]. Daha derişik HBF_4 , yüksek

basınç altında CO ve suyun olefine katılmasıyla neoaside dönüştürülmesinde katalizör olarak görev yapar [24].

2.4.1. Floroboratlar

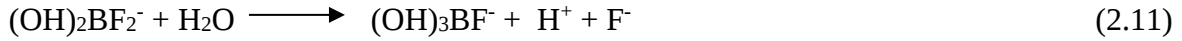
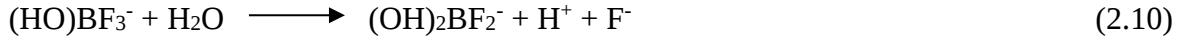
Floroborik asitin tuzları olan floroboratlarla ilgili bilimsel araştırmalar ilk olarak Berzelius tarafından gerçekleştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan floroborat tuzları, alkali metal floroboratlar ($X(\text{BF}_4)$, $X = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{Cs}, \text{Rb}$), amonyum floroborat ($\text{NH}_4(\text{BF}_4)$) ve geçiş element floroboratlarıdır ($X(\text{BF}_4)$, $X = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ag}$ gibi). Hepsinde anyon olarak floroborat molekülü vardır. Floroborat anyonun molekül geometrisi dörtyüzlü (tetrahedral) olmakla birlikte, tetraflormetan (CF_4) veya perklorat anyonu (ClO_4^-) ile izoelektronik özelliğe sahiptir. F-B-F açısı 109°C 'dir.



Şekil 2.2. Floroborat anyonun molekül geometrisi

Alkali metal floroboratlar katı, erime veya ayrılma noktaları kısmen yüksek olan, suda ve bazı polar organik çözücülerde çözünebilen ve yüksek derişimlerde su ortamında hidroliz olmayan tuzlardır. Sodyum, lityum ve amonyum floroboratlar suda yüksek çözünürlük gösterir, potasyum, rubidyum ve sezyum floroboratlar ise suda düşük çözünürlük gösterirler. Alkali metal ve amonyum floroboratlar, geçiş metal floroboratların aksine kristal yapılarında su yoktur (lityum floroborat hariç). Lityum florobora, trihidrat ($\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve monohidrat ($\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) olmak üzere sudan ayrılmaktadır. Kalsiyum, magnezyum, baryum ve stronsiyum floroborat tuzlarının hidrat olarak kristalleşen molekül yapıları şu şekildedir: $\text{Ca}(\text{BF}_4) \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg}(\text{BF}_4) \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{BF}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sr}(\text{BF}_4) \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$. Yüksek derişimli floroborat tuz çözeltileri suda kolaylıkla hidroliz olmazlar. Geçiş metal floroborat ise su ile hidrolize karşı daha dayanıksızdır. Floroboratların hidroliz şeması aşağıdaki gibidir:





Reaksiyon denklemlerinde de görüldüğü üzere, bor atomuna koordine olmuş florür iyonların yerlerine hidroksit iyonları geçmiştir. Bazı hidroksifloroboratlari geçerek borik asit oluşmaktadır. Floroborat bileşikleri için çeşitli sentez yöntemleri vardır. Özellikler endüstriyel ölçekli üretimde, borik asit ve hidroflorik asit karışımları, metallerin hidroksitleri, oksitleri veya karbonatları ile nötürleştirme tepkimesi gerçekleştirilerek, arzu edilen elde edilmektedir. Örnek verecek olursak sodyum floroborat üretiminde borik asit/hidroflorik asit tepkimesinde elde edilen floroborik asit, sodyum hidroksit veya sodyum karbonat ile nötürleştirilmektedir:



Geçiş metal tetrafloroboratlari sentezi genelde tetrafloroborik asitin metal oksit, hidroksit veya karbonatlarının tepkimesi ile gerçekleştirilmektedir [1].

Bazı floroboratlari ve özellikleri aşağıdaki verilmiştir.

Sodyum floroborat; polikarbonatların hazırlanması için kullanılan transesterifikasyon reaksiyonunda, etilenoksitten halkalı oligoesterlerin hazırlanması reaksiyonunda katalizör olarak görev yapar. Aynı zamanda da sodyum floroborat, pamuklu ve suni ipekler için etkili bir alev geciktirici rolünü oynar [25-26].

Amonyum florabat:

Amonyum floroborat beyaz kristal yapıda; katı haldeki kristal yapısı NH_4BF_4 şeklindedir. Amonyum floroborat düşük sıcaklıklarda ortorombik, yüksek sıcaklıklarda ise kübik yapıda kristallenmektedir [27]. Amonyum floroborat ticari olarak daha çok amonyum hidroksit ve floroborik asitin reaksiyonu ile üretilir [28]. Endüstrinin pek çok dalında kullanım alanı bulmuş olan amonyum floroboratın kullanım alanları günden güne artarak önemini korumaktadır. Alev geciktirici malzeme yapımında, metal ve lehim işlerinde, organik

reaksiyonlarda katalizör olarak, mantar ve böcek ile mücadelede olmak üzere endüstrinin farklı alanlarında amonyum floroborat kullanılmaktadır.

Potasyum floroborat:

Floroborik asit ve potasyum hidroksit ya da potasyum karbonatın reaksiyonundan potasyum floroborat oluşur. Soğutma olayı titanyum ve paslanmaz çelik gibi ateşe dayanıklı malzemelerin yanmasını azalttığı için tercih edilir. Poliüretanlarda alev direnci arttırmak için kullanılır. Ayrıca potasyum floroboratın elektrolizi ile yüksek saflıkta elementel bor elde edilmektedir [29].

Bakır floroborat:

Bakır floroborat mavi kristal yapıda olup, normal şartlar altında suda çözünmemekte ve alkolde az çözünmektedir. Bakır floroborat organik sentezlerde önemli bir yere sahiptir. Bakır floroborat açılma reaksiyonları, gem-diasetat dönüşümü ve Thia-Michael reaksiyonu gibi çeşitli dönüşümlerde en çok kullanılan katalizörlerden biridir [30].

2.5. Alev Geciktirici Malzemeler

Yangınlarda ortaya çıkan can ve mal kayıplarını en aza indirmek amacıyla alınacak tedbirler kapsamında kullanılan malzemenin yanmayı önleyici/geciktirici/durdurucu özellikte olması büyük önem arz etmektedir. Bundan dolayı malzemelerin yanma karakteristikleri çok önemlidir. Alev geciktirici malzemenin yapılan bir materyalin içerisindeki alev geciktiricilerin ama malzemenin işleme özelliklerine herhangi bir etki etmemesi gerekmektedir [31]. Belli oranlarda eklenen alev önleyici katkı maddeleri ana maddenin oksijen indeksini azaltmalıdır. Oksijen indeksi malzemenin yanmasına devam edebilmesi için gerek duyduğu minimum oksijen miktarıdır. Etkin bir alev geciktirici şu özelliklerde olmalıdır: Düşük hızda ve miktarda duman meydana gelmeli, yanabilen gazları zehirli olmamalıdır. Yanma şiddetini azaltabilmelidir. Ürün fiyatına etkisi az olmalıdır [32].

Yangın ve alev önleyici/geciktirici malzemeler, alev, duman ve sıcaklığın oluşmasını ve yayılmasını engellemek için kullanılan kimyasallardır. Bu kimyasalları dört gruba ayrılmaktadır:

- Halojen içeren alev geciktiriciler (antimon trioksit ile beraber).
- Fosfor içeren alev geciktiriciler.
- Metal hidoksit içeren alev geciktiriciler.
- Bor içeren alev geciktiriciler [1].

Halojen içeren alev geciktiriciler

Bromlu ve klorlu yapıları halojen içeren alev geciktiricilerin başlıca kullanılan türlerindendir. Halojenli alev geciktiriciler, alev yayılmasından sorumlu serbest radikalleri ($\text{OH}\cdot$ ve $\text{H}\cdot$), klor ve brom anyonları gibi daha kararlı türlerle yer değiştirerek yanma reaksiyonunu durdurur. Öncelikle yanma sırasında gaz fazındaki radikal zincir mekanizmasına kimyasal müdahale ile etki ederler. Zincir mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



RX bir hidrokarbon halojenürdür [33].

Halojen içeren alev geciktiriciler yangın anında yüksek miktarlarda dioksin ve dioksinler grubuna ait polibromlu ve poliklorlu dibenzodioksin ve dibenzofuran kimyasalları açığa çıkmaktadır. Bu kimyasallar zehirli olmakla birlikte, çevreyi kirletmektedir. Bu nedenle halojen içeren alev geciktiriciler çoğu Avrupa ülkesinde yasaklanmış durumdadır [1].

Fosfor içeren alev geciktiriciler

Halojen içeren alev geciktiricilere alternatif olan, geniş bir kullanım alanına sahip ve en çok pazarlanan alev geciktirici malzemelerdir. Elementel kırmızı fosfor, fosfin, fosfonyum bileşikleri, fosfin oksitler, fosfonatlar, fosfitler, fosfatlar, fosfinatlar en çok kullanılan fosfor içeren alev geciktiricilerdir. Bu bileşikler, çoğunlukla polimerik malzemenin pirolitik yolunu değiştirerek ve gaz halindeki yanıcıların miktarını azaltarak (dehidrasyon ve kömür oluşumu temel etki modlarıdır) yoğunlaşmış fazda etki etmektedirler. Örneğin; çoğu fosfor bazlı bileşikler termal bozunma sırasında, suyun ortadan kaldırılmasıyla pirofosfat ve polifosfat yapılarının üretilmesi için fosforik aside dönüştürülmektedirler. Polimer uç

zincirlerinin (ve herhangi bir reaktif grubun) dehidrasyon reaksiyonunu katalize edebilir ve kömür oluşumunu tetikleyebilirler.

Açığa çıkan su, oksitleyici gaz fazını seyreltir. Bazı durumlarda, fosfor bazlı alev geciktirici, gaz fazına buharlaşarak aktif radikalleri ($\text{PO}_2\bullet$, $\text{PO}\bullet$ ve $\text{HPO}\bullet$) oluşturur ve $\text{H}\bullet$ ve $\text{OH}\bullet$ radikallerinin temizleyicileri olarak hareket ederler. Fosfor bazlı bileşiklerin toksisitesi üzerine yapılan ilk çalışmalarda aynı zamanda, alev geciktiricilerin çevrede parçalandıktan sonra nörotoksik oldukları gösterilmiştir. Ayrıca, uçucu hale geldiklerinde ve yoğunlaştıklarında, çeşitli kısımlarda stres korozyonu çatlaması oluşabilmektedir [33].

Antimon İçeren Alev Geciktiriciler

En yaygın antimon alev geciktirici olarak amonyum trioksit kullanılır. Amonyum trioksit, iyi bir termal stabiliteye ve düşük toksisiteye sahip, aşındırıcı gaz içermeyen, uçucu olmayan ve saklanması sırasında çökelmeyen ve iyi bir alev geciktiricidir. Ayrıca antimon trioksit, halojenli alev geciktirici ile iyi bir sinerjiye sahiptir [33].

Azot İçeren Alev Geciktiriciler

Azot içeren alev geciktiriciler çevre dostudur. Az toksiktirler ve polimerlerde bulunanlara ilave olarak element barındırmazlar. Aynı zamanda geri dönüşüm için de uygundur. Melamin ve türevleri yaygın olarak kullanılan tipleridir. Polimerlere -NH bağı eklendiğinde malzemeye yanma önleyici özellik kazandırmaktadır. Oksazen reçineler yeni azot içeren polimerler bu özelliكتedir [34].

Metal hidroksit ve oksit içeren alev geciktiriciler

Metal hidroksitler antimon ve halojen alev geciktiricilere göre daha az maliyetli vardır. İnorganik hidroksitler daha az toksik ve kontrolü daha kolaydır. Alüminyum trihidroksit metal hidroksitler arasında en çok kullanılan bileşiktir. Daha yüksek sıcaklıklar için kullanılan alev geciktiriciler için magnezyum hidroksit daha uygundur. Metal hidroksitler aleve maruz kalınca endotermik olarak bozunur ve su açığa çıkar. Açığa çıkan su ortamı soğutur, polimerin pirolizini düşürür ve yakıtı seyreltir.

Endotermik dekompozisyon ısı pompası vazifesini yapar ve substratlar soğutma işlemi ile polimerlerin pirolizini düşürür. Suyun ortama verilmesi yakıtı seyreltir ve kritik yakıt/oksijen oranından kaçınılmasını sağlar. Seramik içerikli bir tabaka ortaya çıkması gözlenir ve bu da yalıtkanlık özelliğini geliştirir [35].

Bor içeren alev geciktiriciler

Bor içeren alev geciktirici, iyi termal stabilite, düşük toksisite, duman azaltma ve diğer alev geciktiriciler ile iyi sinerjistik etki gibi karakteristik özelliklere sahiptir. Yanma esnasında camsı bir tabaka oluşturarak malzemenin oksijenle temasını keserek yanmanın durmasını sağlar. Çinko borat, borik asit, boraks ve baryum metaborat en çok kullanılan borlu alev geciktiricilerdir [36].

Günümüzde kullanım miktarları alüminyum ve halojenür katkılı alev geciktiricileri kadar yüksek olmasa da bor bileşikleri bu alanda oldukça önemli bir rol oynamaktadır.

Bor alev geciktiricileri genellikle olarak selüloz içerikli malzemelere (tekstil, kağıt, ahşap gibi) vesentetik polimerlere (nylon, epoksi, PVC, EPDM, poliolefin) katkı maddesi olarak uygulanmaktadır. Bu yolda elde edilen yanmaya karşı dayanıklı ürünler kablo izolasyonunda veya selulozik izolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bor bileşiklerinin böcek öldürücü özelliği, (ahşap ve mobilya sektörü için) avantaj olarak görülmektedir. Yanma önleme veya geciktirme açısından, bor kimyasalları üç tür etkinlik göstermektedirler:

1. Koruyucu tabaka oluşması

Yanma anında, yüksek sıcaklık etkisi altında erime derecesi nispeten düşük olan bor bileşikleri kolaylıkla eriyip yanan cismin yüzeyini kaplarlar ve böylelikle oksijenin yanan bölgeden uzak kalması sağlanır. Bunun dışında, bilhassa bor içeren polimerik alev geciktiricilerin yanma esnasında muayyen miktarlarda kül maddesi oluşabilmektedir. Kül maddesi de yanan cismin yüzeyini kaplayarak yanmanın devam etmesini önleyebilmektedir.

2. Alev seyreltici etkinliği

Bazı boratlar ve halojenürlü polimerler (örneğin çinko borat ve PVC) yanma esnasında tepkimeye girerler ve tutuşabilirliği nispeten düşük olan bor triklorür ve çinko klorür gibi halojenürler elde edilir. Netice olarak malzemenin yanabilirliliği azalmaktadır.

3. Soğutma etkisi

Bazı borat ve borik asit kombinasyonları (örneğin, boraks ve borik asit) sıcaklık etkisi altında su çıkararak alevin soğuması ve sonunda sönmesine neden olurlar.

Boraks ve borik asitin su ortamında kolayca çözülmeleri bu uygulama için bazı dezavantajları da getirmektedir. Suya maruz kalan veya yıkanması gereken cisimler için boraks veya borik asitin kullanımı önerilmez. Bazı çalışmalarda, boraks içeren alev geciktirici sistemlerinin suya karşı kararlaştırılması hedeflenmiştir. Boraks molekülü çeşitli polimerik süspansiyonların ortamında suya karşı kararlılık kazanmaktadır. Yanma önleyici uygulamalarında kullanılan başka bir bor kimyasalı çinko borattır. Ürünün önde gelen üreticisi Rio Tinto Borax bu alanda performansı ile ilgili ayrıntılı araştırma ve geliştirme çalışmaları yapmaktadır. Çinko borat molekülünün sıcaklığa karşı direnci ve su moleküllerini kaybetme sıcaklığı bu uygulama için önem taşımaktadır. Çinko borat, öncelikle polivinilklorür (PVC), halojenli polistiren (PS) veya politetrafloretilen (PTFE) gibi halojen içeren polimerlerde ve ayrıca, bazı poliamit sistemlerinde ve epoksi reçinelerine uygulanmaktadır. Bu tür sistemlerle kullanılan diğ er yanma önleyici malzemeleri ile (örneğin antimon trioksit, alüminyum hidroksit veya halojenli alev önleyicilerle) sinerji etkisi göstermektedir. 1980 yıllarında Rio Tinto'da yapılan çalışmalarda, çinko boratın halojenli polimerler için maliyeti düşük ve hayli etkin bir duman bastırıcı olduğu görölmüştür. Daha yakın çalışmalara göre, PVC polimerlerinde kullanılan antimon trioksit yerine kısmen çinko borat kullanıldığı testlerde, sıcaklık yayılım değ erinin (heat release rate) düştüğü ve aynı zamanda karbon monoksit oluşmasının da azaldığı tespit edilmiştir. Önem taşıyan başka bir netice ise, poliolefinlerin tel ve kablo yalıtımında uygulamaları ile ilgili çalışmalardan alınmıştır. Sözü geçen poliolefinlerde alev geciktirici olarak dekabromodifenil oksit ve Sb_2O_3 kullanılmış ve elde edilen malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri olarak çekme mukavemeti (tensile strength) uzama ve modül değ erleri araştırılmıştır. Formüle alev geciktirici olarak ilaveten çinko borat eklendiğı numunelerde,

malzemenin yedi gün uzama değeri %10'dan %380'e çıkmıştır. Değerin bu boyutta değişmesi poliolefinlerin bu uygulamaları için büyük önem taşımaktadır. Farklı oranlarda boronik asit grubu taşıyan PS mazlemeleri sentezlenmiş ve IR, ^{13}C -NMR, TGA ve LOI analizleri yapılmıştır. TGA (termogravimetrik analizi) ile kül oranı ve LOI (LOI, limiting oxygen indices, limit oksijen indisi) ile yanmazlık derecesi tespit edilmiştir. Bor bileşiklerinin alev geciktirici olarak kullanıldığı başka bir alan ise selülozik izolasyon malzemelerine uygulanmalarıdır [1].

2.6. Yanma Önleyici Test Metotları

Malzemelerin alevlenme dayanımı özelliklerinin belirlenmesinde bazı test yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar;

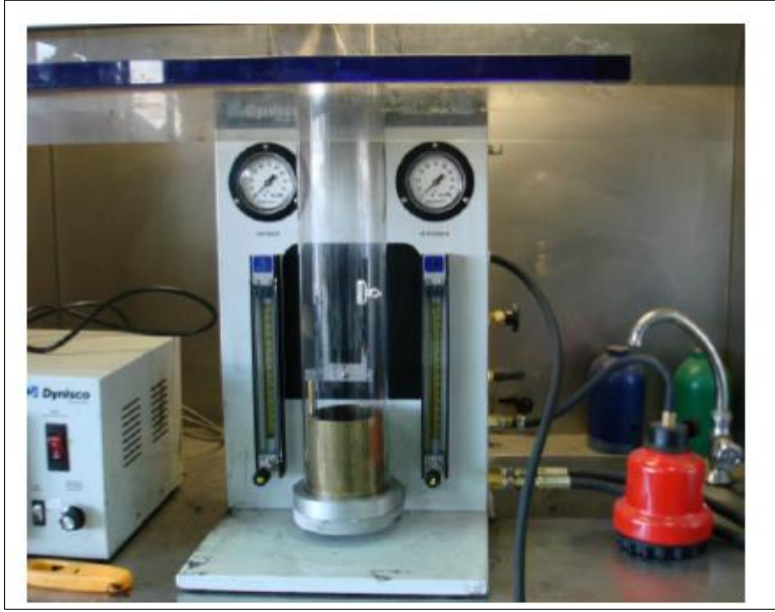
- Limit Oksijen indisi tayini (LOI) (limiting oxygen index (LOI))
- Isı yayma testleri (kalorimetre) (heat release tests (Cone calorimeter))
- Tutuşabilirlik analizleri (UL94)
- Duman testleri
- Alev yayılma testleri (flame spread tests) [37].

2.6.1. Limit oksijen indisi (LOI) test metodu

Bu test malzemelerin tutuşma ve yanma karakteristiklerini görme ve yanmayı sürdürmesi için gerekli olan minimum oksijen konsantrasyonunu bulma amacıyla yapılan test metodudur. LOI değeri, bir malzemenin havada yanmaya devam etmesi için gereksinim duyduğu oksijen miktarını (%) ifade eder. Yüksek LOI değeri, malzemenin daha zor yanabilen bir özellikte olduğunu gösterir. Bu bağlamda LOI değeri 25'ten küçük olan malzeme, çok kolay yanabilen, 25'ten büyük olan malzeme ise havada kendiliğinden sönebilen özelliktedir.

Çizelge 2.5. LOI' ye göre alev geciktirici sınıflandırması [37]

<%24	Yanabilir, alev alabilir
%24-28	Sınırlı alev geciktirici
%29-34	Alev geciktirici
>%34	Ekstra alev geciktirici



Resim 2.1. LOI test cihazı

ASTM D 2863 Standart Testi: Oksijen ve azot gaz karışımının olduğu ortamda aleve maruz kalacak olan bir malzemenin alev karşısında tutuşmasını sağlayan ölçülebilen minimum oksijen konsantrasyon değeri yüzde hacim cinsinden ifade edilir. Test üç aşamadan meydana gelmektedir:

1. Malzemenin en uç kısmının alev ile tutuşturulması
2. Tutuşmanın yüzeyde yayılması
3. LOI değerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi.

Söz konusu test, standartlara göre 23 ± 2 °C sıcaklıkta başlatılır. Fazla güçlü olmayan sabit miktardaki alev, malzemenin en uç kısmından sürekli hareket ettirerek 30 saniye kadar uygulayıp her 5 saniyede bir uzaklaştırılarak, malzemenin kendiliğinden yanmaya devam

edip etmeyeceği gözlenir. Eğer ürün hemen yanıyorsa ölçümdeki başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık %18 alınır. Eğer içten hafif hafif yanmaya devam ediyorsa başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık %21 ve havada yanması devam etmiyorsa başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık %25 alınır [11].

2.7. Literatür Araştırması

Behl ve arkadaşları lityum tetrafloroboratın iyi bir elektrolit malzemesi olduğunu göstermişlerdir. Bunun yanı sıra lityum floroboratın alüminyum üzerinde koruyucu filmin parçalanmasını önlediğini keşfetmişlerdir. Lityum floroboratın 3,5 V üzerindeki potansiyellerde korozyonunu önlediğini bulmuşlardır [38].

Zhang ve diğerleri (2002) yaptığı çalışmalarda iyon pillerde LiBF_4 ve LiBF_4 karşılaştırmış LiBF_4 esaslı elektroliti kullanan Li-ion hücre, daha az neme duyarlı ve yüksek sıcaklıklarda daha iyi bisiklet performansı gösterdiğini göstermişlerdir. LiBF_4 esaslı elektrolitin I (katotun akım toplayıcı olarak kullanıldığı) LiPF_6 'ya göre daha iyi iyonik iletkenliğe sahipken pasifleştirdiğini göstermişlerdir [39].

NaBH_4 ' ü yüksek sıcaklık veya basınç uygulamadan, bilyeli öğütme yoluyla inert gaz altında NaBO_2 ve MgH_2 kullanarak Gürü ve Çakanyıldırım (2010) tarafından sentezlenmiştir. Deney 3 set olarak; bir katı faz reaksiyonu yoluyla MgH_2 ile NaBO_2 optimum dönüştürme koşullarını elde etmek için yapılmıştır. Al, Na ve Na_2CO_3 gibi katkı maddeleri ile, hidrojenasyon reaksiyonuna katkı etkisi incelenmiş olup, ürün; FT-IR, iyodometrik yöntem ve dehidrojenasyon testleri ile karakterize edilmiştir. 11 saat bilyeli öğütücü süresi ve %30 aşırı MgH_2 eklendiğinde %70 verim elde edilmiş; ürün, etilen diamin ile saflaştırıldığında ise verim %92,33 olmuştur [40].

Aydın (2015) yaptığı çalışmada mekanokimyasal ve yaş sentez metodu ile çinko floroborat sentezlemiştir. Sentezlediği çinko floroboratının alev geciktirici özelliğini incelemiş ve optimum sentez koşullarında %98 saflıkta ürün elde etmiştir. Çinko floroborat içerikli kumaşın LOI değeri %55 in üzerinde olduğunu hesaplamıştır. Bulduğu bu değer çinko floroboratın etlin bir alev geciktirici özellikte olduğunu göstermiştir [12].

İpek (2018) yaptığı çalışmada mekanokimyasal yöntem ve yaş yöntemle bakır floroborat sentezlemiştir. Üretilen bakır floroborat %95,3 verimde ve %97 saflıkta elde edilmiştir. Yapılan çalışmanın son aşamasında, bakır floroborat katkılı kumaşlara LOI testi uygulanarak bakır floroboratın alev geciktirici özelliği incelenmiştir. Katkısız kumaşın LOI değeri 16, %60 bakır floroborat çözeltisi katkılı için ise LOI değeri %55 in üzerinde çıkmıştır. Bu da bakır floroboratın oldukça iyi bir alev geciktirme etkisi olduğunun bir göstergesidir [41].

Ayar (2007) yaptığı çalışmada yaş ve kuru yöntemleri kullanarak sulu çinko borat ile susuz çinko borat ürünlerini üretmiş ve yüksek sıcaklıkta pigment olarak kullanılabilirliklerini araştırmıştır. Yaş metotta çinko oksit ve borik asit, kuru metotta ise elementel çinko ve bor oksit reaktif olarak kullanmıştır. Elde ettiği ürünlere alkid esaslı boyalar ilave etmiş ve bu ürünün 400 °C' ye kadar yanmadığını tespit etmiştir [42].

US8545785B2 numaralı ABD patent çalışmasında; baryum floroborat bileşiği, doğrusal olmayan optik kristali hazırlama yöntemi ve kullanımı araştırılmıştır. Baryum floroborat bileşiği katı hal tepkimesi ile hazırlanmıştır. Yüksek sıcaklık erime sıvısı yöntemiyle hazırlanan baryum floroborat doğrusal olmayan optik kristalin yüksek sertliğe sahip olduğu; kesilmesi, cilalanması ve depolanmasının kolay olduğu tespit edilmiştir. Bu kristal, ikinci harmonik jeneratörün doğrusal olmayan optik cihazlarının aşağı frekans konvertörünün, yukarı frekans konvertörünün veya optik parametrik osilatörün veya benzerlerinin hazırlanmasında kullanılabildiği gözlemlenmiştir (US Patent, 2013) [43].

US3290114 A numaralı buluşta, potasyum floroboratın sentezi anlatılmıştır. Bu çalışmada, bir alkali metal florid ya da amonyum florür ve borik asidin bir sulu dağılımı, bir mineral asitle asitleştirilmiş ve potasyum floroborat, asitlendirilmiş dispersiyondan çökeltilerek araştırılmıştır (US Patent, 1966) [44].

US4256602A numaralı ABD patent çalışmasında; alüminyum düşük sıcaklıklarda temizlenmesi için floroborat kompleks bileşimi ve yöntemi incelenmiştir. Mevcut buluş alüminyum ince tozlarını, alüminyum tabakalarından çıkarmak ve çözmek için sulu temizleme ve aşındırma bileşimine yönelik olup, asit ve ıslatıcı ajanlardan oluşan temizleme çözeltisinin hacimce farklı oranlarda borik asit ile reaksiyona sokulan hidroflorik asitten elde

edilen ilave bir floroborat kompleksinin alüminyum yüzeylerden temizlediği gözlemlenmiştir (US Patent, 1981) [45].

Yapılan bir patent çalışmasında çinko floroborat, değişik oranlarda noniyonik emülgatörler ve katyonik emülgatörlerle birlikte kullanılarak karışımlar oluşturulmuştur. Oluşturulan karışımlar sentetik ve akrilik fiber kumaş yüzeylerine emdirilmiştir. Değişik oranlarda elde edilen karışımların alev geciktirici özellikleri karşılaştırılmıştır (US Patent, 1971) [46].

US3432256A numaralı ABD patent çalışmasında şimdiye kadar mevcut olan işlemlere kıyasla, kalay floroborat üretiminde daha efektif ve daha ekonomik bir işlem sağlamayı amaçlanmıştır. Herhangi bir başka metal bileşiğinin eklenmesine gerek olmadan sulu floroborik asitin kalay metali ile yavaş tepkimesinin hızlandırılması sulu çözelti elde edilmiştir. İndirgenme aşamasından sonra çözeltinin kullanıma hazır olduğu ve kullanımından önce buharlaştırma ile konsantre edilebilir, yaklaşık %50 ile %70 oranında kalay floroborat içeren çözelti elde edildiği gözlemlenmiştir (US Patent, 1969) [47].

Çavdar (2015) borik asit, çinko borat ve amonyum borat katkılı kumaşların alev geciktirici özelliğini incelemiştir. Elde edilen kumaşlardan iyi bir termal stabilizite elde edilmiştir ve çok iyi alev geciktirici özellik göstermiştir. Bu çalışmada boraksın plastik kompozitler için de çok iyi bir alev alev geciktirici özellik gösterdiği gözlenmiştir [48].

Nikolova ve Georgiev (2009) tetrafloroborik asit ve çinko oksiti reaktant olarak kullanarak çinko(II)floroborat sentezlenmiştir. Reaksiyon oda koşullarında başlatılış ve oluşturulan çözelti altı saat 328 K'de vakum altında filtre edilmiştir. Soğutma, kurutma sonrasında renksiz kristal elde edilerek TG-DTA ve DSC analizlerini yapılmış ve maddenin termal özellikleri çalışılmıştır. Kinetik parametrelerin yanında dehidrasyon entalpisini belirlenmiştir [49].

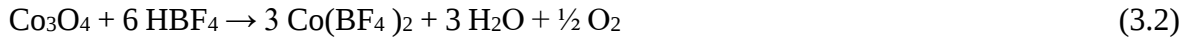
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.1. Deneysel Çalışmalar

Kobalt floroborat, mekanokimyasal ve yaş yöntem üretim metodu olmak üzere 2 farklı yöntem ile sentezlenmiştir. İlk önce mekanokimyasal yöntemde elementel bor ve kobalt florür farklı parametreler denenerek reaksiyona sokulmuştur.



İkinci sentez yöntemi ise; yaş yöntem üretim metodudur. Bu metotta reaktant olarak kobalt oksit ve floroborik asit kullanılarak eşitlik (3.2) de verilen reaksiyon denklemine göre gerçekleştirilmiştir.



3.1.1. Mekanokimyasal yöntem ile kobalt floroborat sentezi

Mekanokimyasal sentez yöntemi, bilyeli öğütücü içinde öğütme süresi boyunca uygulanan yüksek enerjili güçlü bir mekanik kuvvetin yardımı ile tozlarda katı-katı veya katı-sıvı reaksiyon ve faz geçişi sağlayan bir yöntem olarak tanımlanabilir.

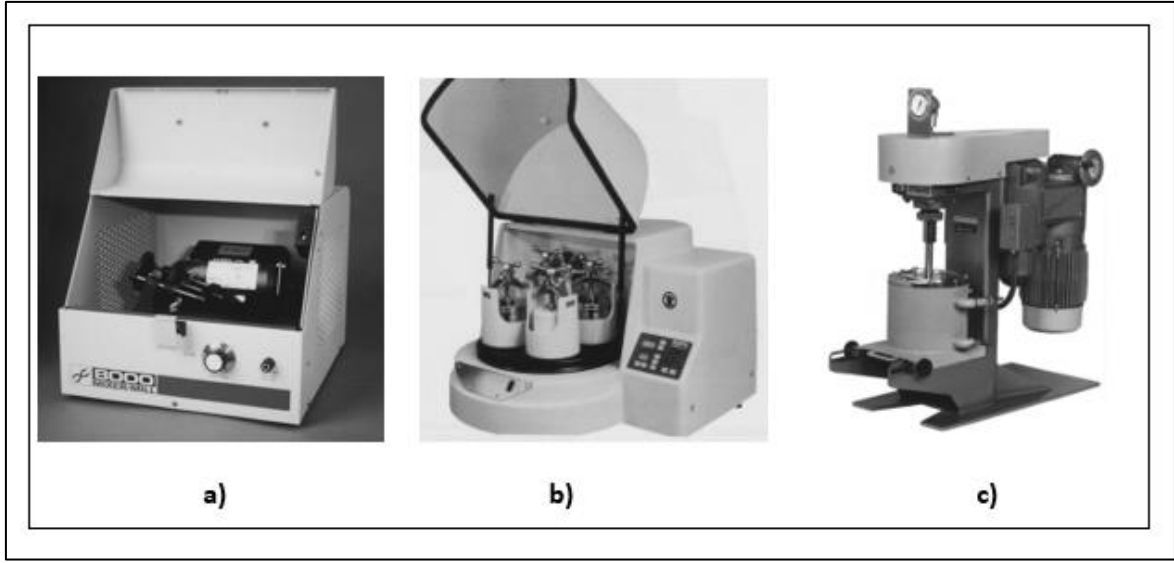
Mekanokimyasal reaksiyon, güçlü bir mekanik kuvvet uygulanarak, malzemelerin kimyasal ve fiziksel olarak yapısının bozulmasına ve daha farklı yapıların oluşmasına neden olan bir prosestir. Öğütücü içerisindeki bilyelerin çarpışması sonucu bilyelerden hammaddelere enerji transferi gerçekleşir. Bu enerji transferinden sonra hammaddelerin partiküllerinde parçalanma gerçekleşir. Hammaddenin partikül boyutu küçülür, spesifik alan ve yüzey enerjisi artar. Uygulanan güçlü mekanik çarpışmalar sonucunda önemli yapısal değişikliklere ve kimyasal reaksiyonlara neden olur. Bu da mekanokimsal reaksiyon olarak adlandırılır. Değirmen veya öğütücü içerisinde uygulanan mekanik etkiler sonunda istenilen mikro yapı, tanecik boyutu ve içeriğe dönüşmesi işlemi olarak da ifade edilebilir [50].

Mekanokimyasal sentez;

- Nano yapılı malzemeler,
- Metal esaslı alaşım üretimi (kristalin, kristalinsi amorf),
- Yer değiştirme, yükseltgenme, indirgenme reaksiyonları,
- Karbür, nitrür, oksit, borür ve silika fazları sentezi,
- Manyetik, süperiletken, katalitik malzemelerin sentezi,
- Oksit fazlarda güçlendirilmiş N, Fe ve Al esaslı alaşımlar,
- Aşınma dayanımlı dental cerrahi elektrotlar gibi kullanım alanları bulunmaktadır [51].

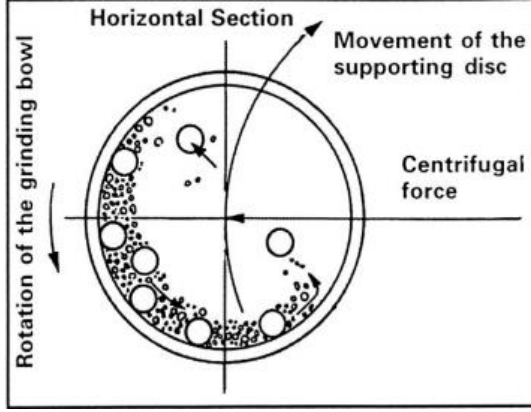
Oda koşullarında mümkün olmayan birçok redüksiyon reaksiyonları mekanokimyasal sentez yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir. Soğuk kaynak ve kırılma reaksiyonlarının ard arda tekrarlanmasıyla maddelerin tane boyutunun azalmasına bağlı olarak, yüzey alanlarındaki artış ve yeni yüzeylerin indirgenmeyi harekete geçirmesidir. Reaktantlara uygulanan güçlü mekanik kuvvetin etkisi ile yüzey alanı artmış olan reaktantların birbiri içerisine geçmesi sağlanmaktadır. Böylece, oda koşullarında reaksiyonun devam etmesi için gerekli olan enerjiye gereksinim duyulmadan, oda sıcaklığında reaksiyon gerçekleşmektedir [52]. Tozların doğru oranda karıştırılması ile başlayan mekanokimyasal yöntem, güçlü bir mekanik öğütme ile değirmen içerisindeki bilyeler vasıtası ile gerçekleşir. Karışım arzu edilen kararlı hale ulaşana kadar öğütülme işlemi gerçekleştirilir [53].

Genel olarak öğütücüler, laboratuvar tip (küçük miktarda üretmek için) ve endüstriyel tip (büyük miktarlarda üretmek için) ikiye ayrılır. Laboratuvar tipi öğütücüler; çalkalayıcı (Spex) tip, gezegensel tip ve atritor tip olmak üzere üçe ayrılır. Laboratuvar tipi öğütücüler, Resim 3.1’de gösterilmektedir.



Resim 3.1. Laboratuvar tipi öğütücüler a) Çalkalayıcı tip, b) Gezegenel tip, c) Atritör tip [50]

Cihaz tipi, öğütme kabı, öğütme hızı, öğütme süresi, öğütme sıcaklığı, öğütme atmosferi, öğütme sıcaklığı, başlangıç malzemesinin tipi, boyutu, tane boyut dağılımı, bilye/toz ağırlık oranı bir mekanokimyasal prosesi etkileyen önemli parametrelerdir. Mekanik alaşımlama prosesinde özellikle öğütme süresi oldukça önemlidir. Öğütme süresinin belirlenmesi yukarıda belirtilen parametrelerin kombinasyonlarına ve toz numuneye bağlıdır. Eğer toz numune gereğinden fazla öğütülürse ortamdaki kirlenme miktarı artar, istenmeyen fazlar oluşur. Bu sebeple süre optimizasyon çalışmaları yapılmalıdır. Mekanokimyasal proseste önemli bir değişken de bilye/toz oranıdır. Birçok araştırmada, bilye/toz oranı 1:1 gibi düşük oranlardan 220:1 gibi yüksek oranlara kadar çalışmalar yapılmıştır. Spex tipindeki değirmenlerde bu oran genellikle 10:1 olacak şekilde çalışmalar yapılmıştır. Atritör (karıştırılmalı değirmen) gibi büyük kapasite ile çalışmalar yapılacaksa bu oran 50:1'e hatta 100:1 olacak şekilde kullanılabilir. Daha küçük boyutlarda toz elde edebilmek için bilye miktarı artırılmalıdır. Fakat bilye/toz oranının arttırılması istenmeyen kirlenmeye yol açmaktadır. Bundan dolayı bu oranın optimize edilmesi gerekir [54]. Öğütme kabı içerisindeki bilye hareketinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Öğütme kabı içerisindeki bilye hareketi [50]

Öğütme kabı yapımında kullanılan malzeme oldukça önem arz etmektedir. Uygulanan kuvvetli mekanik etki ile iç çeperlere çarpan bilyelerden kopan parçalar toz numunenin kimyasal kompozisyonunu değiştirir ve kap içerisinde kirlilik meydana getirir. Genellikle öğütme kabı yapımında kullanılan malzemeler; sertleştirilmiş paslanmaz çelik, tungsten karbür (WC)-kobalt (Co), krom çeliği, WC kaplı çelik, yatak çeliği gibi aşınmaya dayanıklı malzemelerdir.

Ayrıca, belirli amaçlar için korondum, zirkonyum, bakır titanyum, safir, sert porselen, akik taşı ve silisyum nitrit (Si_3N_4) gibi malzemeler de kullanılmaktadır. Tozda kirlilik meydana getiren diğer bir etken öğütme atmosferidir. Bundan dolayı tozlar, argon (Ar) ya da helyum (He) gibi asal gaz ile dolu kaplarda öğütülür. Tozların öğütme kaplarına konulması ve boşaltılması atmosfer kontrollü glove-box'ta sağlanır [53].

Bu çalışmada mekanokimyasal yöntemle kobalt floroborat ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2$) üretimi amaçlanmıştır. Kobalt florür (CoF_2) ve elementel bor (B) argon atmosferinde, bilyeli değirmende farklı parametreler denenerek reaksiyona sokulmuştur. Mekanokimyasal yöntemle gerçekleşen mekanokimyasal tepkime Eş. 3.1 de verilmiştir.



Kullanılan kimyasal malzemelerin özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Reaktif malzemeler ve özellikleri

Reaktant	Temin Edilen Firma	Safılık (%)
Kobalt(II) florür (CoF_2)	Sigma-Aldrich	%99,99
Elementel Bor (B)	Merck	%99,9

Farklı mol oranlarında reaksiyona girecek olan kobalt florür (CoF_2) ve elementel borun (B) muhafazası, tartımları ve reaktöre dolum işlemleri glove-box cihazında argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan glove-box, LAB Star marka olup Resim 3.2’de gösterilmiştir.



Resim 3.2. Glove-box cihazı

Belirlenen miktarlarda tartımları alınan reaktantlar, 8000-D Mixer Mill marka Speks tipi değirmende reaksiyona sokulmak üzere çelik reaktör kaplara alınmıştır. Bilyeli değirmende kullanılacak çelik bilyeler bilye/toz ağırlık oranı 12:1 şekilde reaktör içersine konulmuştur. Homojen bir karıştırma sağlamak amacıyla üç farklı ebatta (büyük, orta, küçük olmak üzere) bilyeler kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan speks tipi değirmen ve reaktörlerin resimleri Şekil 3.3’te gösterilmiştir.



Resim 3.3. Speks cihazı ve paslanmaz çelik reaktörler

Kobalt florür ve elementel borun, farklı stokiyometrik oranlarda mekanokimyasal reaksiyona sokularak optimum mol oranı belirlenmiştir. Daha sonra optimum mol oranında bilyalı değirmende süre optimizasyonu yapılmıştır. Üretilen kobalt floroboratin karakterizasyon çalışmalarında, Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrum ve BF_4^- seçici elektrot kullanılmıştır.

Kobalt floroborat üretiminde stokiyometrik oranı belirleme aşaması:

Mekanokimyasal yöntemle kobalt floroborat üretiminde gerçekleşen reaksiyon Eşitlik 3.1' de gösterildiği gibidir. Bu reaksiyona göre B/CoF₂ mol oranı 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 1; 1,1 ve süre 2000 dakika olacak şekilde elementel bor ve kobalt florür reaksiyona sokularak kobalt floroborat üretilmiştir. Ürün, FT-IR, cihazı ile karakterize edilmiştir.

Kobalt floroborat üretiminde süre optimizasyonu:

Kullanılacak olan B/CoF₂ oranı belirlendikten sonra hazırlanan bor ve kobalt florür karışımı 1000, 1500, 2000, 2500 ve 3000 dakika boyunca bilyeli değirmende öğütülerek süre optimizasyonu yapılmıştır.

3.1.2. Yaş üretim metodu ile kobalt floroborat sentezi (kobalt oksit ve floroborik asit ile kobalt floroborat sentezi)

Yapılan çalışmada kobalt floroborat sentezi, yaş yöntem üretim metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Kobalt oksit ve floroborik asit reaktant olarak kullanılan bu çalışmada, yaş sentez yöntemi uygulanarak kobalt floroborat elde edilmesi amaçlanmıştır. Floroborik asitin cam malzemeler üzerinde korozif etki göstermesinden dolayı çalışmalarda cam reaktör

yerine teflon reaktörler kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerine yerleştirilen teflon reaktörler ile farklı koşullardaki deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

Reaktant olarak kobalt oksit ve floroborik asit kullanılan deneylerde, miktarı belirlenen floroborik asit manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde bulunan teflon reaktör içerisine alınmıştır. İstenilen sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlandıktan sonra sıcaklık sabitlendiği an ortama kobalt oksit eklenerek reaksiyon süresi başlatılmıştır. Deney süresi sonunda, sistem kapatılarak soğumaya bırakılmıştır. Deneyler, farklı stokiyometrik oranlarda, farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde devam etmiştir.

Karakterizasyon çalışmaları sonunda optimum mol oranı, optimum sıcaklık ve optimum süre belirlenmiştir.

Yaş yöntem ile kobalt floroborat sentezinde stokiyometrik oran belirlenmesi:

Yaş yöntem ile kobalt floroborat sentezinde gerçekleşen reaksiyon Eş 3.2' deki gibidir. Bu reaksiyona göre $\text{HBF}_4 / \text{Co}_3\text{O}_4$ mol oranı 6:1, 12:1, 24:1 olacak şekilde 50°C 'de floroborik asit ve kobalt oksit reaksiyona sokulmuştur. 120 dakika boyunca süren reaksiyonda elde edilen numuneler; süzgeç kağıdında süzülüp kurutulduktan sonra madde miktarları kaydedilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot ve FT-IR cihazı kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yaş yöntem ile kobalt floroborat sentezinde sıcaklık optimizasyonunun yapılması:

Optimum mol oranı belirlendikten sonra farklı sıcaklıklarda (40°C, 50°C, 70°C, 90°C) deneyler gerçekleştirilerek, kobalt floroborat sentezi için optimum sentez sıcaklığı belirlenmiştir.

Yaş yöntem ile kobalt floroborat sentezinde süre optimizasyonunun yapılması:

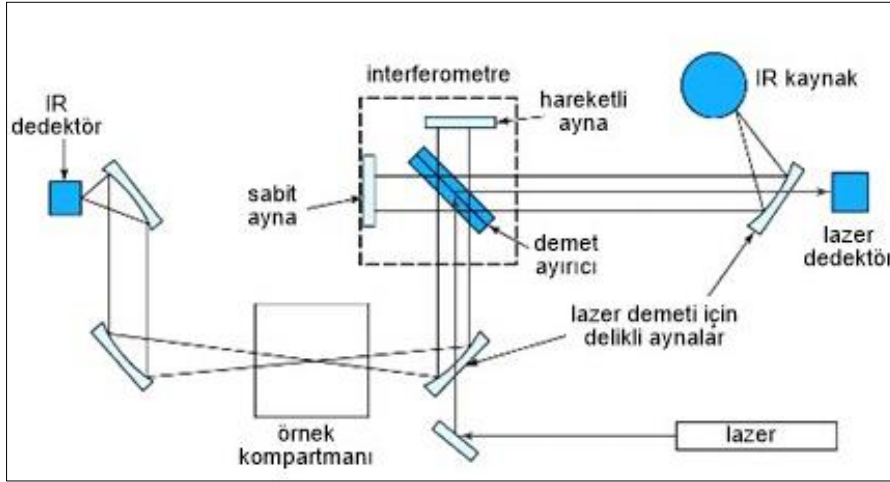
Kobalt ve floroborik asit reaktantları reaksiyona sokularak 15, 30, 45, 60, 75, 90. dakikalarda çözeltiden numuneler alınarak, floroborat iyon seçici elektrodu ile BF_4^- konsantrasyonları okunmuştur. Konsantrasyonun sabit kaldığı sürede reaksiyonun tamamlandığı görülmüştür.

3.2. Karakteristik Analiz Yöntemleri

3.2.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrumu

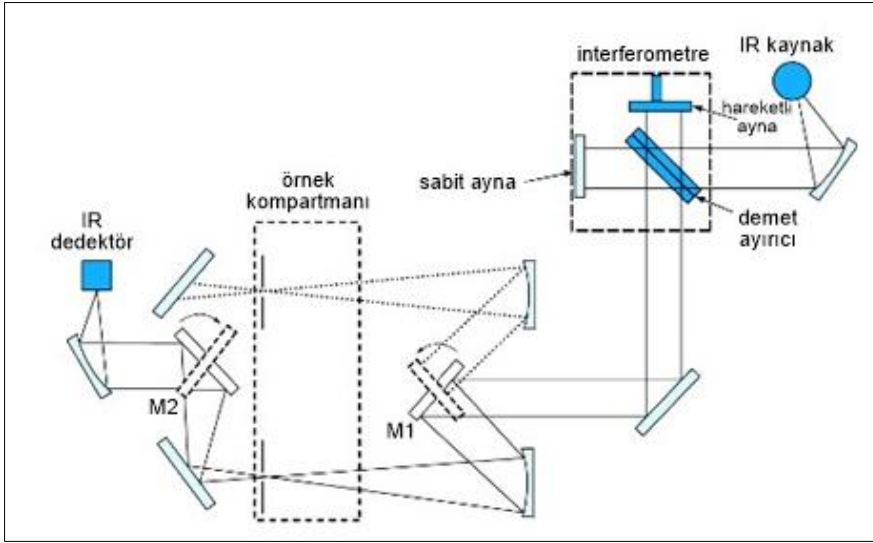
FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) katı, sıvı veya gaz numunelerden, kızılötesi (infrared) spektrumu elde edilen bir analiz yöntemidir. Bu yöntemle ile, organik veya inorganik katı, sıvı ve gaz numunelerin, IR aktif molekül özellikleri kullanılarak nitel ve nicel analizlerini hızlı bir şekilde yapılmasına olanak sağlar [55].

Tek ve çift ışın yollu FT-IR spektrometre vardır.



Şekil 3.2. Tek ışın yollu FT-IR spektrometrenin şematik gösterimi [56]

Tek-ışın yollu FT-IR spektrometrede interferometre hatlarının birinde IR kaynağından gelen ışın demeti, ışın bölücüden geçtikten sonra sabit aynaya gider ve oradan geri dönüp yeniden ışın bölücüye ve numuneye gelir ve sonunda IR transduserine ulaşır. Ötedeki hatta ise, ışın demeti ışın bölücüden hareketli aynaya, sonra tekrardan ışın bölücüye, oradan numuneye ve en son transdusere gider. İki ışın demeti ışın bölücüde tekrar karşılaşıncı, aralarındaki faz farkı uygun ise girişime uğrar. Sinyalin ayna hareket miktarına karşı grafik bir interferogramdır. İntergerogram, demette mevcut frekanslar hakkında bilgi verir. Dalga sayısına karşı şiddetin grafiği olan spektrum, interferogramın FT dönüşümüdür. Spektrum ayna hareket miktarına karşı sinyal verilerinden bir bilgisayar ile hesaplanarak numunenin spektrumu elde edilir. Son olarak, her bir dalga sayısı için numune sinyal şiddetinin referans sinyal şiddetine oranından absorbans bulunur [56].



Şekil 3.3. Çift ışınlı spektrometrenin şematik gösterimi [56]

Çift ışınlı spektrometre de interferometreden çıkan ışın demeti M_1 aynasına gelir. Bu ayna iki ayrı konumun birinde ışın demetini referans hücreye gönderirken; diğerini de numune hücresine yönlendirir. M_2 aynası ile senkronize çalışan M_1 referans ve numune ışın demetlerini dönüşümlü olarak transdüsere gönderir [56].

Deneyler sonucunda, FT-IR analizleri Jasco FT-IR-480+ cihazı ile FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizi için sentezlenen numunelerden uygun oranlarda alınıp, KBr ile karıştırılarak film tabakalar hazırlanmıştır.



Resim 3.4. Pellet hazırlarken kullanılan ekipmanlar (presleme cihazı, pres kalıbı)

Ölçümler, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yapılmıştır. FT-IR grafiklerinden üretilen numunelerin bağ yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Karakteristik çalışmalarında kullanılan FT-IR cihazı Resim 3.5'te gösterilmiştir.



Resim 3.5. FT-IR spektrometre

3.2.2. Floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrot

Birden fazla iyon bulunduğu ortamda sadece tek bir iyonla cevap veren ve geçmesine izin veren katı veya sıvı fazdan oluşan elektrokimyasal membranlar, iyon seçici elektrot olarak tanımlanır.

Membran terkihi ve çeşitli iyonları geçirme hızı, membran fazının özelliklerini ortaya koyar. Bir iç referans elektrot ve membran ile temas halinde olan bileşimi sabit dolgu çözeltisinden bu iyon seçici elektrotlar meydana gelir. Membranın seçici davrandığı iyonları bulunduran bir çözelti içerisinde bir iyon seçici batırıldığında, iyonların yüksek derişimli çözeltiden düşük derişimli çözeltiye geçmek için membrana doğru hareketi sonucu, sıvı temas potansiyeli yahut difüzyon potansiyeli olarak bilinen bir potansiyel ortaya çıkar ki bu da membranın her iki cenahında bir elektriksel katman meydana gelir [57].

BF_4^- iyon seçici elektrot sıvı membran elektrotlar grubunda yer almakta ve konsantrasyon aralığı; $1,0-7.10^{-6}\text{ M}$ ve 86,800-0,61 ppm dir.

Sıvı membran elektrotlar:

Deney çözeltisi ile standart çözelti arasına yerleştirilen membran ara yüzeyinde sulu fazdaki serbest iyon ile organik fazdaki tuzun uç kısmında iyon değişimi gerçekleşir. Sıvı membran elektrolit çözeltisine batırıldığında, çözelti ile iyon değiştirici arasından iyon değişimi meydana geldiğinden membranın tüm yüzeyi ilgili iyon ile kaplanmış olur [58].

Sıvı membran elektrotları; Ca^{2+} , K^+ , I^- , Br^- , Cl^- , BF_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , SCN^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- ve NO_3^- iyonlarının saptanması için kullanılmaktadır [59].

İyon seçici elektrotların avantajları, dezavantajları ve kullanım alanları:

Elektrotlarla yapılan ölçümlerin diğer analitik yöntemler ile karşılaştırıldığında birçok avantajı vardır. Titrasyon, standart ekleme gibi metotlar aracılığıyla serbest iyon veya toplan konsantrasyon analizlerinde de kullanılır. Ölçümler hızlı bir şekilde yapılabilmektedir. Ölçüm sırasında numuneye zarar gelmez. Küçük miktarlarda ve tek bir numune üzerinden birçok kez analiz yapılması gereken biyolojik ve kimyasal uygulamalarda kullanılabilir. Numune renginden ve bulanıklığından etkilenmezler. Kullanılabilirliği kolay olması sebebiyle elektrotlar, otomatik olarak yapılan ölçümlerin temelini teşkil etmelerinin yanı sıra birçok analitik metoda göre daha ucuza mal olmaktadır.

Ancak, her zaman yüksek doğrulara sahip olamayan elektrotlar sabit bir Nernst eğimi göstermek eğilimindedir. Sıcaklığa bağlı olan bu değer, laboratuvar ortamında bir günde iki milivolt kadar bir değişime maruz kaldığı görülebilir. Numune ve standartların hazırlanması; dikkat edilmesi gereken önemli bir husustur [57].

Anyon ve katyona karşı duyarlı elektrotlar, başta analitik kimya olmak üzere bilimin birçok alanında kullanılmaktadır. İyon seçici elektrotların birkaç kullanım alanları aşağıda verilmiştir:

Kimya endüstrisinde; iyon seçici elektrotlar, endüstri laboratuvarlarında, temel kimyasal bileşiklerin analizinde kullanılmaktadır.

Su teknolojisinde; iyon seçici elektrotlar, yeraltı sularını, yüzey sularını ve endüstride kullanılan suları kontrol etmek ve analizini yapmak için sürekli olarak kullanılır. İçme sularındaki su sertliği, klor, flor ve magnezyum konsantrasyonlarını belirlemede kullanılır. Doğal kaynak sularındaki sülfat ve sülfür analizinde kullanılır.

Tarımda; toprak ve bitki numuneleri alınarak yapılan analizlerle bu materyallerin besleyici değerleri ölçülerek buna göre gübre ihtiyaçları saptanır.

Tıp alanında; kan ve idrar örneklerinde bakılan enzimatik analizler ile sodyum, kalsiyum, flor, iyot, potasyum, nitrat ve klorun tayin edilmesinde kullanılır.

Gıda endüstrisinde; kullanılan yiyeceklerdeki nitrat fazlası olan miktarların zehirlenmelere yol açması nedeniyle, nitrat miktarının analizini yapmak amacı ile kullanılan elektrotların, nitrat seçici özelliklerinin yanı sıra, bu materyallerin besin değerleri için de klor, flor ve kalsiyum analizlerinde kolaylık sağlayıcı bir unsur olarak rol alır.

Metalurji ve malzeme endüstrisinde; bakır, klor, flor ve siyanür analizleri iyon seçici elektrot ile yapılır.

İlaç ve kozmetik ürünler endüstrisinde; saç bakım ürünlerinde, pH'nın analizinde, kozmetik alanlarındaki ürünlerinde, ilaç ve kozmetik endüstrisinde; şampuanların pH'nın tayininde, kozmetik sahasında, Ar-Ge çalışmalarında, bazı iyonların tespitinde iyon seçici elektrotlar kullanılır. Söz konusu elektrotlar, organik bileşiklerin yapısındaki elementlerin, fonksiyonel grupların, biyokimyasal materyallerin, tabii ürünlerin, eczacılıkta farmakolojik bileşiklerin analizlerinde de kullanılır [60].

Günümüz şartlarında ciddi atık imha problemleri ve tehlike arz eden özelliği nedeni ile yüksek derecede toksik siyanür kullanımı uygun görülmediğinden, kaplama endüstrisinde özellikle elektro kaplama banyolarında siyanür yerine tetrafloroborat kullanılmaktadır.

Tetrafloroboratların, bellack florür damıtılmasında florür iyonlarına ayrıştığı yapılan araştırmalarda görülmüştür. Düşük konsantrasyonlarda tetrafloroborat iyonlarını belirleyebilen bir iyon seçici elektrot tekniği, daha az preparasyon gerektirdiğinden, damıtma basamağını ortadan kaldırır ve su kirliliği kontrol alanında kullanım bulabilir.

Tetrafloroborat elektrot yeteneği yukarda belirtilen özelliklerinin yanı sıra, alınacak numune hacminin küçüklüğü kullanım avantajı ve daha az miktarda kimyasal reaktif gerektiren zamanı bize kazandıracaktır [61].

BF_4^- iyon seçici elektrot, tetrafloroboratlara karşı duyarlıdır. Düşük konsantrasyonlarda BF_4^- iyonu ve BF_4^- seçici elektrot kullanarak belirlenebilir [62].

Mettler Toledo S220 iyon metre ve DX287 BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak, analiz sonucunda floroborat konsantrasyonu tespit edilmiştir. İyon metrede okunan değeri, çözeltideki BF_4^- konsantrasyonu olup, elde edilen verilerin sonucunda karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Mettler Toledo S220 iyon metre, iyon seçici elektrot ve referans elektroda ait deneysel düzenek, Resim 3.6' da görüldüğü gibi aşağıda sunulmuştur.



Resim 3.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan iyon metre, BF_4^- iyon seçici elektrot ve referans elektrot

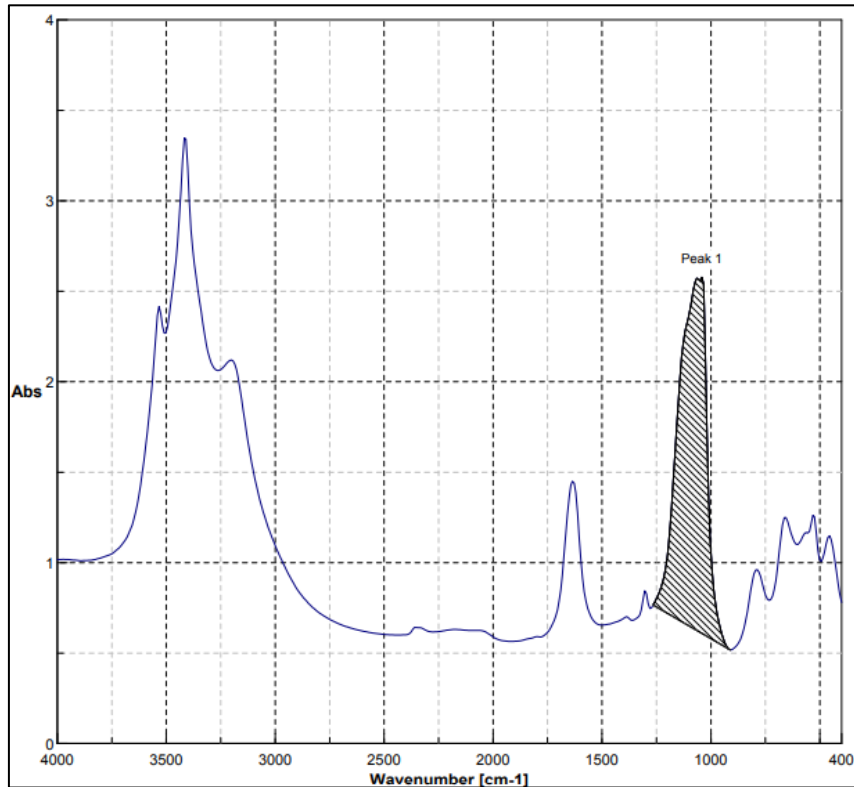
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Mekanokimyasal Yöntem

4.1.1. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR) sonuçlarının incelenmesi

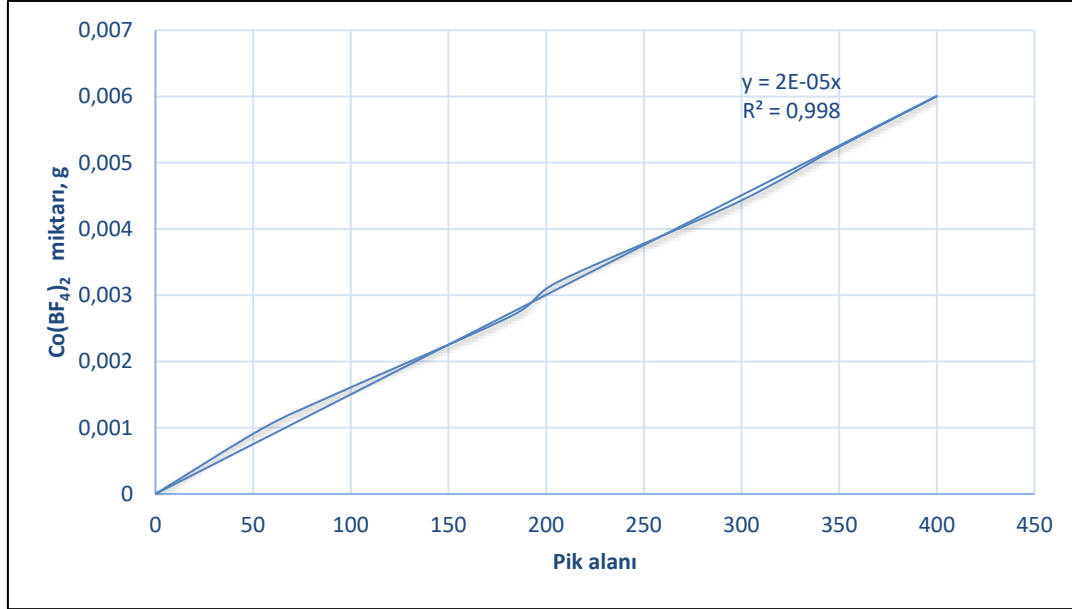
B-F bağının karakteristik FT-IR absorpsiyon bandının literatürden $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir [63]. Sigma-Aldrich marka kobalt floroborattan 0,001; 0,0015; 0,0027; 0,0032; 0,0044; 0,0052 g kullanılarak $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ absorpsiyon bandında çıkan pik alanı için kalibrasyon değerleri bulunmuştur.

Toplamda 0,5 g olacak şekilde 0,004 g $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ ve 0,496 g KBr kullanılarak hazırlanan pelletin FT-IR spektrumunda, $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikin alanı 294,287 bulunmuştur. Bu pelletin FT-IR spektrumu Şekil 4.1’ deki gibidir.



Şekil 4.1. Sigma-Aldrich marka 0,004 g ticari $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ ’nin FT-IR spektrumunda seçilen pik alanı

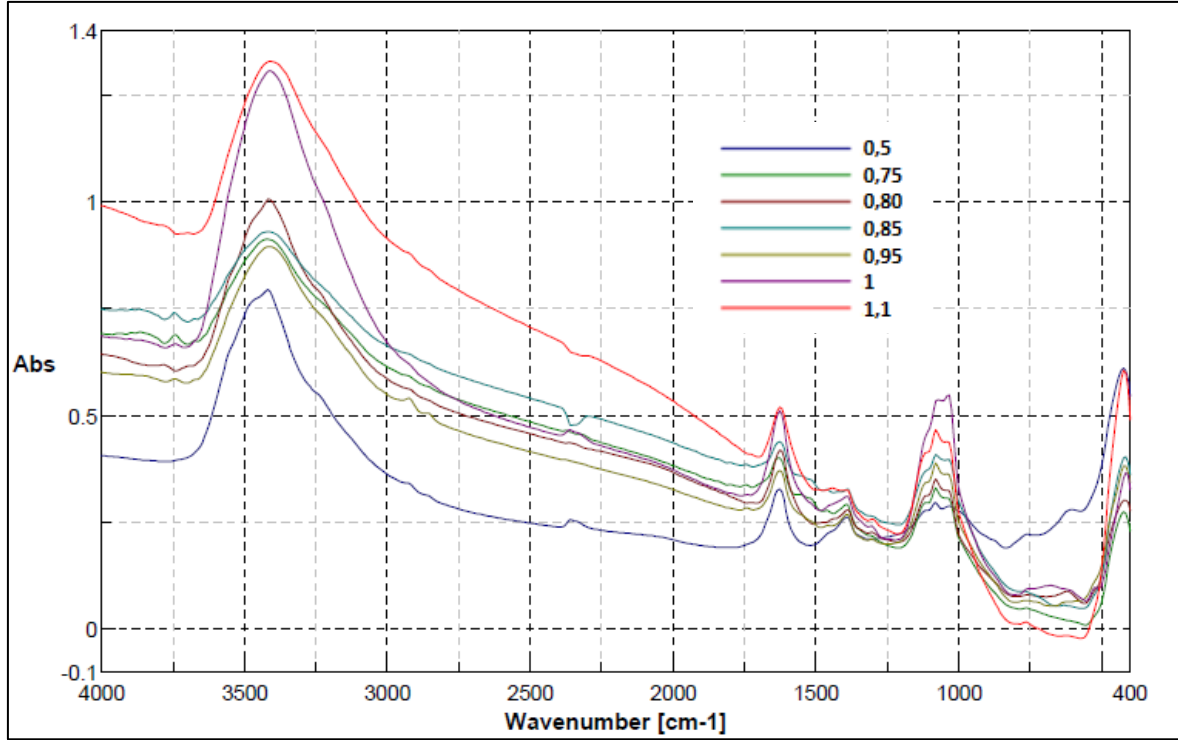
Hazırlanan diğer pelletlerin FT-IR spektrumları Ek-1’de verilmiştir. Her bir ölçüm üçer kez tekrarlanarak, pik alanlarının doğruluğu desteklenmiştir. Kullanılan ticari kobalt floroborat miktarlarına karşılık elde edilen pik alanları grafiğe geçirilerek Şekil 4.2'deki kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.



Şekil 4.2. Kobalt floroborat için kalibrasyon grafiği

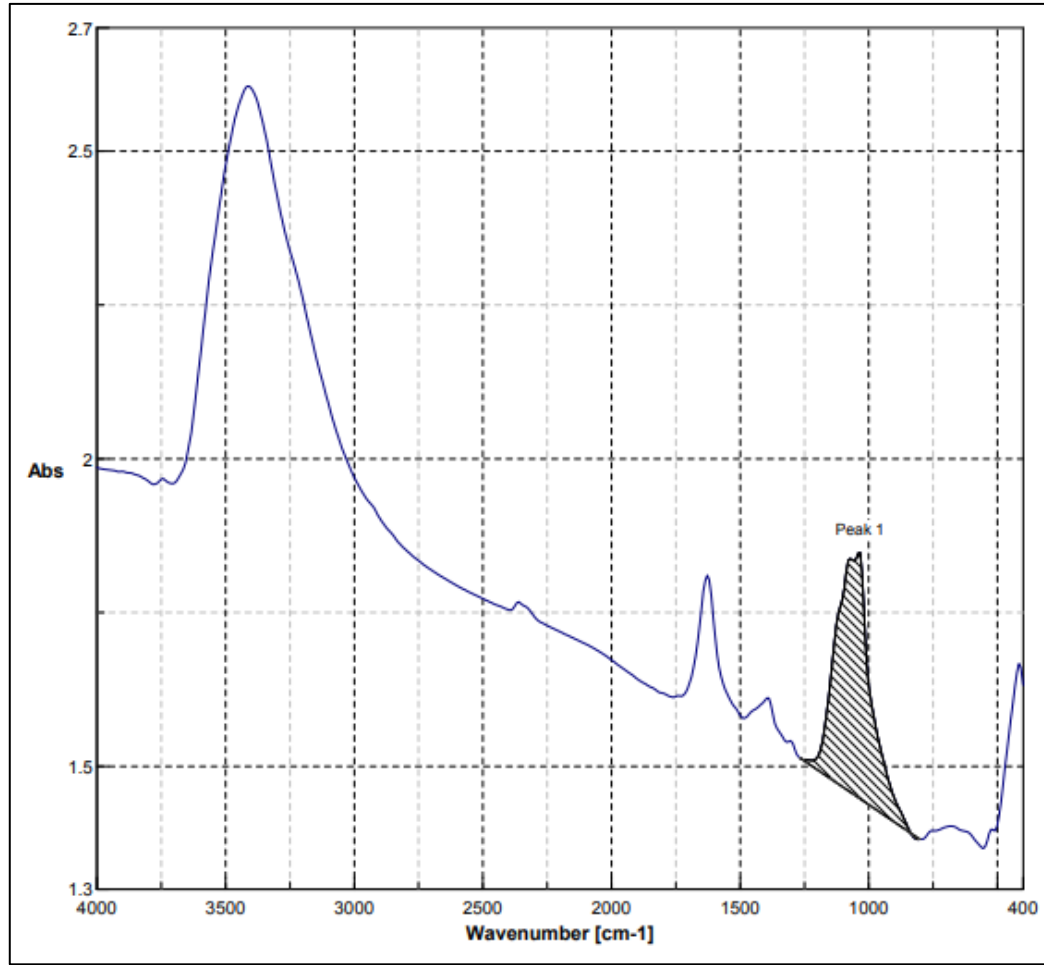
Mol oranı etkisi:

Co(BF₄)₂ sentezine yönelik olarak reaktantların (B/CoF₂) stokiyometrik oranını belirleyebilmek için öncelikle mol oranı 0,50 ; 0,75 ; 0,80 ; 0,85 ; 0,95 ; 1 ; 1,1 olan numuneler hazırlanılarak, bilyalı değirmende 2000 dakika öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işleminin sonunda numunelerin FT-IR analizi yapılarak pik şiddetleri incelenmiştir. Bu numunelerin FT-IR spektrumları Ek-2’de verilmiştir. Pik şiddetlerini karşılaştırmak amacıyla farklı mol oranlarında hazırlanmış numunelerin toplu haldeki FT-IR spektrumları Şekil 4.3 'deki gibidir.



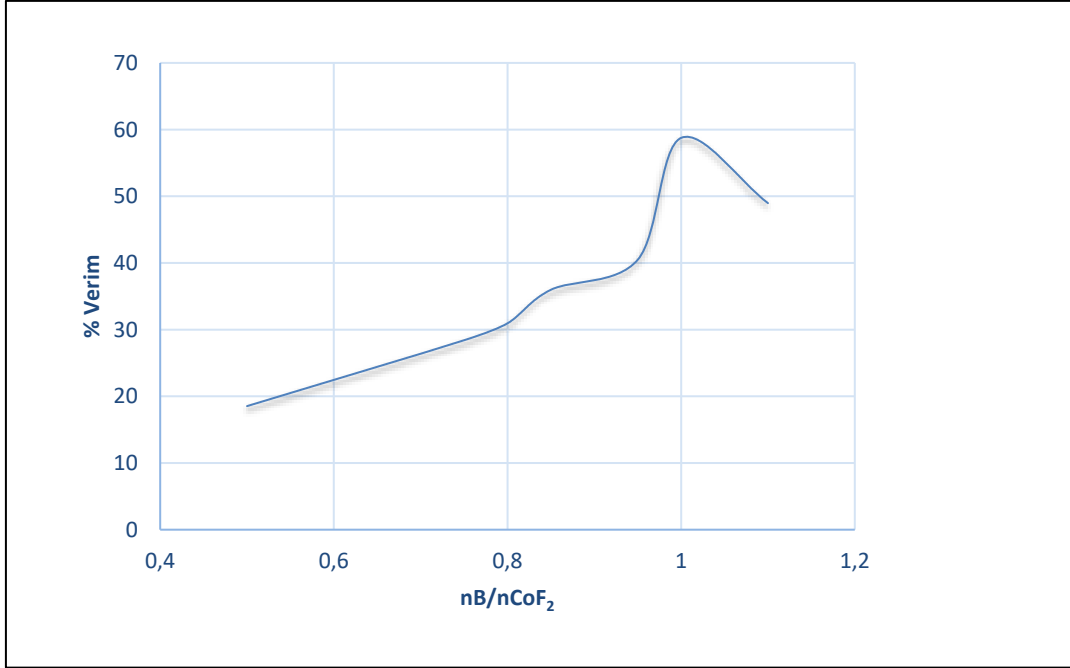
Şekil 4.3. Farklı B/CoF₂ mol oranlarına sahip numunelerin FT-IR spektrumları

En şiddetli pike n_B/n_{CoF_2} değeri 1:1 olan numunede gözlenmiştir. Bu numunenin pik alanı 63,4027 olarak bulunmuştur. n_B/n_{CoF_2} değeri 1 olan Co(BF₄)₂ FT-IR spektrumu Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. n_B/n_{CoF_2} değeri 1 olan $Co(BF_4)_2$ 'nin FT-IR spektrumu

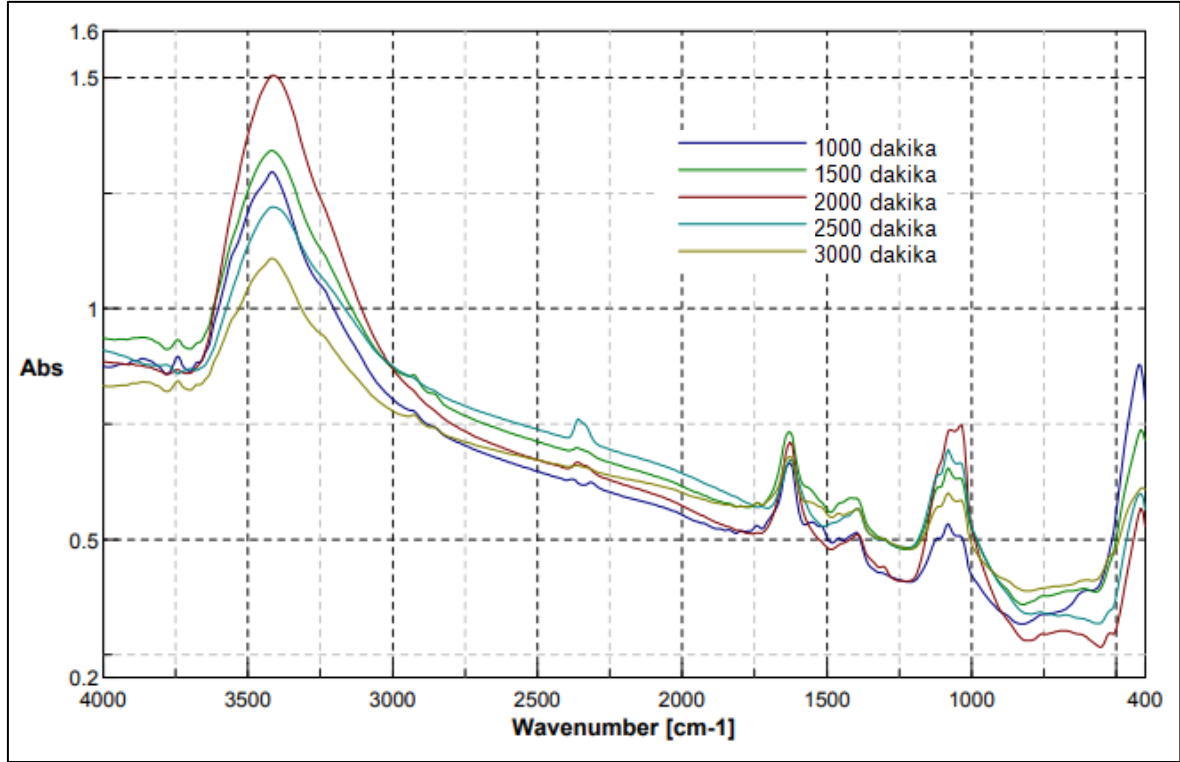
Kalibrasyon grafiği kullanılarak farklı mol oranları için hesaplanan verim miktarlarına göre; optimum mol oranının 1 olduğu saptanmıştır. Bu sebeple süre optimizasyonu çalışmasına mol oranının (n_B/n_{CoF_2}) 1 olduğu numune kullanılarak devam edilmiştir. Mol oranı-verim grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir. B/ CoF_2 stokiyometrik oranı 1 olan numune için verim %58,8 bulunmuştur. Verim hesabı Ek-4'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Verimin mol oranı ($nB/nCoF_2$) ile değişimi

Bilyalı değirmende kalma süresi

Kullanılacak olan B/CoF₂ oranı 1 olarak belirlendikten sonra hazırlanan bor ve kobalt florür karışımı 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 dakika boyunca bilyalı değirmende öğütülerek süre optimizasyonu yapılmıştır. Bu numunelere ait FT-IR spektrumları Ek-3'te mevcuttur. Yapılan çalışmanın sonucunda elde edilen FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.6'da verilmiştir.



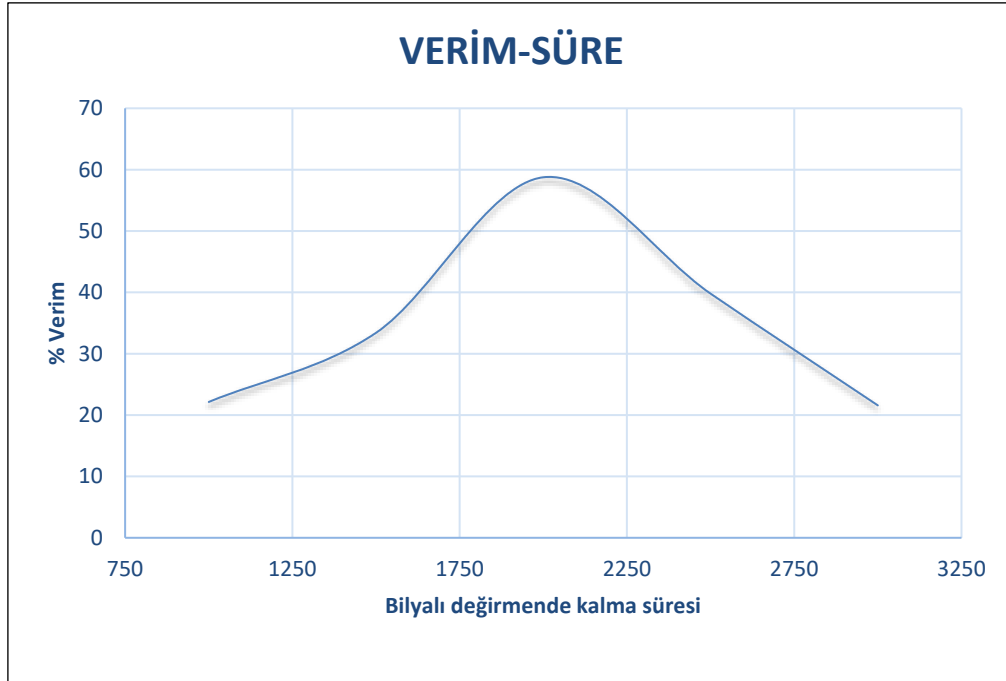
Şekil 4.6. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen FT-IR spektrumları

n_B/n_{CoF_2} değeri 1 olan farklı öğütme sürelerinde sentezlenen numunelerin FT-IR piklerine ait alanları Çizelge 4.1’de mevcuttur.

Çizelge 4.1. n_B/n_{CoF_2} değeri 1 olan numunenin farklı öğütme sürelerine karşılık gelen pik alanı değerleri

Öğütme süresi	1000 dk	1500 dk	2000 dk	2500 dk	3000 dk
Pik alanı	23,884	35,4025	62,4606	42,9211	22,3278

Süre optimizasyonu çalışması sonucu en şiddetli pike öğütme süresi 2000 dakika olduğu zaman gözlenmiştir. 20000 dakikaya kadar pik alanlarında artış gözlenirken daha sonra düşüş gözlemlenmiştir. Kalibrasyon grafiği kullanılarak farklı öğütme süreleri için hesaplanan verim miktarlarına göre de optimum sürenin 2000 dakika olduğu saptanmıştır. Şekil 4.7’te verimin öğütme süresi ile değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.7. Verimin öğütme süresi ile değişimi

B/CoF₂ stokiyometrik oranı 1; öğütme süre 20000 dakika olan numune için verim %58,8 bulunmuştur.

4.1.2. BF₄⁻ iyon seçici elektrot sonuçlarının incelenmesi

Bilyalı değirmende gerçekleştirilen mekanokimyasal reaksiyon sonucu üretilen maddelerden bir miktar alınıp saf suya eklenerek, BF₄⁻ iyon seçici elektrot ile ölçümler yapılmıştır. Co(BF₄)₂'nin sudaki çözünürlük farkından yararlanılarak sudaki BF₄⁻ iyonunun konsantrasyonu iyon seçici elektrot yardımıyla belirlenmiştir.

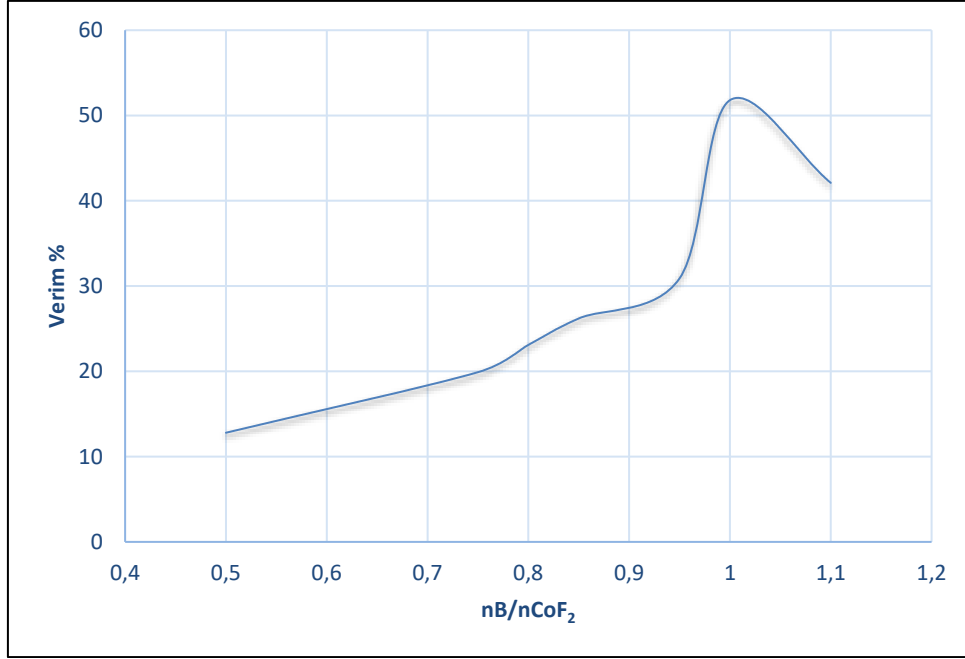
Mol oranı-verim

Reaksiyon sonucu elde edilen numunelerden 0,5 g numune 50 ml suya eklenmiştir. Çizelge 4.2'de farklı n_B/n_{CoF₂} değerlerine sahip 2000 dakika öğütme yapılarak elde edilmiş numunelerin iyon metrede okunan BF₄⁻ derişim-verim değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı n_B/n_{CoF_2} mol oranlarında iyon metrede okunan BF_4^- derişim-verim değerleri

n_B/n_{CoF_2}	İyon metrede okunan değer (ppm)	% Verim
0,5	796	12,8
0,75	1131	19,9
0,80	1171	23,1
0,85	1381	26,2
0,95	1574	30,9
1	2316	51,8
1,1	1882	42,1

Şekil 4.8’de verilen mol oranı-verim grafiğı incelendiğinde mol oranı arttıkça verimin arttığı; en yüksek verimin n_B/n_{CoF_2} oranının 1 olduğu değerde elde edildiğı; 1 değerinden sonra verimin azaldığı görölmektedir.



Şekil 4.8. Verimin mol oranı ile değişimi

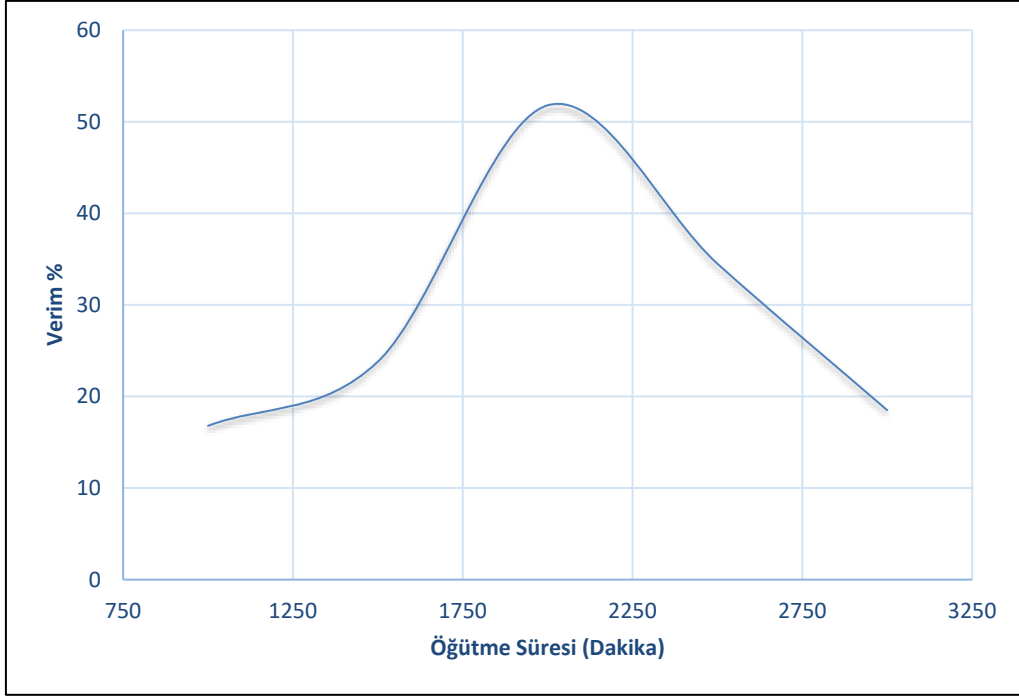
Öğütme süresi-verim:

n_B/n_{CoF_2} değeri 1 sabit tutularak farklı öğütme sürelerinde mekanokimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen numunelerden 0,5 g numune 50 ml suya eklenmiştir. İyon metrede okunan BF_4^- derişimleri-verim değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı sürelerdeki okunan BF_4^- derişim-verim değerleri

Mol oranı 1 olan numunenin öğütme süreleri (dakika)	İyon metrede okunan değer (ppm)	% Verim
1000	751	16,8
1500	1064	23,8
2000	2316	51,8
2500	1542	34,5
3000	827	18,5

Şekil 4.9' te verilen öğütme süresi-verim grafiği incelendiğinde; 2000 dakikaya kadar öğütme süresi arttıkça verimin arttığı, 2000 dakikadan sonra verimin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.9. Verimin öğütme süresi ile değişimi

Elde edilen verilerin FT-IR ile yapılan karakterizasyon sonuçları ile örtüştüğü görülmektedir.

4.2. Yaş Yöntem ile Kobalt Floroborat Sentezi

Yaş sentez üretim yöntemine göre, kobalt oksit (%99 saflıkta Sigma-Aldrich marka Co_3O_4) ve floroborik asit (%50 saflıkta ACROS Organics marka HBF_4) reaktant olarak Eşitlik 3.2' ye göre reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen ürünler FT-IR ve BF_4^- iyon seçici elektrot yardımı ile analiz edilerek, en yüksek kobalt floroborat miktarını veren parametreler belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar Çizelge 4.4 'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Kobalt floroborat sentezinde kullanılan reaksiyon şartları

Deney Grubu	nHBF ₄ /nCo ₃ O ₄	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre(dakika)
1	6:1	50	300	120
2	12:1	30, 50, 70, 90, 100	300	120
3	24:1	50	300	120

Yapılan deneysel çalışmalarda reaksiyon ilerleyişini tespit etmek için BF₄⁻ iyon değişimi ölçümü yapılmıştır. Reaksiyonun gerçekleştiği ortamdan 15 dakikada bir numune alınarak, Mettler Toledo S220 iyon metre ile BF₄⁻ analizleri yapılmıştır. Deney sonunda elde edilen ürünler soğutucuda soğutulup, süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kristalize maddeler tartılmış; Eş. 3.2’de verilen reaksiyon denklemine göre, oluşabilecek maksimum kobalt floroborat miktarı ile üretilen kobalt floroborat miktarı karşılaştırılarak verim hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Üretilen kobalt floroborat miktarı, g}}{\text{Maximum üretililecek kobalt floroborat miktarı, g}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

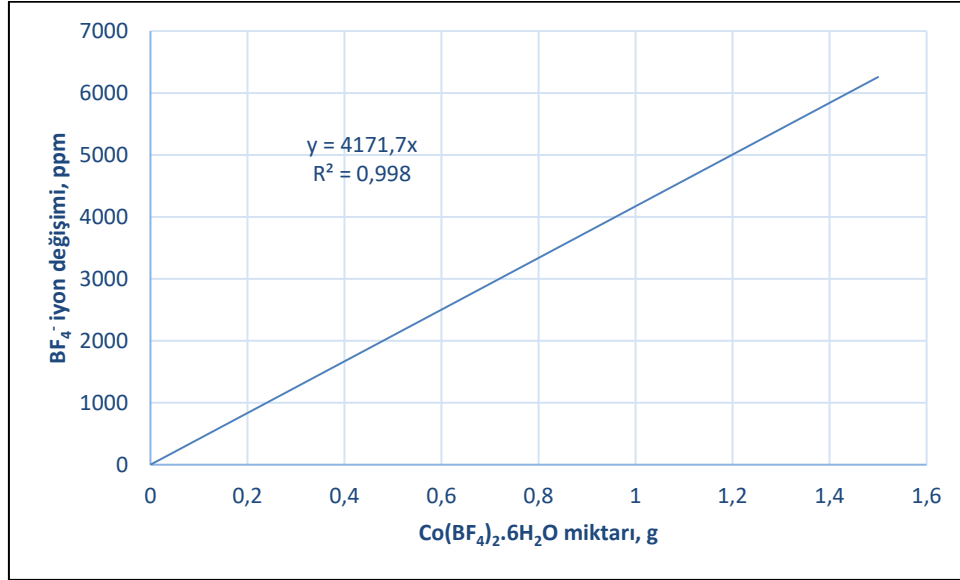
BF₄⁻ iyon seçici elektrotun kalibrasyonu ve Kobalt floroborat ile oluşturulan kalibrasyon grafiği

Kalibrasyon için Sigma-Aldrich marka sodyum tetrafloroborat (NaBF₄) kullanılmıştır. NaBF₄’ ten 1000 ppm’lik stok çözeltisi hazırlanarak bu çözeltiden 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm lik çözeltiler hazırlanmış ve BF₄⁻ iyon seçici elektrodun kalibrasyonu yapılmıştır. Stok çözeltisi hazırlamak için yapılan hesaplamalar Ek-5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5. İyon metrede okunan BF₄⁻ değerleri

Co(BF ₄) ₂ .6H ₂ O miktarı, g	0,1	0,2	0,5	0,75	1	1,25	1,5
BF ₄ ⁻ iyon metresinde okunan değer, ppm	572	1002	2130	3120	4256	5112	6244

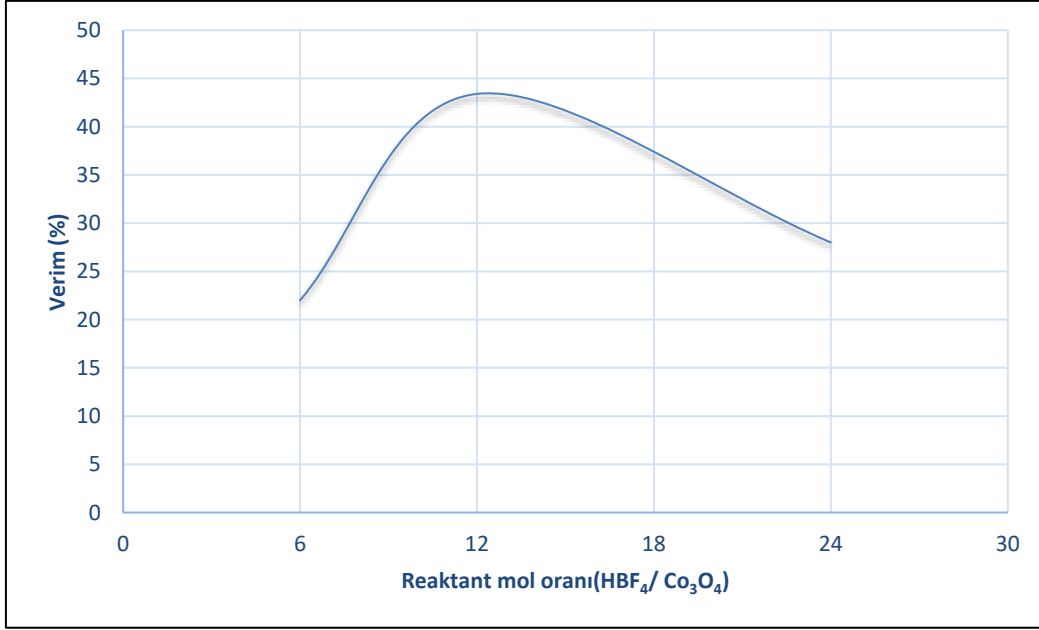
Sigma-Aldrich marka kobalt(II) tetrafluoroborate ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)’dan belli miktarlarda alınarak çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler BF_4^- iyon seçici elektrot ile ölçümler yapılarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafiği Şekil 4.10’te verilmiştir.



Şekil 4.10. Kobalt tetrafluoroboratın iyon seçici elektrot ölçümü ile oluşturulan kalibrasyon grafiği

Mol oranının verime etkisi

Reaksiyon denklemindeki stokiyometrik katsayılara göre; $n\text{HBF}_4 / n\text{Co}_3\text{O}_4$ değeri 6:1, 12:1, 24:1 olacak şekilde deneyler yapılarak optimum mol oranı belirlenmiştir. Yapılan deneylerde sıcaklık 50°C ve karıştırma hızı 300 rpm olarak sabit tutulmuştur. Deneyler sonunda elde edilen ürünler soğutucuda soğutulup, süzme işlemi gerçekleştirildikten sonra oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Farklı mol oranlarında elde edilen ürünlerin verimleri Eş. 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu verilerden Şekil 4.11’deki mol oranı-verim grafiği elde edilmiştir.

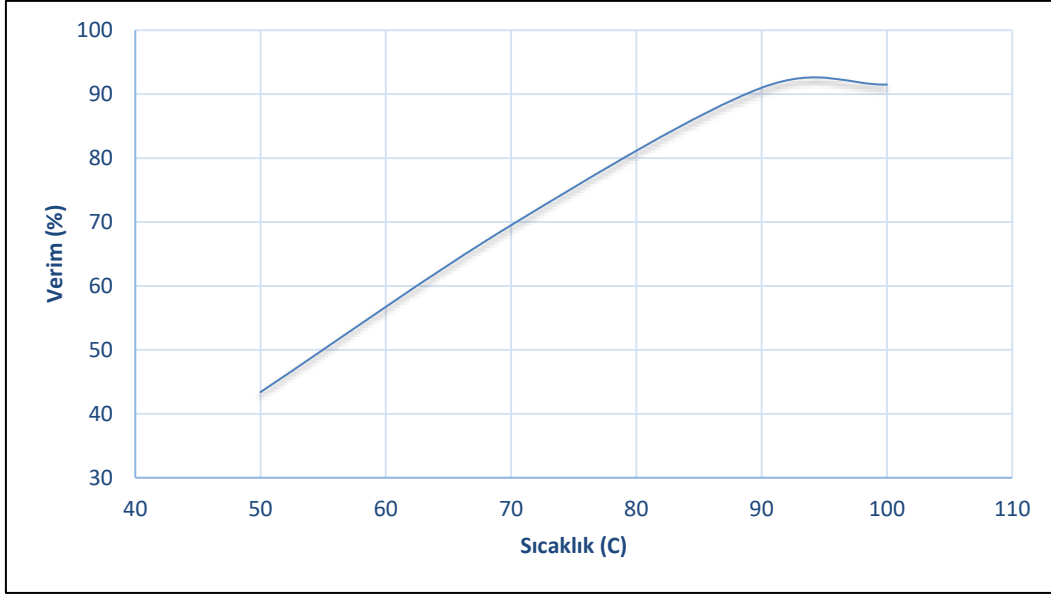


Şekil 4.11. Reaktant mol oranının ($n\text{HBF}_4/n\text{Co}_3\text{O}_4$) verim üzerine etkisi (50°C sabit sıcaklıkta)

Grafikte görüldüğü üzere, en yüksek verim 12:1 reaktant mol oranında elde edilmiş ve %43,4 verim ile kobalt floroborat sentezlenmiştir.

Sıcaklığın verime etkisi:

Optimum mol oranı belirlendikten sonra ($\text{HBF}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ mol oranı 12:1) 5 farklı sıcaklıklarda (25°C , 50°C , 70°C , 90°C , 110°C) ve 300 rpm sabit karıştırma hızında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Her bir reaksiyon sonucunda oluşan madde miktarlarında verime geçilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki elde edilen verim değerleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Sıcaklığın verime etkisi

Grafik de görüldüğü üzere verimin 90°C kadar arttığı, 90°C sonraki sıcaklıklarda ise verimin değişmediği görülmüştür. Bundan dolayı optimum sıcaklık, 90°C olarak belirlenmiştir. Üretilen kobalt floroboratın görseli Resim 4.1’de verilmiştir.

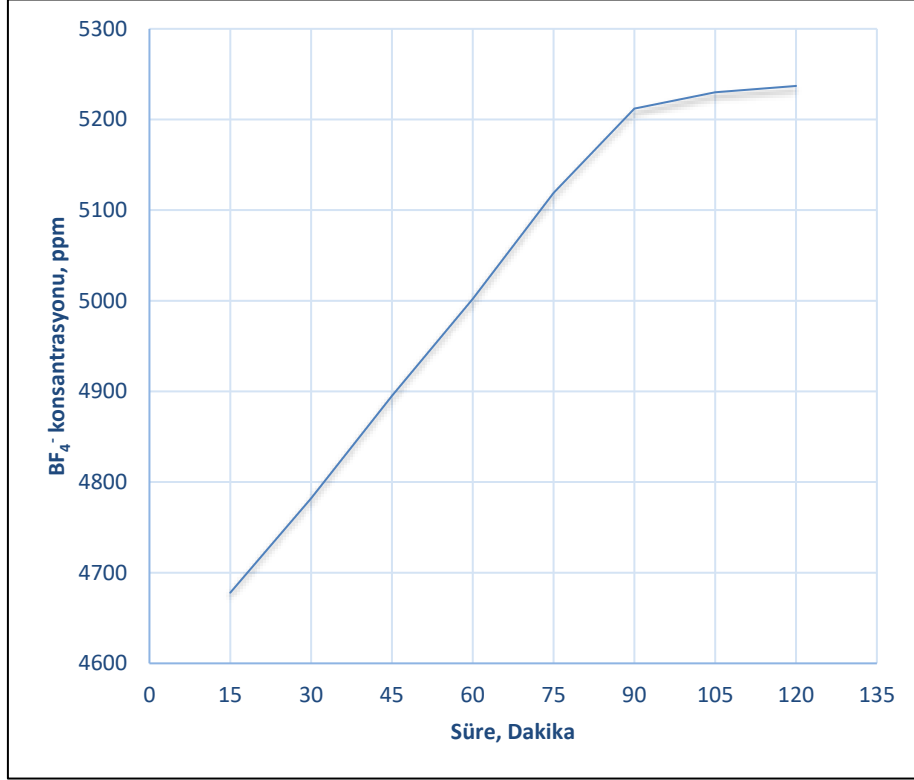


Resim 4.1. Üretilen kobalt floroborat

Sürenin verime etkisi:

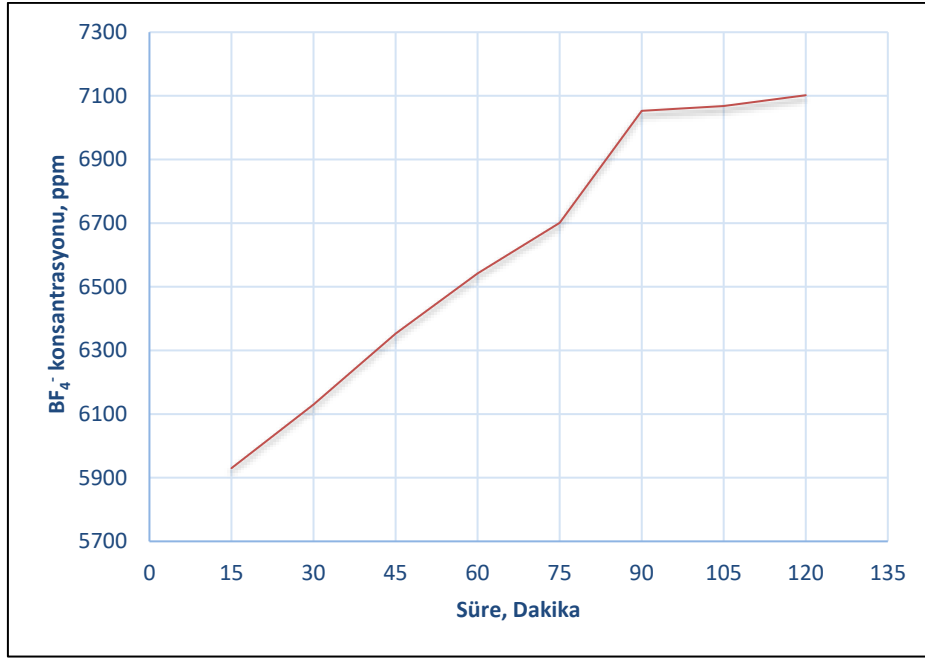
$n\text{HBF}_4/n\text{Co}_3\text{O}_4$ ’ün 12:1 ve 30°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında reaksiyonun başlangıcından itibaren belli aralıklar ile (15 dakika arayla) karışımdan 1 g numune alınmış ve 100 ml suda çözündürülmüştür. BF_4^- iyon seçici elektrot yardımıyla iyon metrede her 15 dakikada bir BF_4^- konsantrasyonu değeri kaydedilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 90. dakikadan

sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır. BF_4^- konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.13’ te verilmiştir.



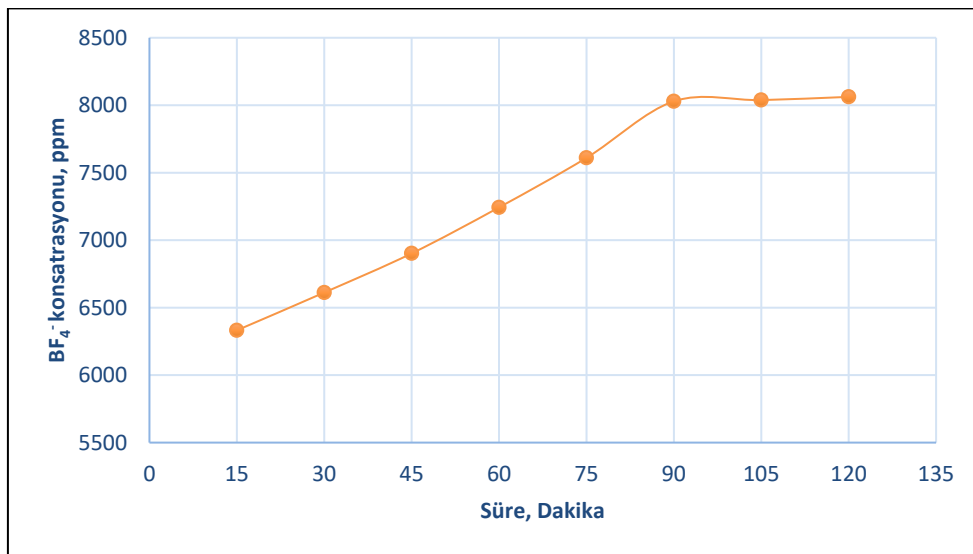
Şekil 4.13. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (30°C sabit şartlarda)

$\text{nHBF}_4/\text{nCo}_3\text{O}_4$ ’ün 12:1 ve 50°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında reaksiyonun başlangıcından itibaren belli aralıklar ile (15 dakika arayla) karışımdan 1 g numune alınmış ve 100 ml suda çözündürülmüştür. BF_4^- iyon seçici elektrot yardımıyla iyon metrede her 15 dakikada bir BF_4^- konsantrasyonu değeri kaydedilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 90. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır. BF_4^- konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.14’ te verilmiştir.



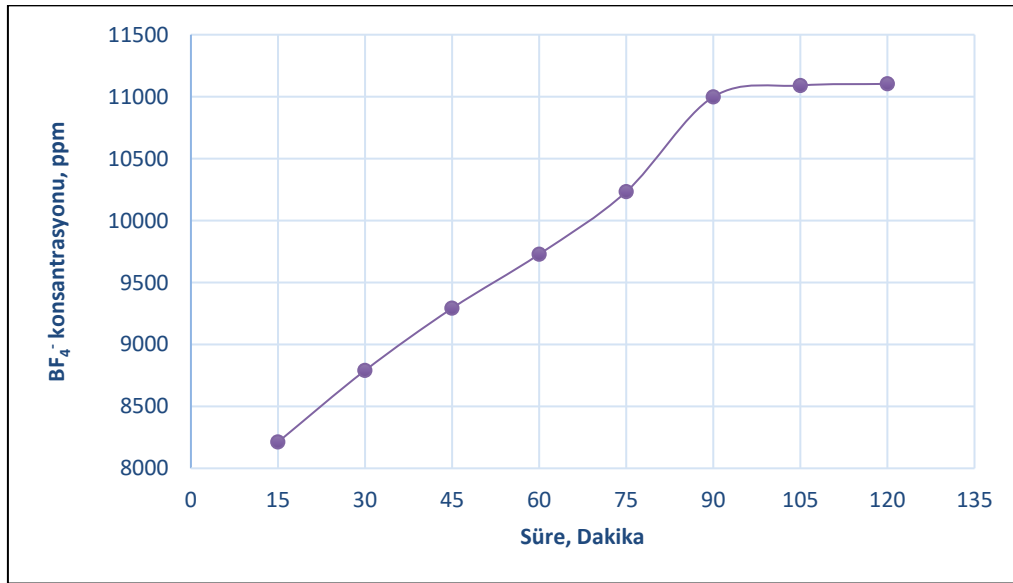
Şekil 4.14. Süreye bağlı BF₄⁻ konsantrasyonu değişimi (50°C sabit şartlarda)

nHBF₄/nCO₃O₄'ün 12:1 ve 70°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında reaksiyonun başlangıcından itibaren belli aralıklar ile (15 dakika arayla) karışımdan 1 g numune alınmış ve 100 ml suda çözündürülmüştür. BF₄⁻ iyon seçici elektrot yardımıyla iyon metrede her 15 dakikada bir BF₄⁻ konsantrasyonu değeri kaydedilmiştir. BF₄⁻ konsantrasyonu 90. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır. BF₄⁻ konsantrasyonun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15. Süreye bağlı BF₄⁻ konsantrasyonu değişimi (70°C sabit şartlarda)

$n\text{HBF}_4/n\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün 12:1 ve 90°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında reaksiyonun başlangıcından itibaren belli aralıklar ile (15 dakika arayla) karışımdan 1 g numune alınmış ve 100 ml suda çözündürülmüştür. BF_4^- iyon seçici elektrot yardımıyla iyon metrede her 15 dakikada bir BF_4^- konsantrasyonu değeri kaydedilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 90. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır. BF_4^- konsantrasyonun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (90°C sabit şartlarda)

Karıştırma hızının verime etkisi:

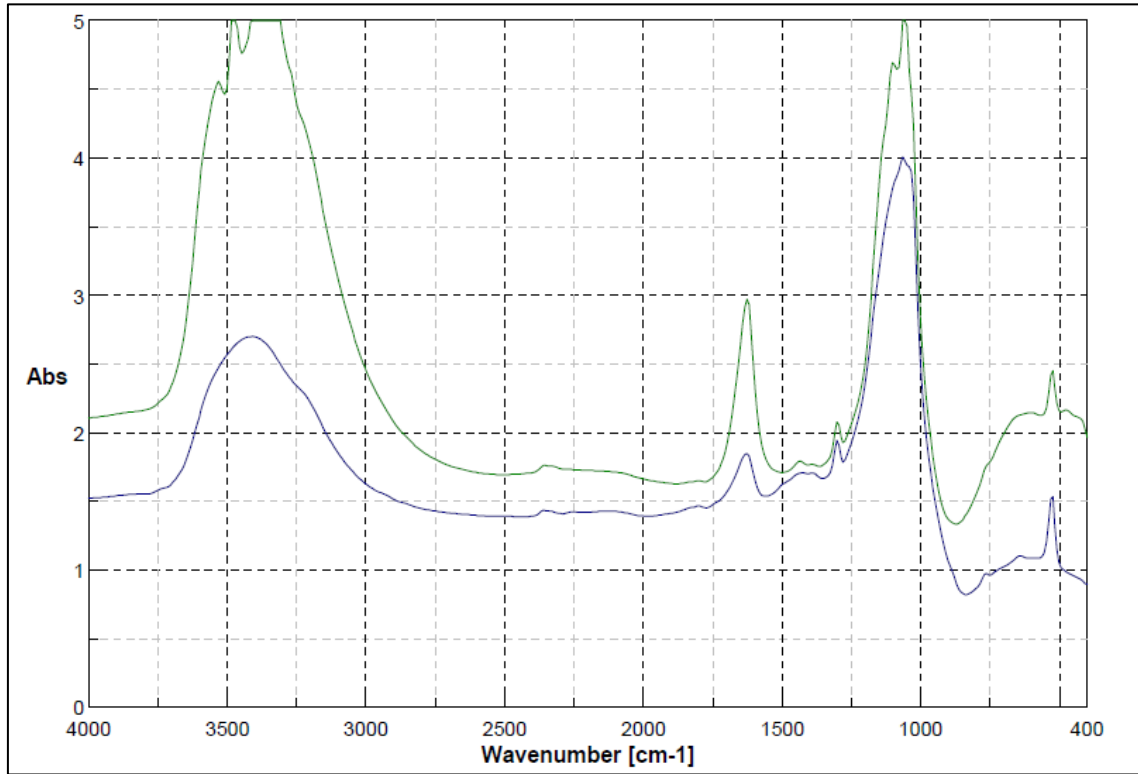
Optimum koşullarda ($n\text{HBF}_4/n\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün 12:1; 90°C ; 120 dakika) yapılan deneylerde manyetik karıştırıcının hızını 300, 450, 550 rpm olarak değiştirilerek, her bir karıştırma hızı için ayrı ayrı deneyler yapılmıştır. Deneyler sonunda elde edilen madde miktarlarında değişiklik olmamıştır. Verimin %91 olarak sabit kaldığı görülmüştür.

Saflık yüzdesi:

Optimum şartlarda üretilen kobalt floroborattan ($n\text{HBF}_4/n\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün 12:1; 90°C ; 90 dakika) 0,80 g alınmak suretiyle 100 ml su içerisinde çözündürülüp çözelti hazırlanmıştır. İyon metrede BF_4^- konsantrasyon değeri 3235 ppm olarak okunmuştur. Ticari Sigma-Aldrich marka $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ için oluşturulan kalibrasyon grafiğinden % saflığa geçilmiştir. %97 saflıkta kobalt floroborat üretimi gerçekleştirildiği görülmüştür.

4.2.1. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR) sonuçlarının değerlendirilmesi

Yaş yöntemle üretilen numuneler FT-IR cihazında analiz edilmiştir. Optimum koşullarda üretilen kobalt floroborat ($n\text{HBF}_4/n\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün 12:1; 90°C; 90 dakika) ile Sigma-Aldrich marka ticari kobalt floroborat için aynı miktarlarda numuneler alınmış ve FT-IR çekimleri yapılmıştır. FT-IR sonuçları Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Ticari kobalt floroboratın ve 90°C'de üretilen kobalt floroboratın FT-IR spekturumlarının karşılaştırılması

B-F bağının karakteristik FT-IR absorpsiyon bandının literatürden 1000-1100 cm^{-1} aralığında olduğu bilinmekte olup, aynı miktarda alınan ticari kobalt floroborat ile optimum koşullarda üretilen kobalt floroboratın B-F bağı karşılaştırıldığında piklerin birebir örtüştüğü Şekil 4.17'de görülmektedir.

4.3. Limit Oksijen İndeksi (LOI) Tayini Sonuçlarının İncelenmesi

Çalışmaların son aşamasında reaksiyon sonucu üretilen kobalt floroborat kristallerinin kritik oksijen indeksi (LOI) hesaplanmıştır. LOI tayini için farklı derişimlerde, kobalt floroborat

çözeltileri (%30, %50'lik) hazırlamış ve içerisine 9x2 cm ebatlarında hazırlanan kumaşlar konulmuştur. Bu kumaşlar, çözelti içerisinde yaklaşık bir gün bekletilmiş ve daha sonra çıkartılıp kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra kumaşlar, ASTM D 286 standartına göre fazla güçlü olmayan sabit alev, kumaşın uç kısmından sürekli bir hareket ettirilmek suretiyle, 30 saniye kadar aleve maruz bırakılmış ve her 5 saniyede bir alev uzaklaştırılarak kumaşın kendiliğinden yanmaya devam edip etmeyeceği gözlenmiştir. LOI testinde kullanılan kumaşın özellikleri Çizelge 4.6'da belirtilmiştir. LOI tayininde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir:

Çizelge 4.6. LOI tayininde kullanılan kumaşın özellikleri

Lif cinsi	%100 pamuk ring ipliği
Dokuma Biçimi	2x2
Alan yoğunluğu	35 g/m ²
İp sıklığı	Atkı yönünde 15 adet/cm, çözgü yönünde 23 adet/cm



Resim 4.2. LOI tayini için kullanılan kumaş örnekleri

Çizelge 4.7. LOI test sonuçları

Numune Adı	LOI Değeri
Katkısız kumaş	16
%30'luk Çözelti	34
%50'lik Çözelti	36

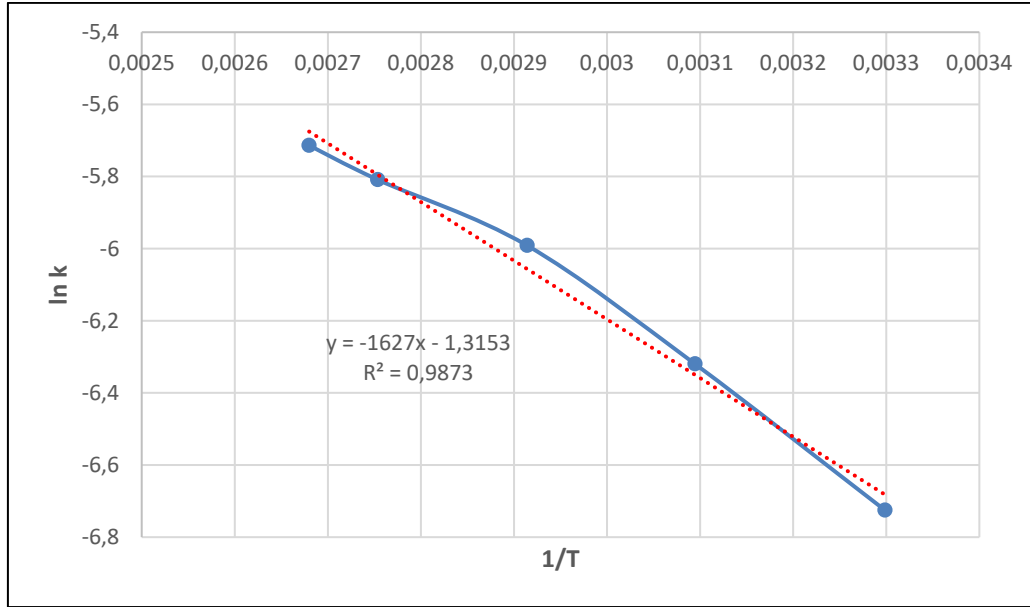
LOI değeri, bir maddenin havada yanmaya devam etmesi için ihtiyaç duyduğu % oksijen miktarı olarak tanımlayabiliriz. LOI değerinin yüksek olması standart atmosfer koşulları altında malzemenin daha zor yanma karakteristiğine sahip olduğunu gösterir.

Çizelge 4.7'de görüldüğü üzere; katkısız kumaşın LOI değeri 16 iken, %30'luk kobalt floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın LOI değeri 34, %50'lik kobalt floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın LOI değeri ise 36 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlar neticesinde kobalt floroboratın iyi bir alev geciktirici özelliği sahip olduğunu göstermiştir.

4.4. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

Kinetik enerji hesabında farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmaların reaksiyon derecesini belirlemek için her bir sıcaklık için $\ln (C_A/C_{A0})$ 'a karşı t grafiği çizildi ve birinci dereceden bir reaksiyon olduğu görüldü. Çizilen $\ln (C_A/C_{A0})$ 'a karşı t grafikleri Ek-6'da verilmiştir. Grafiklerin eğimlerinden k değerleri bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi (E_a), diğer parametreler sabit tutularak beş farklı sıcaklıkta deney yapılarak belirlendi. $\ln k$ 'ya karşı sıcaklığın tersini ($1/T$) grafiği alınarak doğrusal bir çizgi elde edildi. Bu doğrunun eğiminden $-E_a/R$ elde edildi ve aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri bulundu. Kobalt floroboratın ($\ln k$) 'ya karşı ($1/T$) grafikleri Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. Kobalt floroborat için elde edilen $\ln k$ ' ya karşı $1/T$ grafiği

$$-E_a/R = -1627$$

$$E_a = 13,24 \text{ kJ/mol}$$

Yapılan kinetik çalışması sonucunda $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiği kullanılarak kobalt floroboratın aktivasyon enerjileri, 13,24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar elde edilen kobalt floroboratın ekonomik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklığa ihtiyaç yoktur. Teknolojik uygulanabilirliği, fizibilitesi yüksek ve verimlidir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, floroboratlardan biri olan kobalt floroboratın, mekanokimyasal ve yaş yöntem olmak üzere iki farklı yöntem uygulanarak sentezi gerçekleştirilmiştir. Mekanokimyasal (kuru) yöntemde kobalt floroborat sentezi için, kobalt florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılmıştır. Bu sentez yönteminde incelen parametreler; reaktantların mol oranı ve bilyalı değirmeden kalma süresidir. Reaktantların mol oranlarının belirlenmesinde, farklı oranlardaki (0,50; 0,75; 0,80; 0,85; 0,95; 1; 1,1) reaktantlar, 2000 dk sürede bilyalı değirmende mekanokimyasal reaksiyona tabi tutulmuştur. Optimum mol oranı (nB/nCoF₂) 1:1 olarak bulunmuştur. Reaktant mol oranı optimum değere ulaşıncaya kadar elde edilen kobalt floroborat veriminde artış gözlenmiştir. Optimum mol oranı elde edildikten sonra verimde düşüş olmuştur. Bu durumun nedeni, aşırı reaktant oranının artmasının ortamda seyreltme meydana getirmesinden kaynaklanmaktadır.

Optimum mol oranının belirlenmesi aşamasından sonra farklı sürelerde (1000, 1500, 2000, 2500, 3000 dk) bilyalı değirmende deneylere devam edilmiş, süre optimizasyonu yapılmıştır. Optimum süre 2000 dakika olarak bulunmuştur. Speks tipi bilyeli değirmende yapılan deneyler sonucunda elde edilen numunelerin karakterizasyonu FT-IR ve BF₄⁻ iyon seçici elektrot ile gerçekleştirilmiştir. FT-IR ile yapılan karakterizasyon çalışmalarında; kalibrasyon grafiği oluşturulmuş, deneysel sonuçlar kalibrasyon grafiğine göre yorumlanmış, % verim bulunmuştur. BF₄⁻ iyon seçici elektrotla yapılan çalışmalarda elde edilen veriler FT-IR ile yapılan karakterizasyon sonuçları ile örtüştüğü görülmüştür. Optimum şartlarda %58,8 verimle kobalt floroborat sentezlenmiştir.

Yaş yöntemde ise; reaktant olarak kobalt oksit ve floroborik asit kullanılmıştır. Çalışılan parametreler reaktant mol oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklıktır. Optimum koşullar belirlenirken üretilen madde miktarı belirleyici olmuştur. Sabit sıcaklıkta farklı reaktant mol oranlarında (6:1, 12:1, 24:1) deneylere başlanmış ve optimum mol oranı 12:1 olarak bulunmuştur. Bulunan optimum mol oranı ile farklı sıcaklıklarda (50°C, 70°C, 90°C, 100°C) deneylere devam edilmiş ve optimum sıcaklık 90°C olarak bulunmuştur. Süre optimizasyonunda belirli aralıklarla çözüldüden numuneler alınmış ve suda çözülerek BF₄⁻ derişimi belirlenmiştir. Derişimin sabitlendiği optimum süre 90 dakika olarak alınmıştır.

Deneyler sonucunda %97 saflıkta, %91 verim ile kobalt floroborat sentezlenmiştir. FT-IR analizleri yapılmış ve yapılan çalışmaları destekler sonuçlar elde edilmiştir.

Kinetik enerji hesabında $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı t (zaman) grafikleri her bir sıcaklık için çizilmiştir. Grafiklerin eğimlerinden her bir sıcaklık için $\ln k$ değerleri elde edilmiş ve elde edilen $\ln k$ değerleri her bir sıcaklık için $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiğin eğiminden $-E_a/R$ elde edilmiş ve E_a değerleri bulunmuştur. Kobalt floroboratın aktivasyon enerjisi 13,24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Yapılan çalışmanın en son aşamasında kobalt floroborat katkılı kumaşlara LOI testi uygulanarak kobalt floroboratın alev geciktirici özelliği incelenmiştir. Yapılan testler için kumaşlara farklı % derişimlerde (%30, %50'lik) kobalt floroborat çözeltisi hazırlanarak, kumaşlara emdirilmiş ve kurutulmuştur. Katkısız kumaşın LOI değeri 16 bulunurken; %30 ve %50 kobalt floroborat içeren çözeltiler emdirilip kurutulan kumaşların LOI değerleri sırasıyla 34 ve 36 olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlar neticesinde kobalt floroborat çok iyi alev geciktirme özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Yünlü, K. (2016). *Bor ve Bileşikleri Sentez Yöntemleri, Yapı Özellikleri ve Uygulama Alanları*. Ankara: 1-741.
2. İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü. URL:<https://www.boren.gov.tr/Sayfa/tarihce/21>, Son Erişim Tarihi: 26.04.2020.
3. İnternet: Royal Society of Chemistry. URL:<http://www.webcitation.org/query/?Chemistry>. URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http://www.rsc.org/periodictable/element/5/boron&date=2019-01-01>, Son Erişim Tarihi: 01.01.2019.
4. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı “Bor Sektör Raporu”, 5/2017, 1-37.
5. Poslu, K., Aslan, İ. H. (1995). *Dünya Bor Mineralleri ve Bileşikleri Üretiminde Türkiye'nin Yeri*, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye, 33-42.
6. Ediz, N., Özdağ, H. (2001). Bor Mineralleri ve Ekonomisi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, (2), 133-151.
7. Devlet Planlama Teşkilatı. (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, *DPT Raporu*, Ankara, 16-21.
8. Tressaud, A. (2010). *Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and properties of nanostructured solids*. France: 212.
9. Korkmaz, A. ve Şendemirci, H. S. (2007). Farklı Asit Reaksiyondaki Topraklarda Yetiştirilen Ayçiçeği Bitkisinde Bor Noksanlığına Kireçlemenin Etkisi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22(2), 179-192.
10. Moral, Ç. (2010). *Kolemanitten Kalsiyum Fosfat Çimentosu Eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 19.
11. Durgun, Z. G. (2010). *Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10-25.
12. Aydın, Y. D. (2015). *Çinko Floroborat Sentezi ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
13. Koçak H. Ş. (2010). *Kütahya Emet Borik Asit İşletmesi Bor Atıklarının Alçı Levha Üretiminde Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-6.
14. Çınk, M. (2001). *Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği*, Türkiye: Ankara Ticaret Odası, 57-169.
15. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası. (2003). *Bor Raporu*, Ankara: TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 8-10.

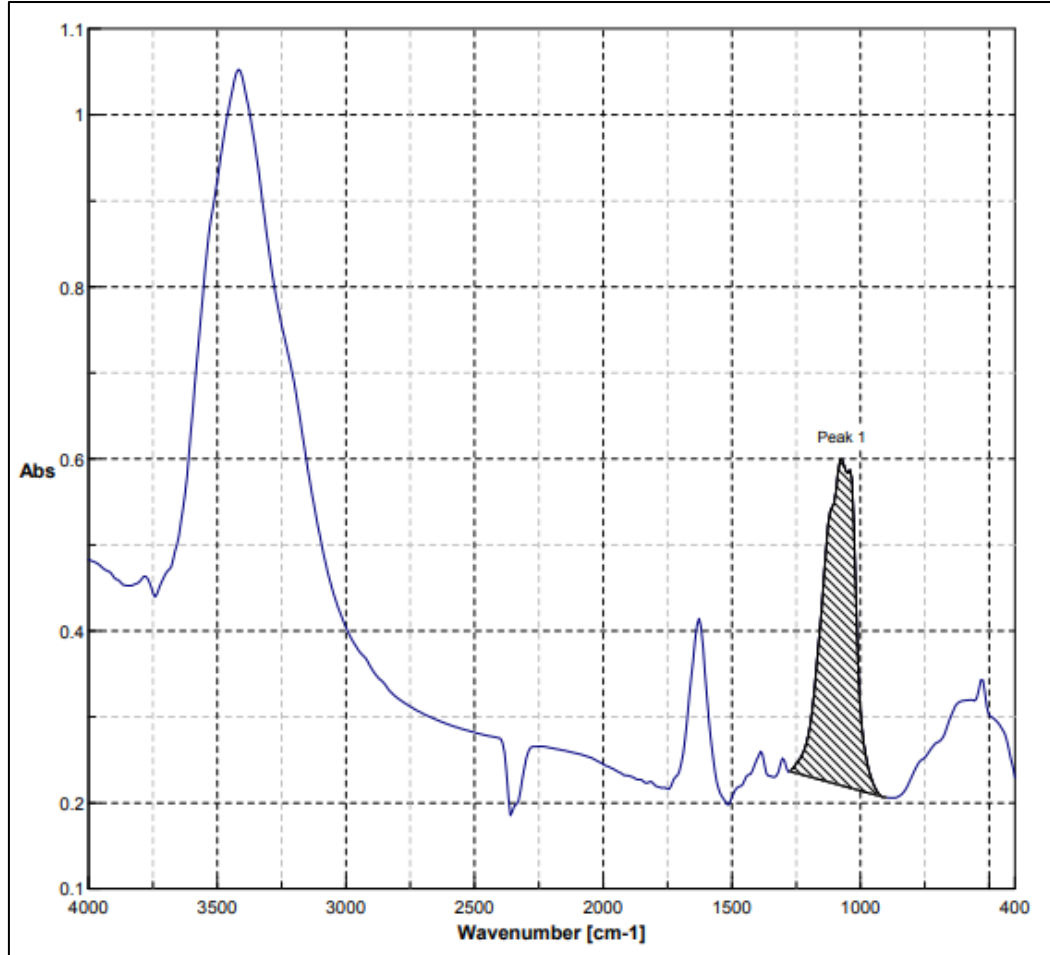
16. Posl , K.,  ebi, H. (2001). Özel Bor Kimyasalları ve Bor Dünyasındaki Geli meler. *Madencilik B lteni*, 62, 25-26.
17. Sezer, A. O., Brand, J. I. (2001). Chemical vapor deposition of boron carbide. *Materials Science and Engineering: B*, 79(3), 191-202.
18. Oliver, S., Kuperman, A. and Ozin, G.A. (1999). A new model for the formation of aluminophosphates. *Angewandte Chemie*, 110(1), 48-64.
19. Telli,  . G. F. (2008). *Bor U   r nleri ve  retim Yöntemleri*, Yüksek Lisans Tezi Dokuz Eyl l Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,  zmir.
20. Othmer, K. (2000). *Fluorine Compounds, Inorganic, Fluoroboric Acid And Fluoroborates Encyclopedia Of Chemical Technology*. Copyright John Wiley & Sons, Inc. All Rights Reserved, 1-13.
21. Quist, A., Bates, J. and Boyd, G. (1971). Raman Spectra of Molten NaBF₄. *The Journal of Chemical Physics*, 54(11), 4896.
22. Bonadeo, H. and Silberman, E. (1969.) Infrared studies on BF₄ in alkali halide solid solution. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 32, 214-221.
23. Kamlet, J. (1960). *Process for the manufacture or cryolite*. Patent US2925325.
24. O'Connor, D. E., and Wyness, G. R. (1974). *Process for synthesizing specific complete mixed polyol esters*. Patent US3808245.
25. Dale, J. and Daasvatne, K. (1976). Selective preparation of cation-complexing cyclic oligoethers from ethylene oxide by a template effect. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (8), 295-296.
26. Kasem, M. A. and Richard, H. R. (1972). *Function of boron-containing additives. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 11(2), 114 133.
27. Lynto, H. and Clark, M. J. R. (1969). Crystal Structures of Potassium, Ammonium, Rubidium, and Cesium Tetrafluoroborates. *Canadian Journal of Chemistry*, 47(14), 2579-2586.
28. Thomas, J. S. and James, A. G. (1957). *Manufacture of Ammonium Fluoroborate*. Patent US2799556.
29. Cooper, H. S. (1951). *Electrolytic method of making boron*. Patent US2572248A.
30. Garg, S. K., Kumar, R. and Chakraborti, A. K. (2005). Copper (II) tetrafluoroborate as a novel and highly efficient catalyst for Michael addition of mercaptans to alpha, betaunsaturated carbonyl compounds. *Tetrahedron Letters*, 46, 1721-1724.
31. Kaya, M. ve Oz, D. (1999). *Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastırna Katkı Maddeleri*. 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunuldu,  zmir.

32. Aydın, Y. D., Gürü, M., Ayar, B., Çakanyıldırım, Ç. (2016). Bor Bileşiklerinin Alev Geciktirici ve Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Pigment Olarak Kullanılabilirliği. *Bor Dergisi*, 1(1), 34-35.
33. Visakh, P. M. and Arao, Y. (Editors). (2015). *Flame Retardants Polymer Blends, Composites and Nanocomposites*. Switzerland: Springer, 167-171.
34. Kracklauer, J., Lewin, M., Atlas, M. and Pearce, E. M. (Editors). (1978). *Flame Retardant Polymeric Materials*, New York: Plenum Press, 115-118.
35. Weil, E. D., Levchik, S. V. (2009). *Flame Retardants for Plastics and Textiles*, Munich: Hanser, 59-79.
36. Lu, S. and Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Progress in Polymer Science*, 27, 1661–1712.
37. Lewin, M. (1997). Flame Retardancy of Polymeric Materials. *Chimica Oggi –Chemistry Today*, 15(6-7), 41.
38. Behl, W. K., and Plichta, E. J. (1998). Stability of aluminum substrates in lithium-ion battery electrolytes. *Journal of power sources*, 72(2), 132-135.
39. Zhang, S. S., Xu, K., and Jow, T. R. (2002). Study of LiBF₄ as an electrolyte salt for a Li-ion battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(5), A586.
40. Çakanyıldırım, Ç. and Gürü, M. (2010). Processing of NaBH₄ from NaBO₂ with MgH₂ by ball milling and usage as hydrogen carrier, *Renewable Energy*, 35(9), 1895-1899.
41. İpek, D. (2018). *Bakır Floroborat Sentezi ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
42. Ayar, B. (2007). *Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16.
43. U.S. patent 8545785 B2, Barium fluoroborate, nonlinear optical crystal of barium fluoroborate, preparation method and use thereof, (1 October 2013).
44. U.S. (6 December 1966). *Process for the preparation of potassium fluoborate*. Patent 3290114 A.
45. U.S. (17 March 1981). *Fluoroborate complex composition and method for cleaning aluminum at low temperatures*. Patent 4256602 A.
46. Fidell, L. I. and Brook, B. (1971). *Fire-resistant finish for textiles comprising zinc fluoroborate*. U.S. Patent 357734.
47. U.S. (11 Mar 1969). *Production of stannous fluoborate*. Patent 3432256 A.
48. Cavdar, A. D., Mengeloglu, F. & Karakus, K. (2015). Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites. *Measurement*, 60, 6–12.

49. Nikolova, D. and Georgiev, M. (2009). Synthesis, thermal investigations and kinetic data of $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95(1), 319-321.
50. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(2), 1-184.
51. Suryanarayana, C. (1999). Chapter 4, Mechanical Alloying, Non-equilibrium Processing of Materials, Non-equilibrium Processing of Materials. *Pergamon Materials Series*, 2, 49-85.
52. Suryanarayana, C. (1999). Chapter 4, Mechanical Alloying, Non-equilibrium Processing of Materials, Non-equilibrium Processing of Materials. *Pergamon Materials Series*, 2, 49-85.
53. Dörtbölük, C. (2006). *Alüminyum Matrisli Kompozit Malzemelerin Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu*, Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
54. Balcı, Ö. ve Ağaoğulları D. (2011). Çeşitli metal borürlerin mekanokimyasal sentezleme ve alaşımlama yöntemleri ile üretimi. *Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, 160, 26-30.
55. İnternet: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü URL: <http://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/ftir> Son erişim tarihi: 31.03.2020.
56. Skoog, D. A., Holler, F. J. And Crouch, S. R. *Enstrümantal Analiz İlkeleri*. (Çev. E. Kılıç ve H. Yılmaz). Ankara; Bilim Yayınları. (Eserin orijinali 2014'te yayımlandı). 430-454.
57. Yüzer, D. (1993). *Fullerenlerin Çeşitli Türevlerinin Sentezi ve Bu Türevlerin İyon Seçici Elektrot Yapımında Kullanılmaları*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 24-63.
58. Sirinvasan, K. V. and Rechnitz, G. A. (1969). Selectivity Studies on Liquid Membrane, Ion-Selective Electrodes. *Analtical Chemistry*, 41(10), 1203-1208.
59. Webster, J. G. (Ed.). (1999). *The Measurement, Instrumentation, and Sensors: Handbook*. Springer Science & Business Media.
60. Ma, T. S., Saad, S. and Hassan, M. (1982). *Organic Analysis Using Ion-Selective Electrodes* (Vol II). London: Academic Press, 82-84.
61. Duhart, B. T. (1976). *Determining Tetrafluoroborates: An Evaluation of the Fluoroborate*. USA:1-3.
62. Hassan, S. S. M. and Elmosalami, M. A. F. (1986). *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 325, 178.
63. Leoni, P., Sommovigo, M., Pasquali, M., Midollini, S., Braga, D. and Sabatino, P. (1991). Coordinated water/anion hydrogen bonds and Pd-H bond acidity in cationic palladium(II) aquo hydrides and the x-ray crystal and molecular structures of trans- $[(\text{Cy}3\text{P})_2\text{Pd}(\text{H})(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ (Cy = cyclohexyl). *Organometallic*, 10, 1038.

EKLER

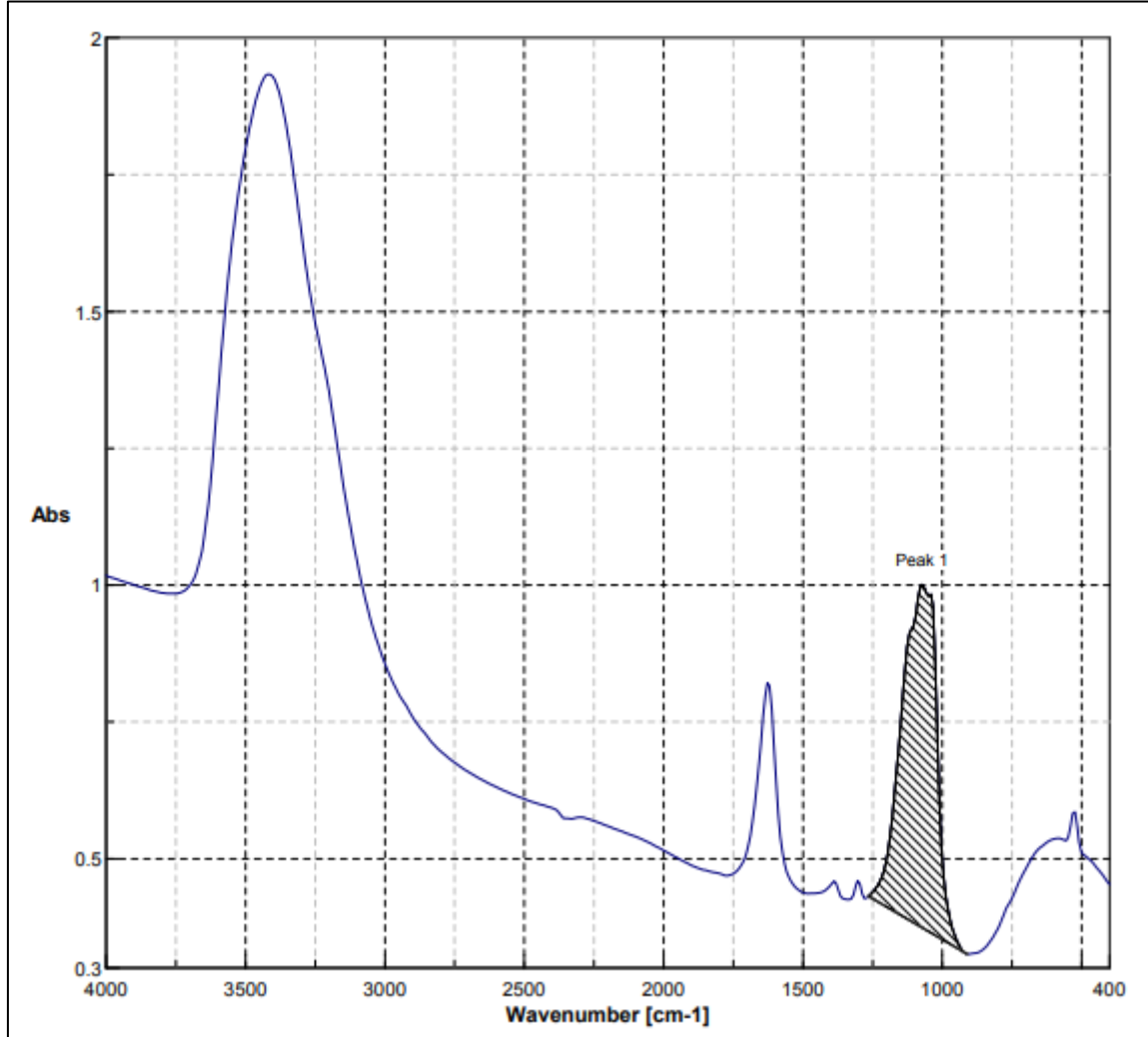
EK-1. Kalibrasyon grafiği FT-IR spektrumları

0,001 g Co(BF₄)₂ FT-IR spektrumu

	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio
Peak 1	-----	1272.79 902.523	55.5123	-----

EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FT-IR spektrumları

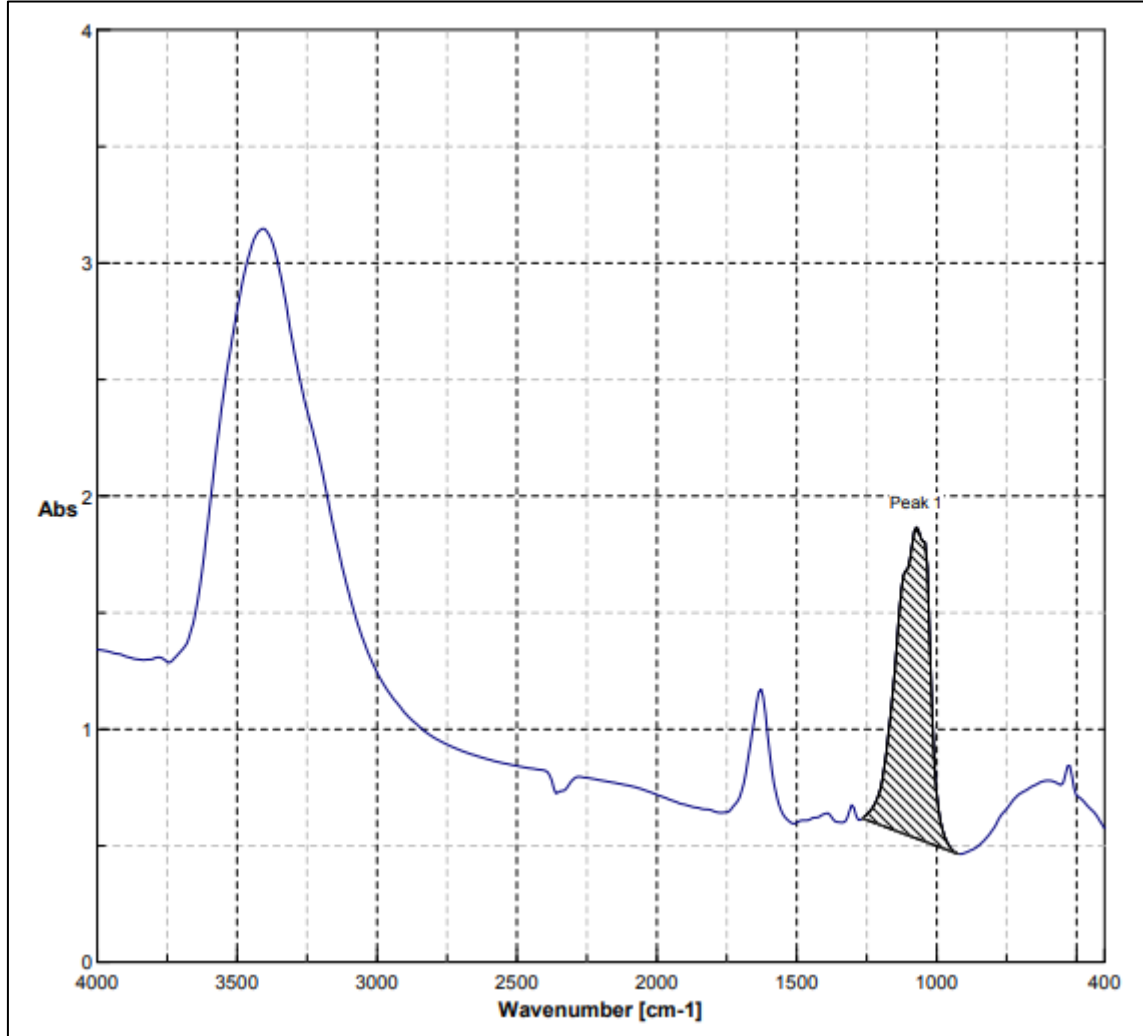
0,0015 g $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1265.07	910.236	91.6657	----

EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FT-IR spektrumları

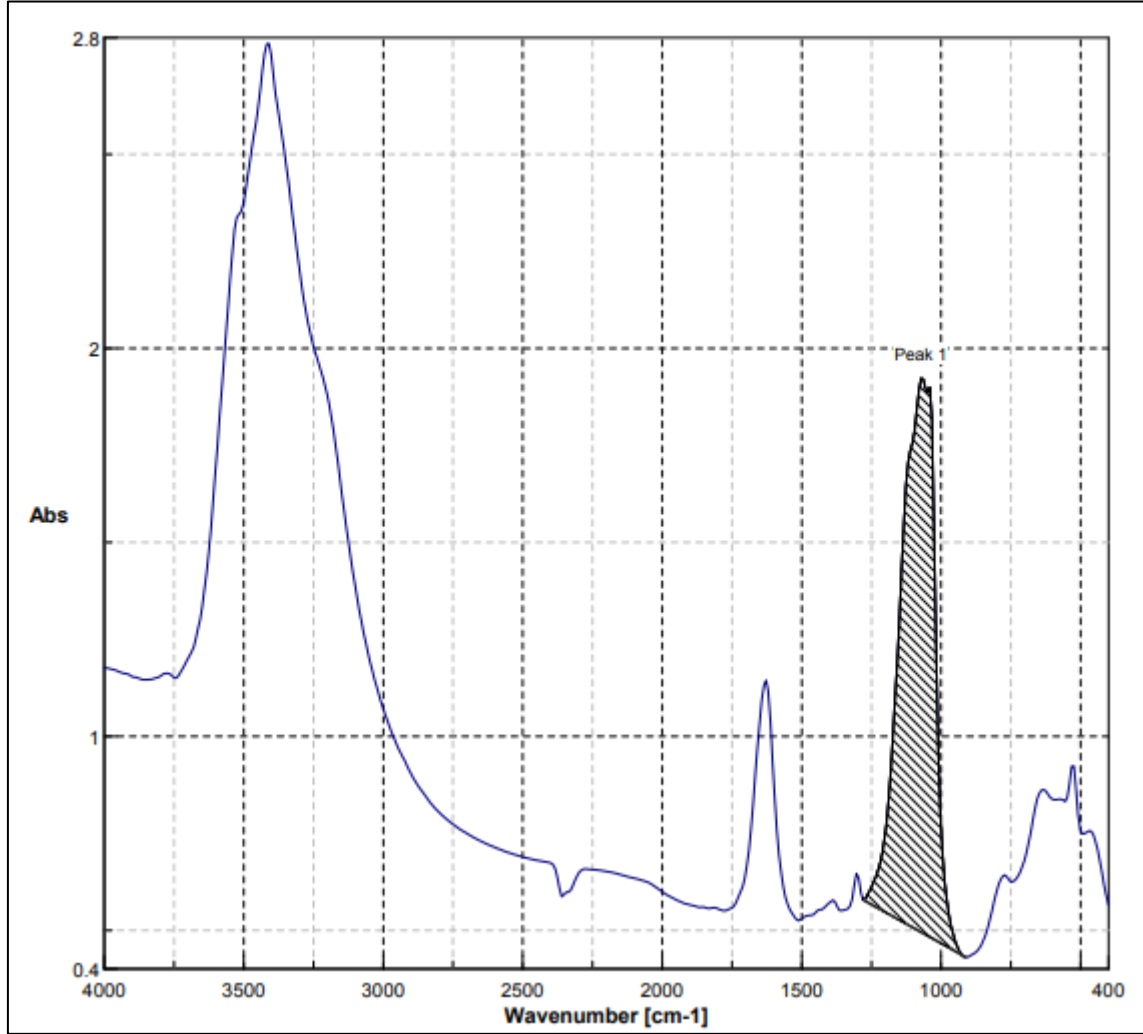
0,0027 g $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	-----	-----	1265.07	925.664	183.088	-----

EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FT-IR spektrumları

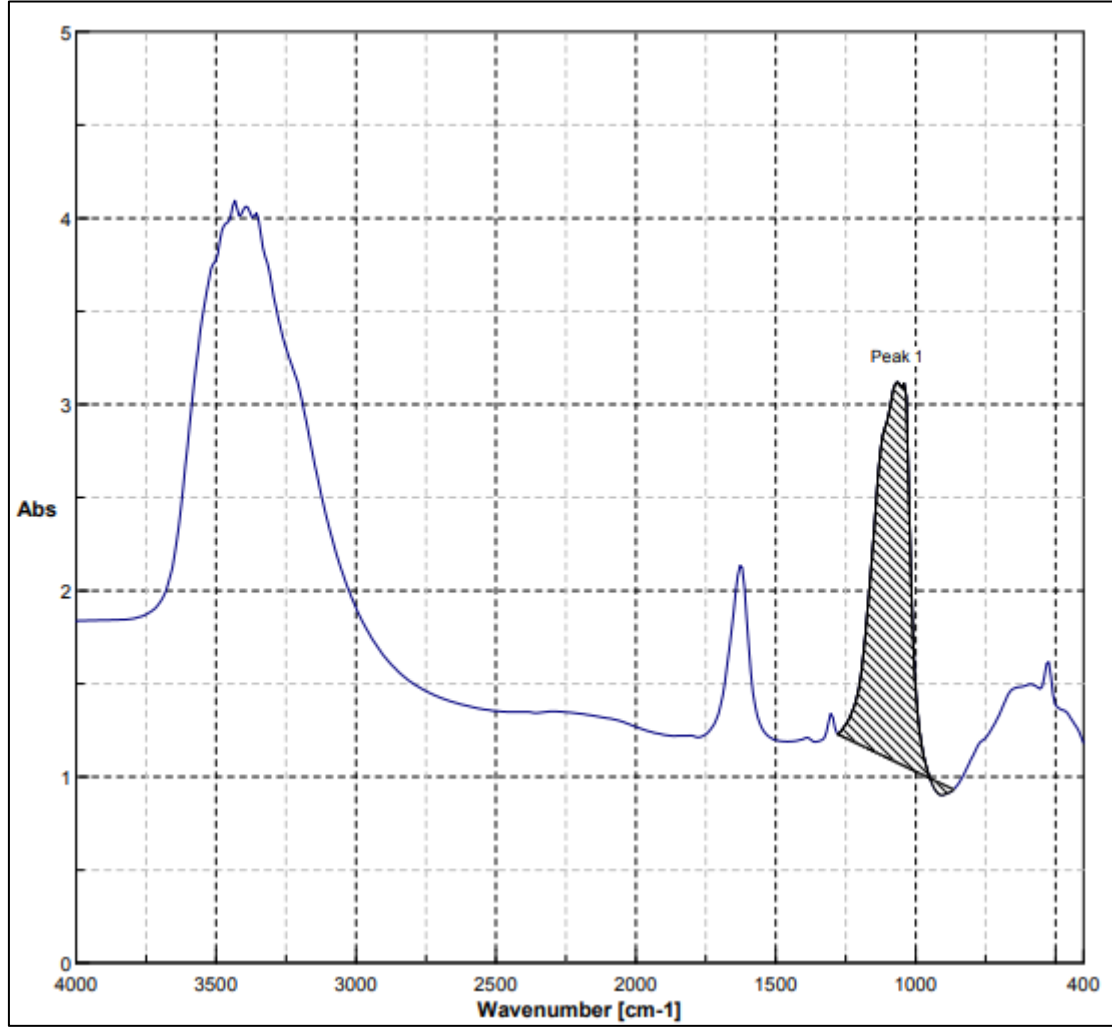
0,0032 g $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1280.5	910.236	205.908	----

EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FT-IR spektrumları

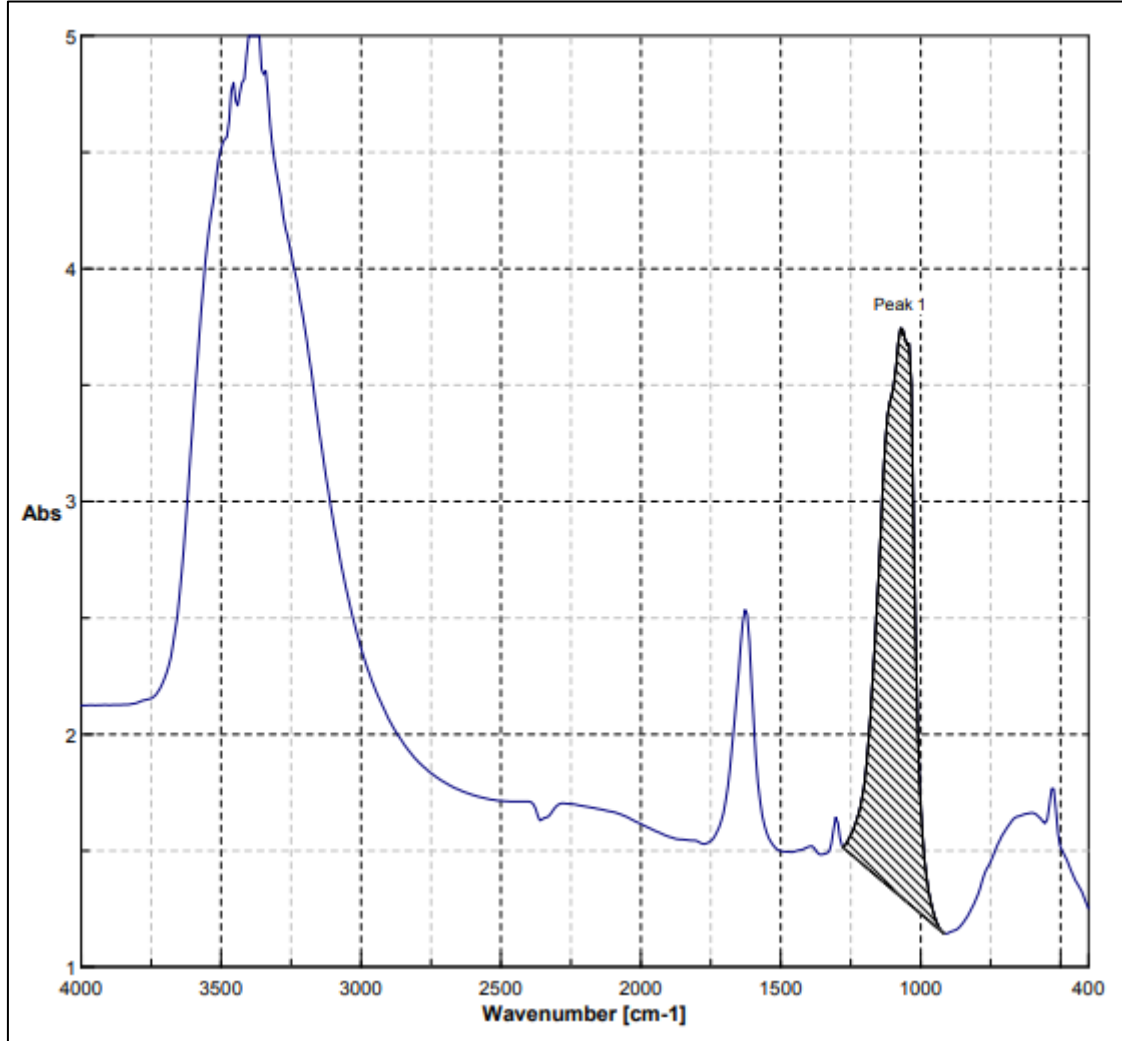
0,0044 g $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1280.5	863.953	297.79	----

EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FT-IR spektrumları

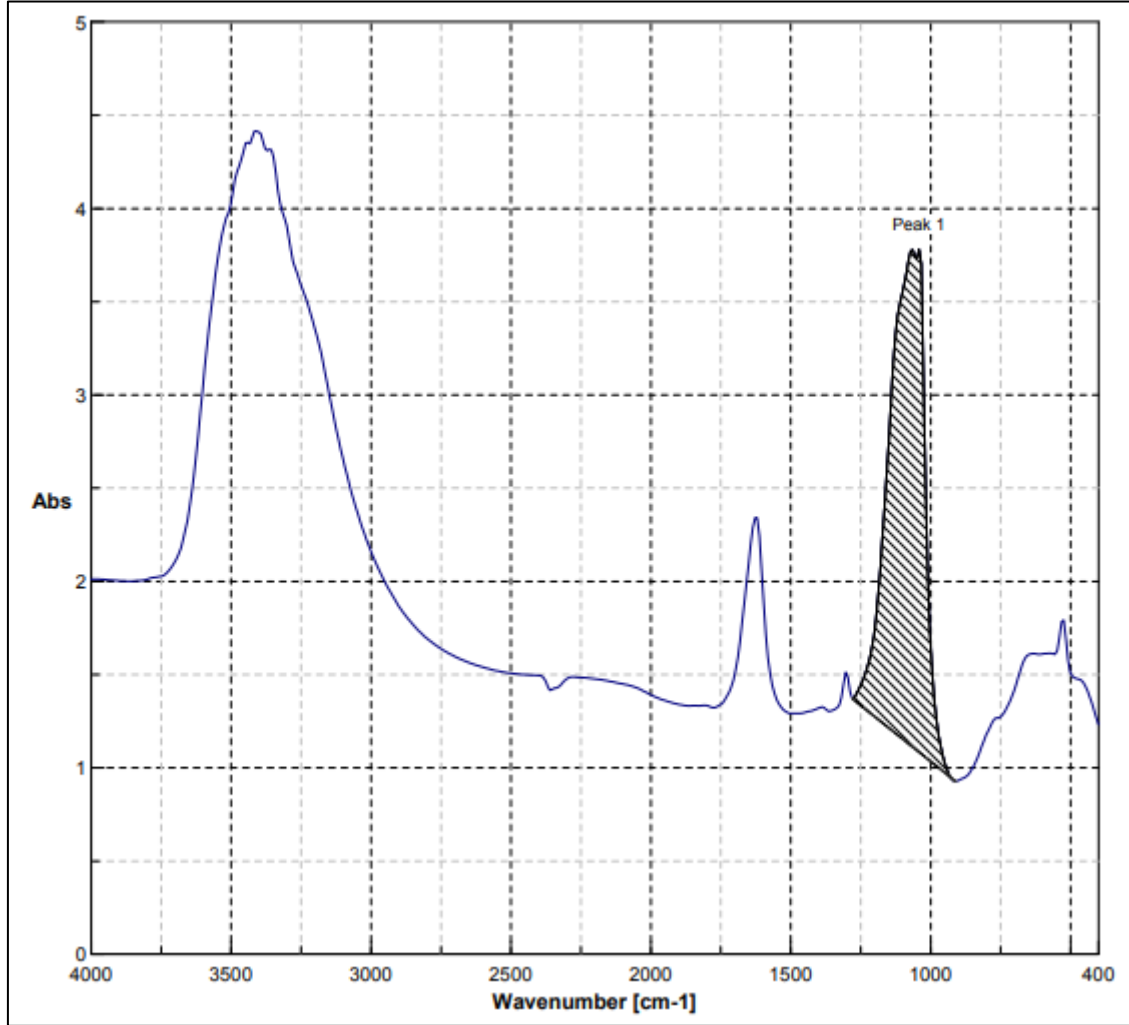
0,0052 g $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1280.5	917.95	347.442	----

EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FT-IR spektrumları

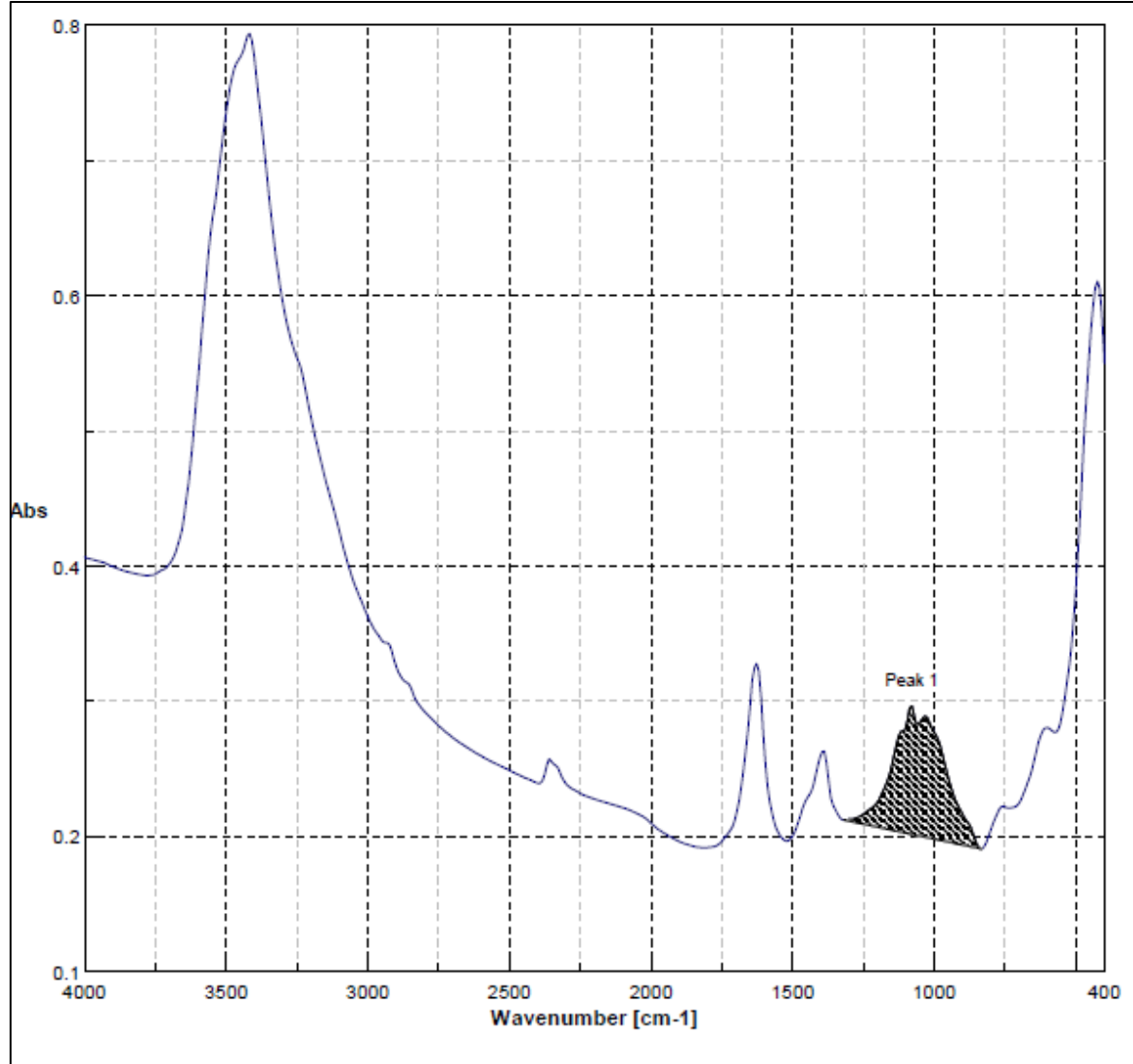
0,006 g $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1280.5	910.236	399.911	----

EK-2. Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları

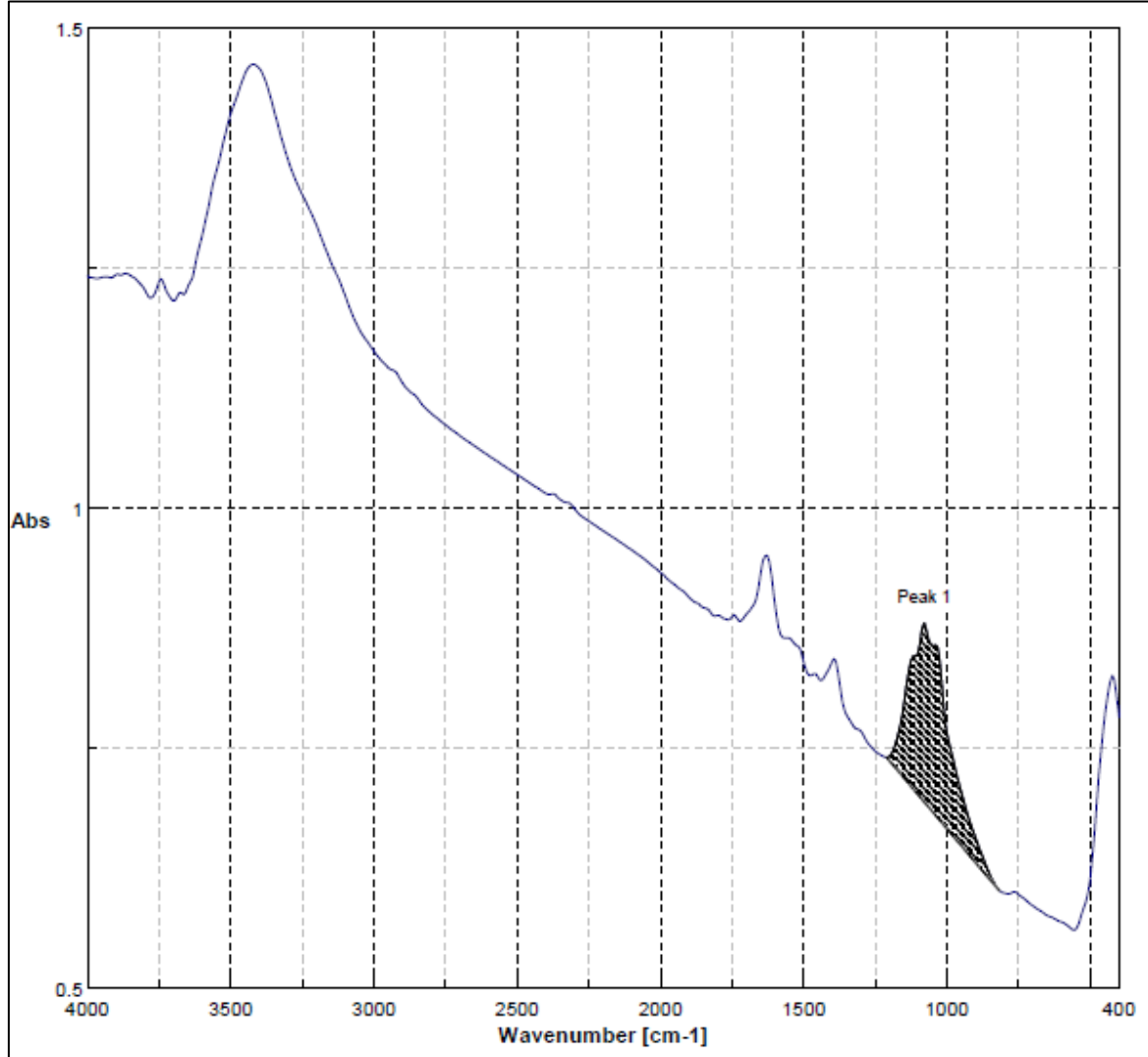
B/Co(BF₄)₂ mol oranı 0,5 olan numune FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1319.07	833.098	19.9885	----

EK-2. (devam) Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları

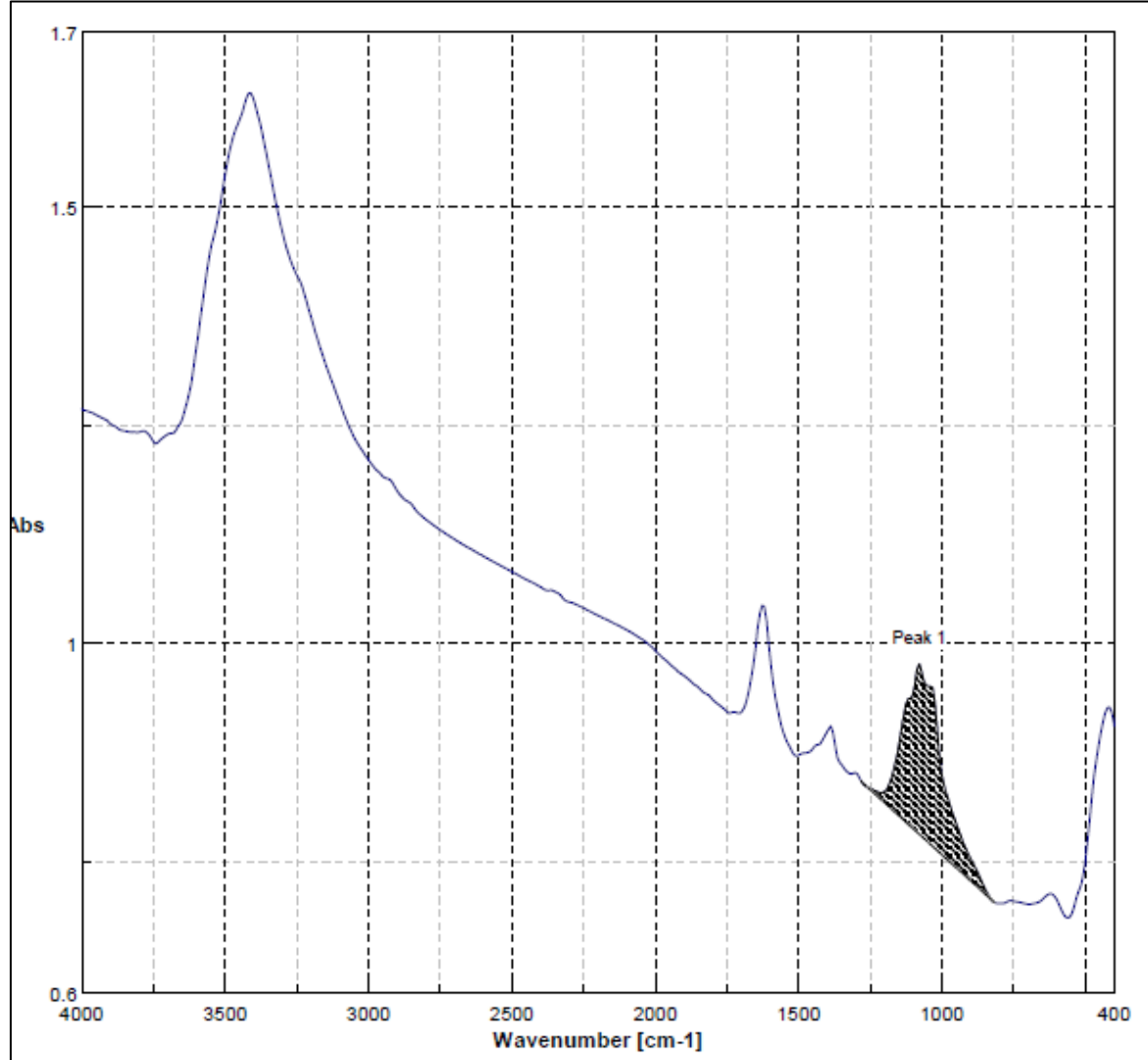
B/Co(BF₄)₂ mol oranı 0,75 olan numune FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1211.08	817.67	30.6509	----

EK-2. (devam) Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları

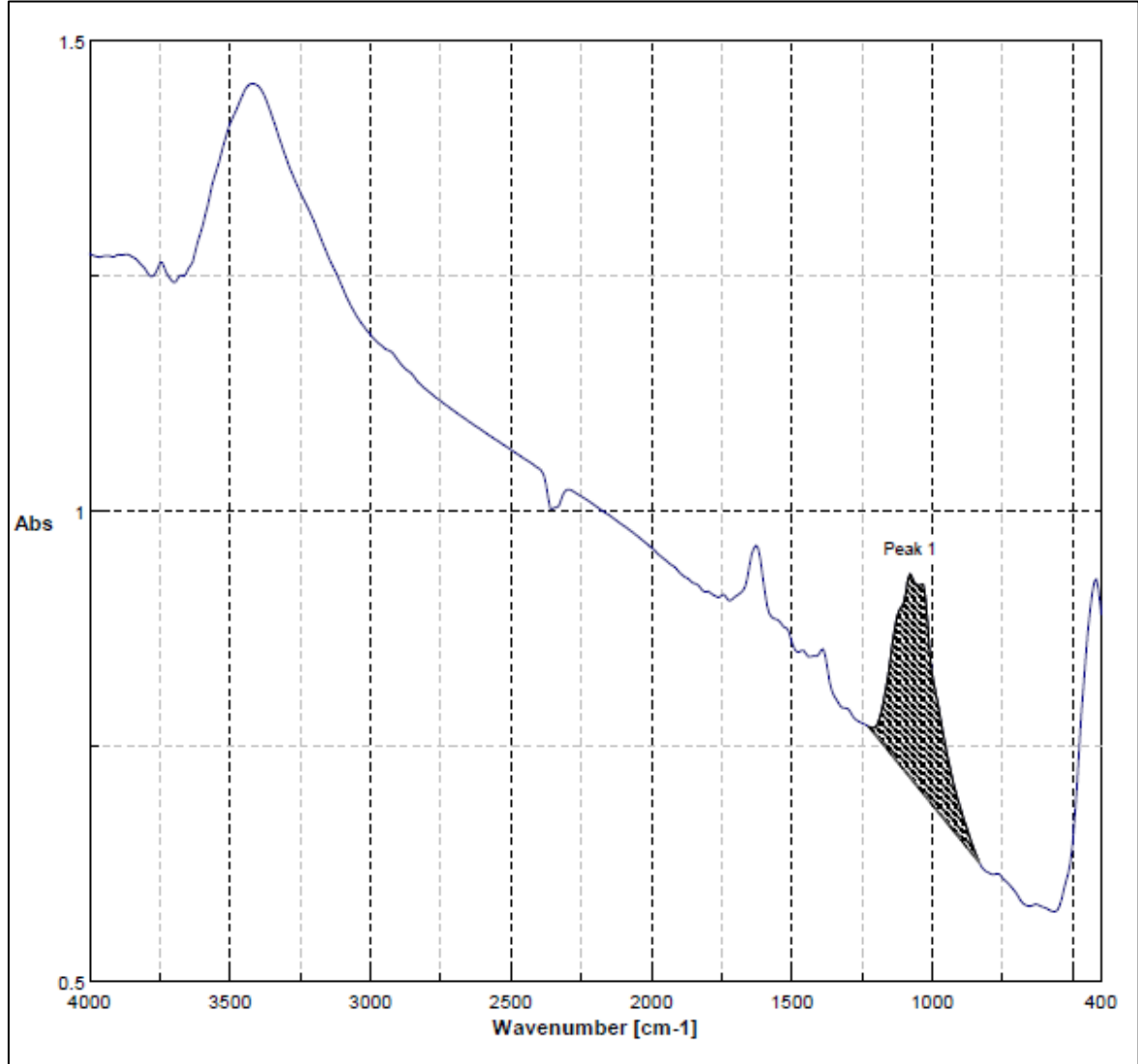
B/Co(BF₄)₂ mol oranı 0,80 olan numune FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1280.5	817.67	31.2249	----

EK-2. (devam) Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları

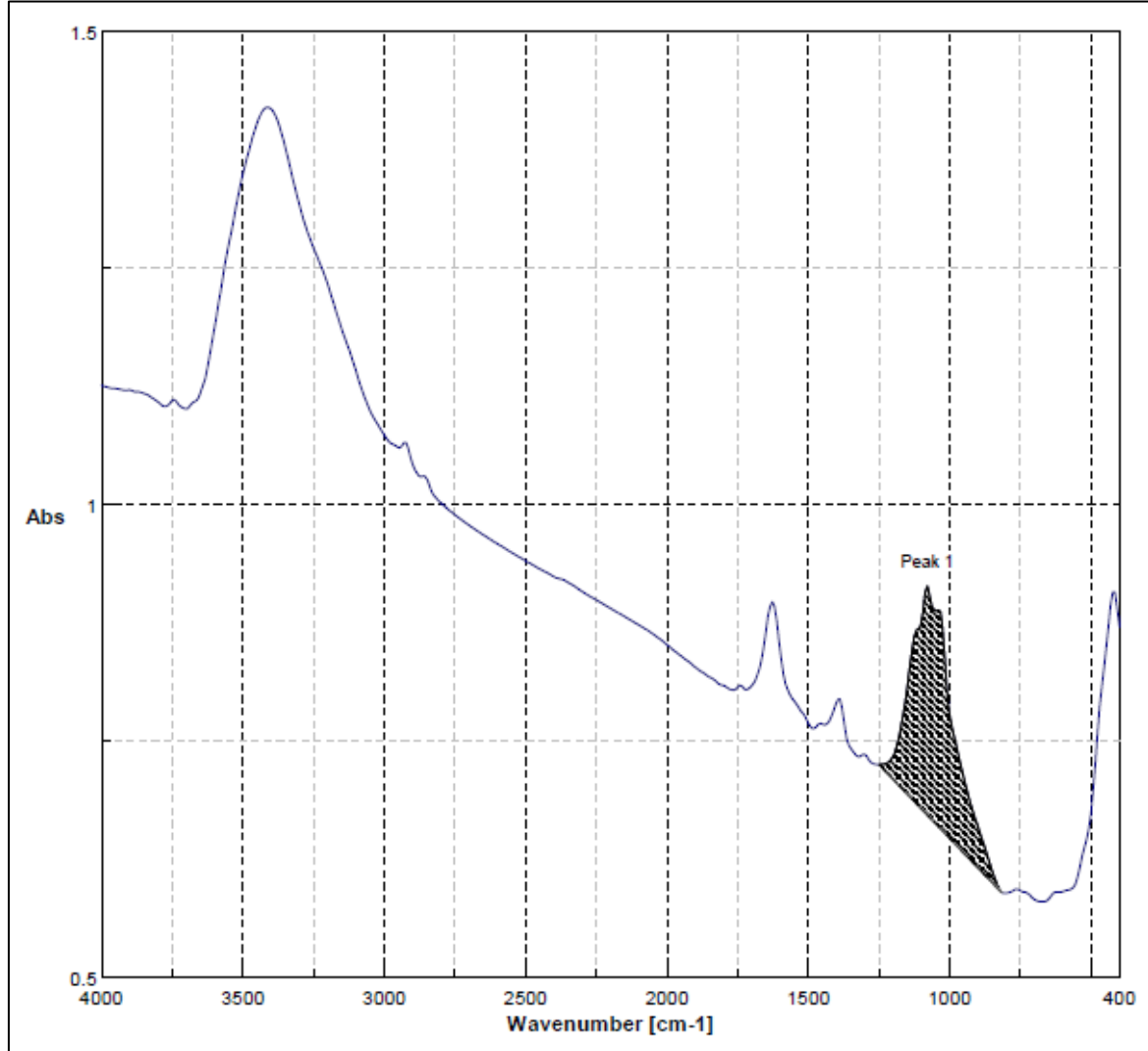
B/Co(BF₄)₂ mol oranı 0,85 olan numune FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1226.51	833.098	38.8174	----

EK-2. (devam) Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları

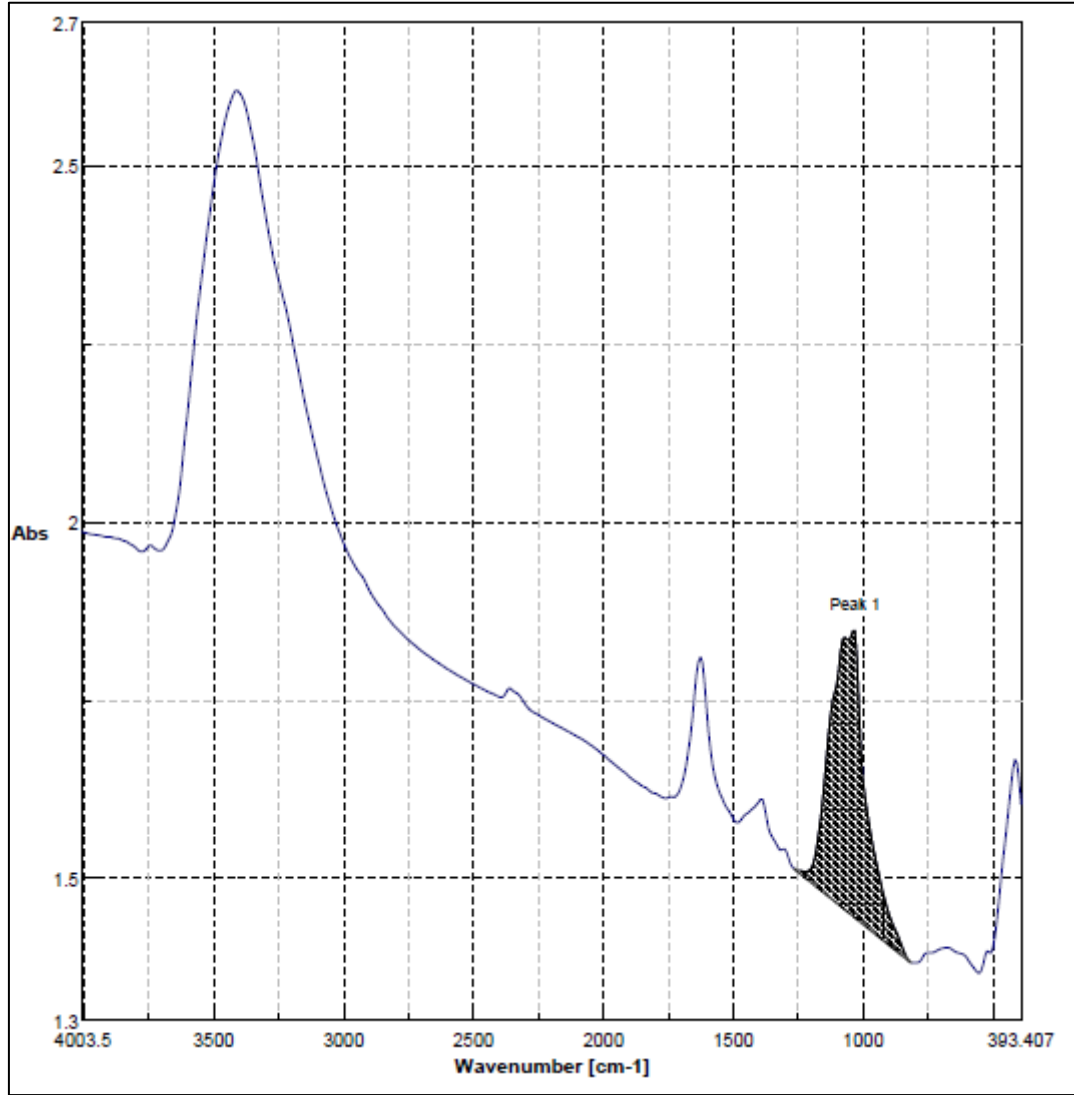
B/Co(BF₄)₂ mol oranı 0,95 olan numune FT-IR spektrum



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1249.65	817.67	42.5936	----

EK-2. (devam) Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları

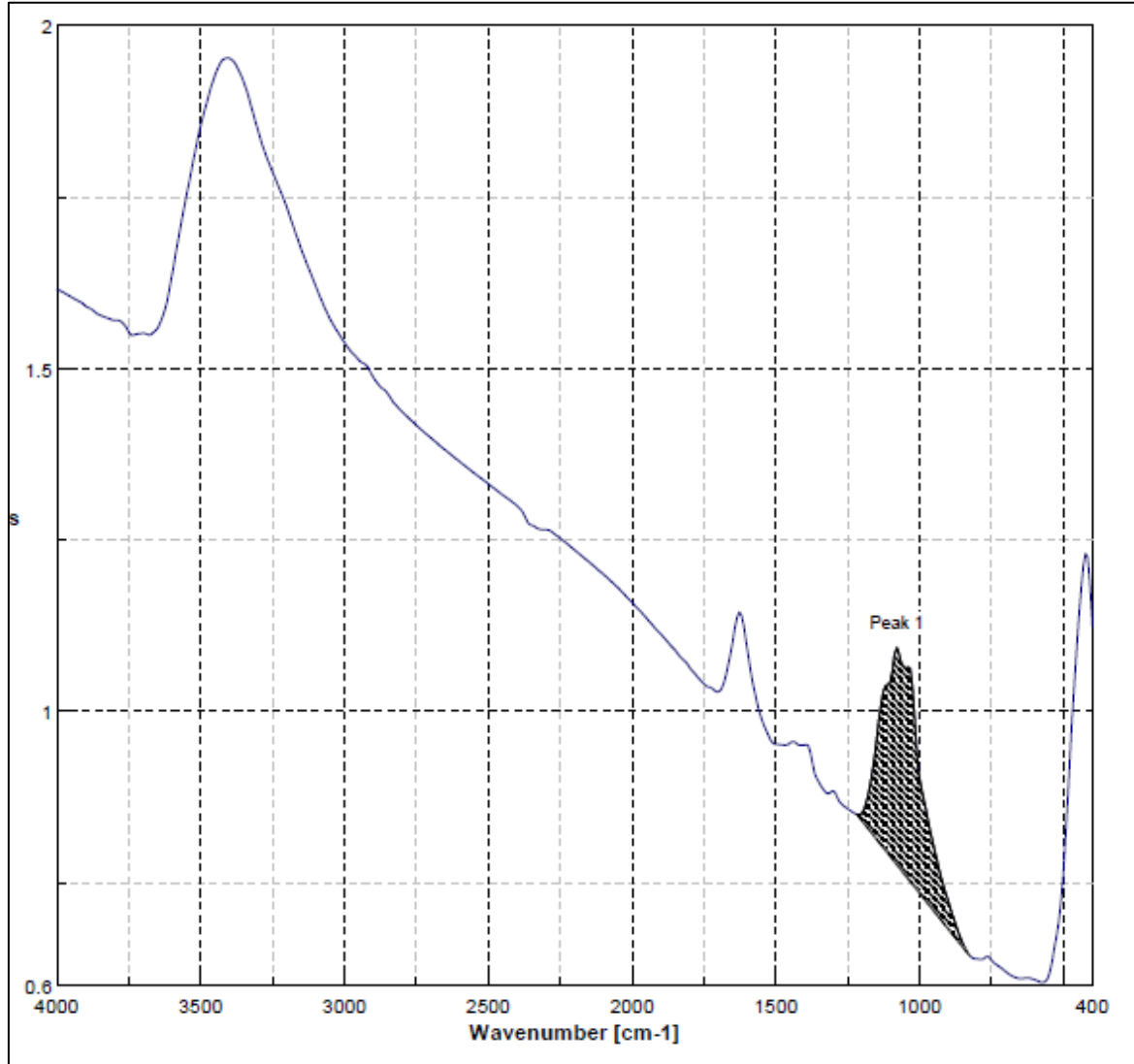
B/Co(BF₄)₂ mol oranı 1 olan numune FT-IR spektrum



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1265.07	817.67	63.4027	----

EK-2. (devam) Optimum mol oranının belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları

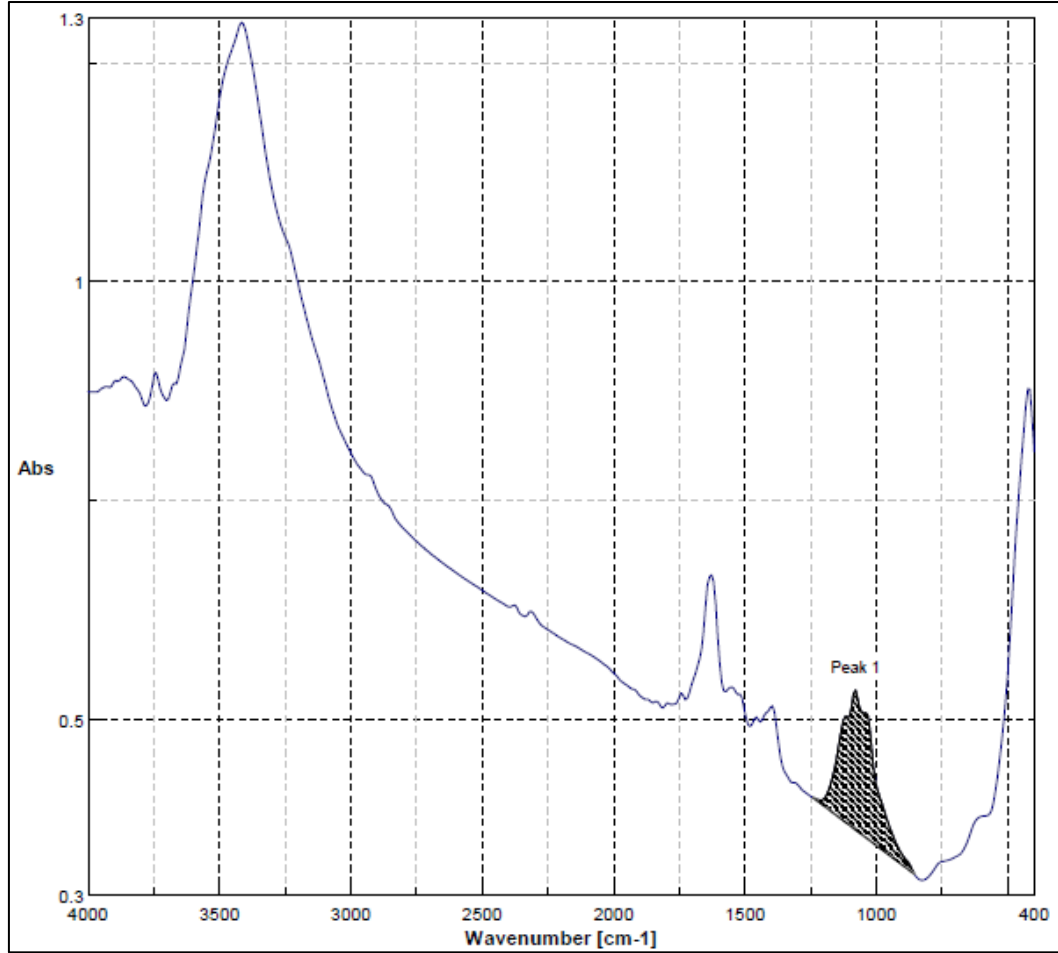
B/Co(BF₄)₂ mol oranı 1,1 olan numune FT-IR spektrum



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1218.79	825.384	52.8247	----

EK-3. Optimum süre belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları

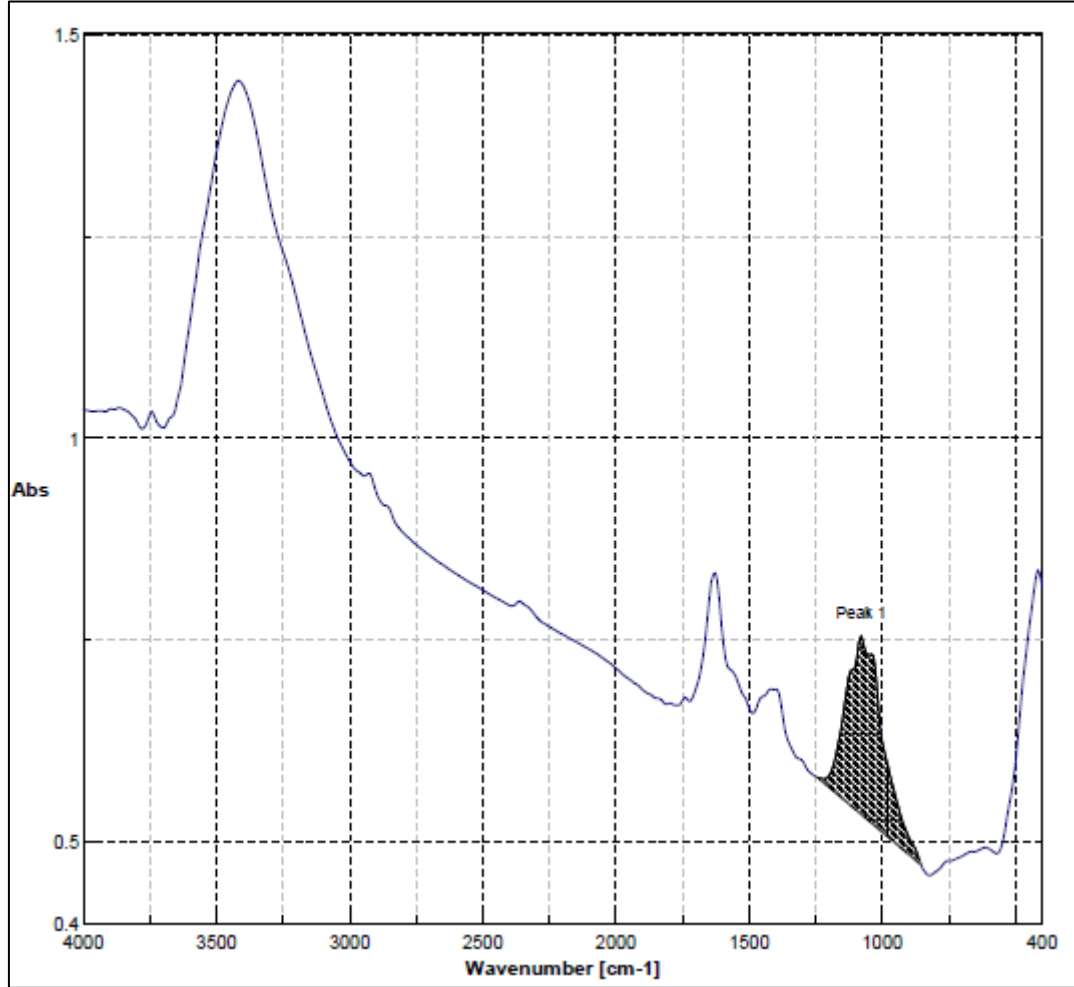
Öğütme süresi 1000 dakika olan numune FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1241.93	856.239	23.884	----

EK-3. (devam) Optimum süre belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları

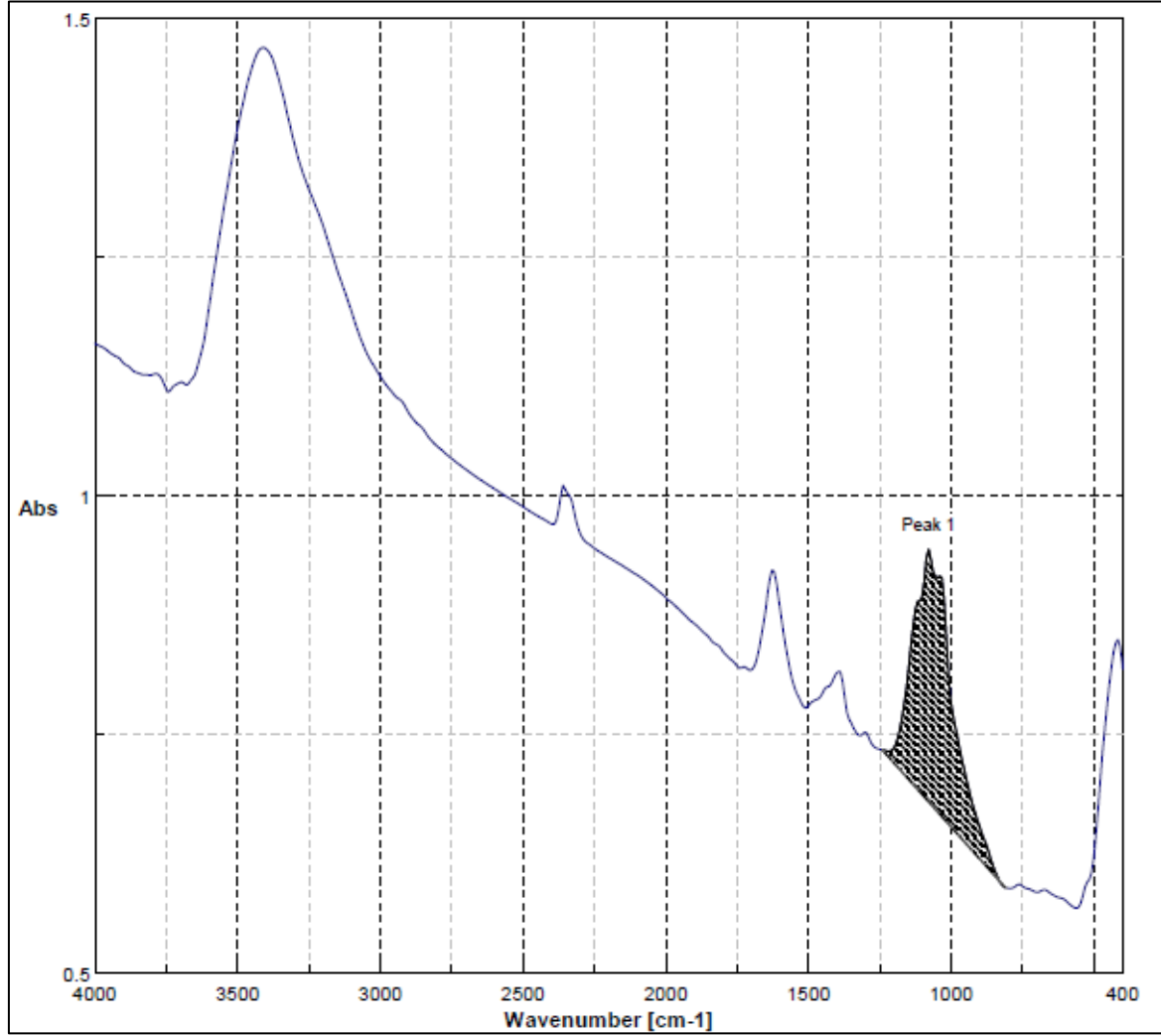
Öğütme süresi 1500 dakika olan numune FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	---	---	1241.93	856.239	35.4025	---

EK-3. (devam) Optimum süre belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları

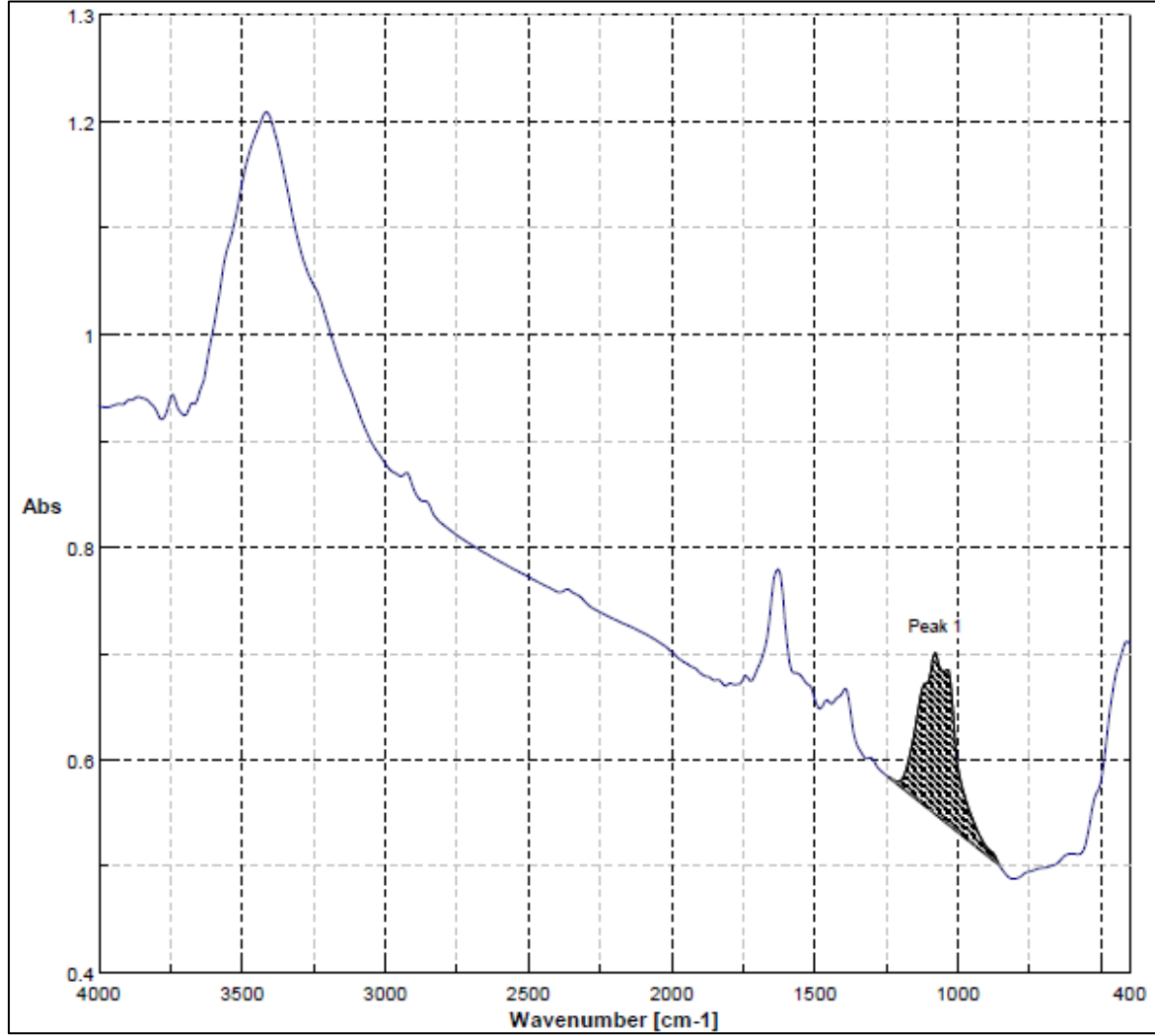
Öğütme süresi 2500 dakika olan numune FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1241.93	809.956	42.9211	----

EK-3. (devam) Optimum süre belirlenmesi için kullanılan FT-IR spektrumları

Öğütme süresi 3000 dakika olan numune FT-IR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1241.93	856.239	22.3278	----

EK-4. Optimum mol oranı için örnek hesaplama

B/ CoF₂ mol oranı 1; öğütme süresi 2000 dakika olan numune için verim hesabı;

B/CoF ₂	Pik Alanı
1	63,4027

FT-IR çekiminde kullanılacak olan pellet yapımı için, reaksiyon sonucu üretilen maddeden 0,004 g alınmıştır. Alınan 0,004 g numune içindeki Co(BF₄)₂ miktarını bulmak için kalibrasyon grafiğinden pik alanına karşılık gelen Co(BF₄)₂ miktarına geçilir.

x eksenı pik alanı; y eksenı Co(BF₄)₂ miktarı olan kalibrasyon grafiğinin denklemini $y=2 \cdot 10^{-5}x$ olduğundan;

$$g \text{ Co(BF}_4)_2 = 2 \cdot 10^{-5} \cdot (\text{pik alanı})$$

$$g \text{ Co(BF}_4)_2 = 2 \cdot 10^{-5} \cdot (63,4027) \\ = 0,001268 \text{ g Co(BF}_4)_2$$

$$\text{Saflık yüzdesi: } \frac{0,001268}{0,004} \cdot 100 = \%31,2$$

Verim Hesabı;



2 gram CoF₂ ve 0,224 gram elementel Bor kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda oluşması gereken teorik Co(BF₄)₂ (kobalt floroborat) miktarı:

$$m_{\text{Co(BF}_4)_2} = 2 \text{ g CoF}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CoF}_2}{96,93 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ mol Co(BF}_4)_2}{4 \text{ mol CoF}_2} \cdot \frac{232,54 \text{ g Co(BF}_4)_2}{1 \text{ mol Co(BF}_4)_2} \\ = 1,1995 \text{ g Co(BF}_4)_2$$

Toplam oluşan madde miktarı: 2.224 g

$$2.224 \text{ g oluşan madde} * \frac{1}{0,004 \text{ g Alınan madde miktarı}} * 1,268 * 10^{-3} \text{ g Co(BF}_4)_2$$

$$= 0,7050 \text{ g Co(BF}_4)_2$$

$$\text{Verim} = \frac{\text{Deneysel olarak bulunan madde miktarı}}{\text{Teorik olarak oluşması beklenen madde miktarı}} * 100$$

$$\text{Verim} = \frac{0,7050}{1,1995} * 100 = \%58,76$$

EK-5. BF_4^- iyon seçici elektrodun kalibrasyonu için hazırlanan stok çözelti hazırlama

1000 ppm konsantrasyonunda stok çözelti için;

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ veya } \text{ppm} = \frac{\text{g çözünen}}{\text{g çözelti}} \cdot 10^6$$

Şeklinde ifade edilir.

1000 ppm çözelti için;

NaBF_4 'ün molekül ağırlığı 109,79 g/mol'dür.

Gerekli olan sodyum floroborat miktarı;

$$1 \text{ g } \text{BF}_4^- \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{BF}_4^-}{86,80 \text{ g } \text{BF}_4^-} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NaBF}_4}{1 \text{ mol } \text{BF}_4^-} \cdot \frac{109,79 \text{ g } \text{BF}_4^-}{1 \text{ mol } \text{NaBF}_4} = 1,265 \text{ g } \text{NaBF}_4^-$$

1000 ml suda 1,265 g NaBF_4 çözülür. Hazırlanan stok çözeltiden 10 ppm, 100 ppm 100 ml çözeltiler hazırlanır.

100 ppm çözelti için;

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$100 \text{ ppm} \times V_1 = 100 \times 100$$

$V_1 = 10 \text{ ml}$ (Stok çözeltisinden 10 ml alınarak hacim 100 ml olacak şekilde su ile tamamlanır.)

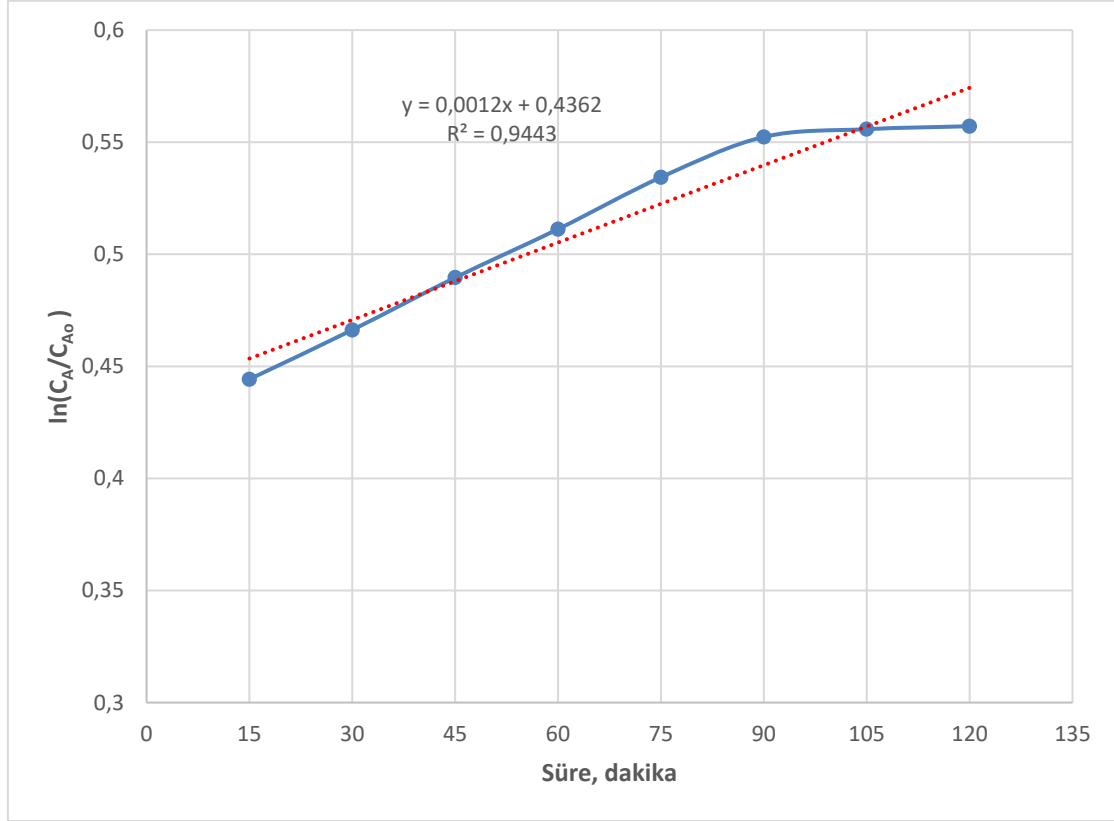
10 ppm çözelti için;

$$1000 \text{ ppm} \times V_1 = 10 \times 100$$

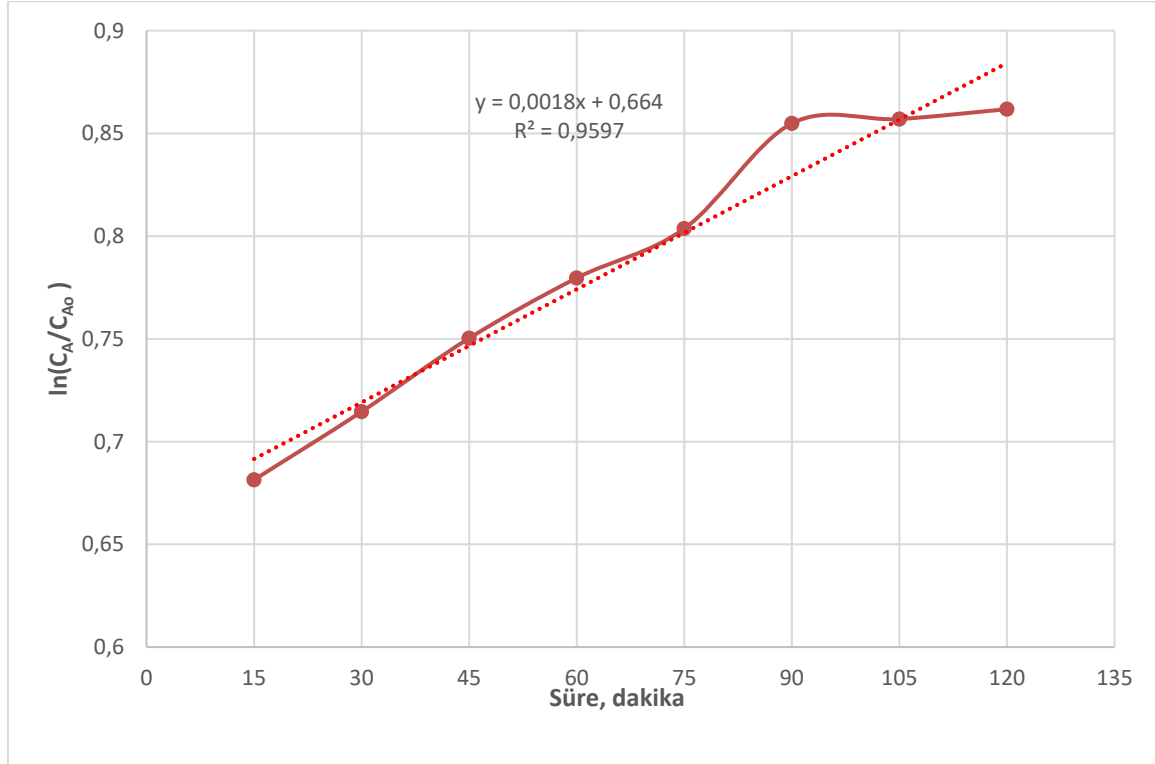
$V_1 = 1 \text{ ml}$ (Stok çözeltisinden 1 ml alınarak hacim 100 ml olacak şekilde su ile tamamlanır)

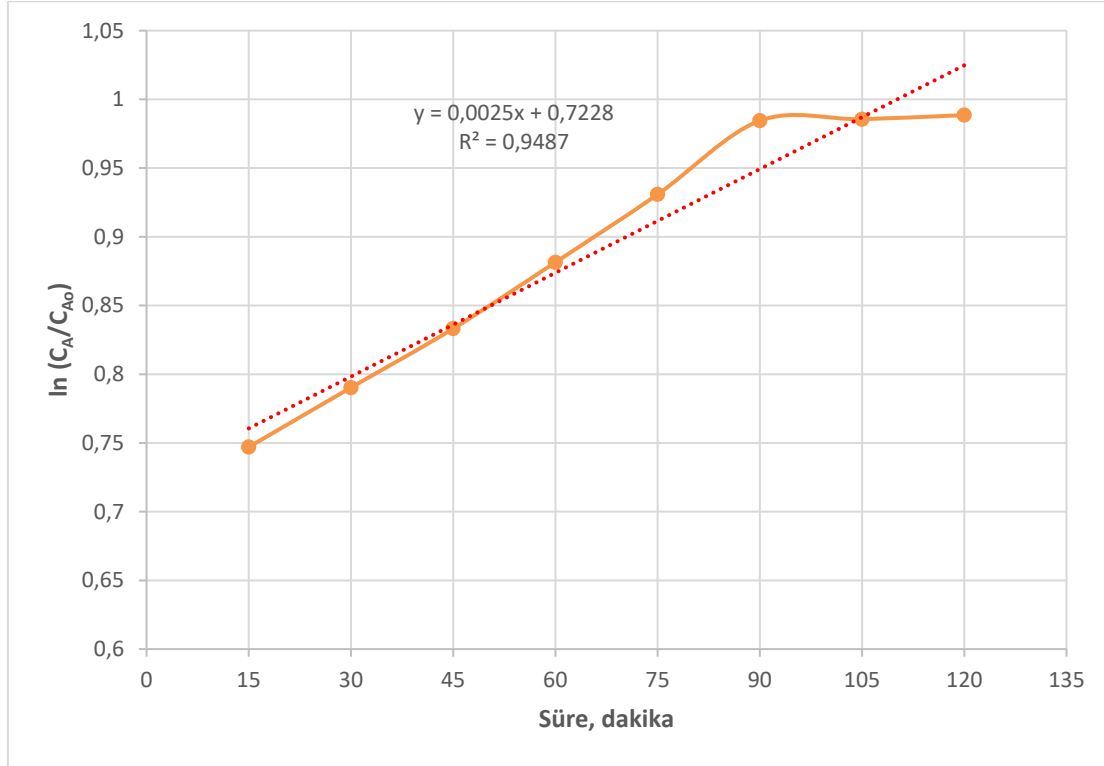
EK-6. Kobalt floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'ye karşı t grafikleri

Kobalt floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'ye karşı t grafiği (30°C)

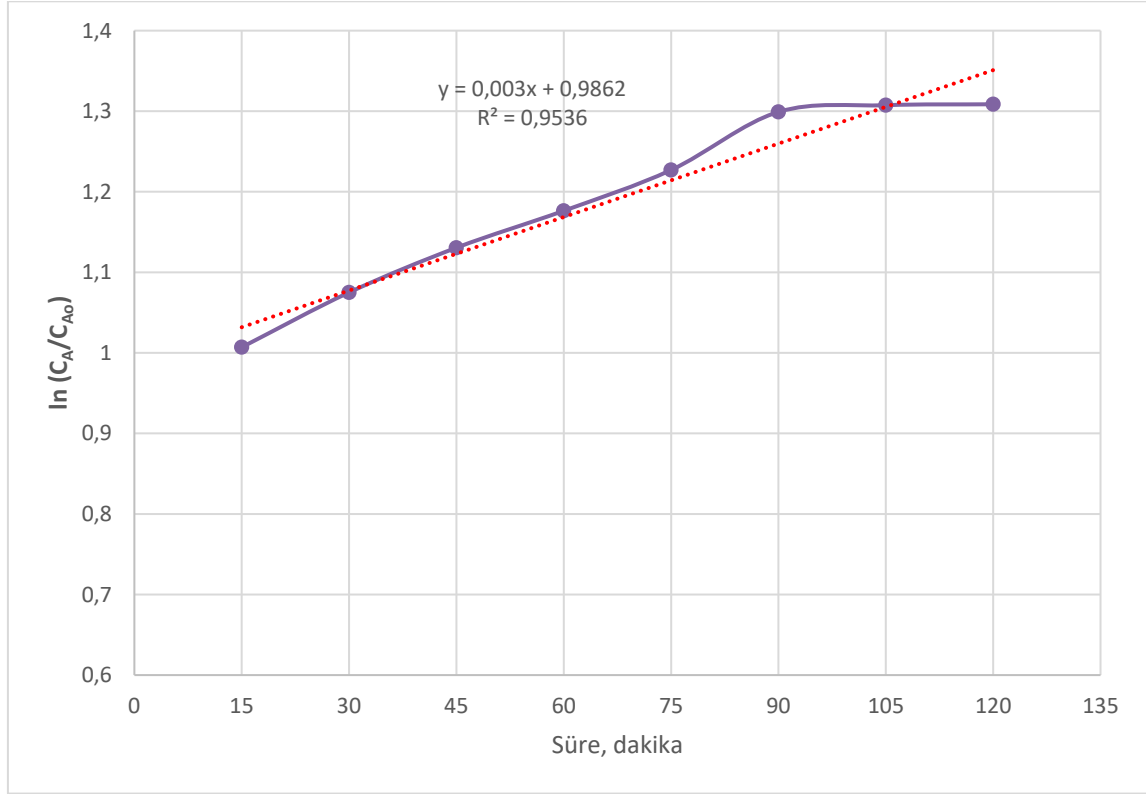


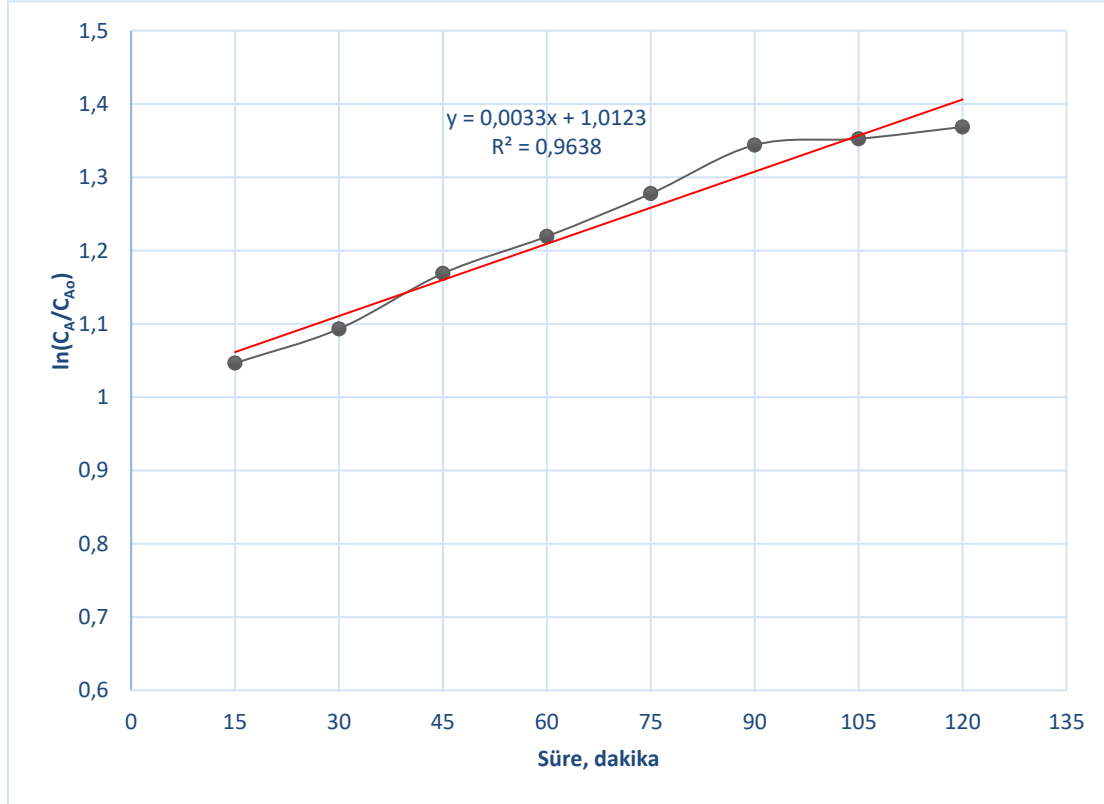
EK-6. (devam) Kobalt floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'ye karşı t grafiği (50°C)



EK-6. (devam) Kobalt floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'ye karşı t grafiği (70°C)

EK-6. (devam) Kobalt floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'ye karşı t grafiği (90°C)



EK-6. (devam) Kobalt floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'ye karşı t grafiği (100°C)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BİBEROĞLU, Resul
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 24.02.1988, Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (506) 878 55 07
e-mail : resul.bbroglu@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2013
Lise	Yenimahalle Gaziçiftliği Y.D.A Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2020-Halen	Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Yılmaz Aydın, D., Biberoglu, R., Kümbetoğlu, F., Gürü, M., Akkurt, F., Kuru, F. (2018, 22-23 November). *Kobalt floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği*. Paper Presented at International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology, Ankara.

Hobiler

Yüzme, Futbol, Tenis



GAZİ GELECEKTİR..