



**SODYUM FLOROBORAT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ALEV
GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ**

Tuğba ARDA

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2022

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.

Tuğba ARDA

...../...../.....

SODYUM FLOROBORAT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ALEV
GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Tuğba ARDA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2022

ÖZET

Ülkemiz, dünyanın en büyük bor madeni rezervlerine sahiptir. Bu sebeple, gün geçtikçe önemi hızla artan araştırma konuları arasında yerini almaktadır. Gelişen teknoloji ile çevreye duyarlı, maliyeti düşük, uygulanabilirliği yüksek ve geniş kullanım alanına haiz uç ürünlere ihtiyaç artmaktadır. Bu kapsamda yüksek ticarileşme ve ekonomik katkı potansiyelli, geniş uygulama alanlarına sahip bor uç ürünleri önem arz etmektedir. Floroboratlarda da bu ürünlerin arasında yer almakta olup; kumaşlarda yanma geciktirici malzeme, bazı tepkimelerde katalizör görevinde, haşerelerle mücadele gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Bu ürünlerin sentezi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu çalışmada, bir floroborat çeşidi olan sodyum floroboratin iki farklı metotla sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu iki metottan biri olan mekanokimyasal yöntemle sentezinde; sodyum florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılmıştır. Farklı mol oranları ve sentez sürelerinde bilyeli öğütücüde mekanik öğütülerek elde edilen sodyum floroborat için optimum şartlar belirlenmiştir. İstenmeyen yan ürünlerin sentezlenen üründen uzaklaştırılması ile saflaştırma işlemi yapılmıştır. Çalışmalara istinaden, mol oranı (n_B/n_{NaF}) 2,02:1 olacak şekilde bilyeli öğütücüde 5000 dakika boyunca süren mekanokimyasal reaksiyon ile en iyi verilere ulaşılmıştır. Sodyum floroborat %19,75 saflıkta ve %45,7 verimde üretilmiştir. Karşılaştırma amaçlı ikinci yöntem olan yaş yöntemde sodyum karbonat ve floroborik asit reaktant olarak kullanılmıştır. Malzeme yapısını incelemek için FT-IR, XRD ve partikül boyut ölçüm cihazı kullanılmıştır. Farklı derişimlerdeki sodyum floroboratin, LOI testi ile kumaşlar üzerindeki yanma geciktirici özelliği çalışıldığında oldukça iyi bir alev geciktirici olduğu görülmüştür.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Sodyum floroborat, mekanokimyasal yöntem, alev geciktirici, partikül boyut dağılımı, XRD
Sayfa Adedi : 88
Danışman : Prof. Dr. Fatih AKKURT

SODIUM FLUOROBORATE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND USABILITY AS FLAME RETARDANT

(M. Sc. Thesis)

Tuğba ARDA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2022

ABSTRACT

Our country has the world's largest boron mineral reserves. For this reason, it takes its place among the research topics whose importance is increasing day by day. With the developing technology, the need for end products that are environmentally friendly, low in cost, high in applicability and wide usage area is increasing. In this context, boron end products with high commercialization and economic contribution potential and wide application areas are important. Fluoroborates are also among these products; It is used in different fields as a fire retardant material in fabrics, catalyst in some reactions, and pest control. Various methods are available for the synthesis of these products. In this study, the synthesis of sodium fluoroborate, a type of fluoroborate, was carried out by two different methods. In the synthesis by the mechanochemical method, which is one of these two methods; sodium fluoride and elemental boron were used as reactants. Optimum conditions were determined for sodium fluoroborate obtained by mechanical grinding in a ball mill at different mole ratios and synthesis times. Purification was carried out by removing unwanted by-products from the synthesized product. Based on the results of the studies, the best data were obtained with the mechanochemical reaction that lasted for 5000 minutes in a ball mill with a mole ratio (nB/nNaF) of 2.02:1. Sodium fluoroborate was produced with a purity of 19.75% and a yield of 45.7%. In the wet method, which is the second method for comparison purposes, sodium carbonate and fluoroboric acid were used as reactants. FT-IR, XRD and particle size measuring device were used to examine the material structure. Sodium fluoroborate in different concentrations was found to be a very good flame retardant when the fire retardant property on fabrics was studied with the LOI test.

Science Code : 91213
Keywords : Sodium fluoroborate, mechanochemical method, flame retardant,
particle size distribution, XRD
Page Number : 88
Supervisor : Prof. Dr. Fatih AKKURT

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, her türlü desteği gösteren, beni cesaretlendirip yalnız bırakmayan, kendisiyle rahat bir şekilde iletişim kurmamı sağlayan; dürüst, sabırlı ve saygısını eksik etmeyen ve her zaman bana ışık olacak olan çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Fatih AKKURT'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi iletirim. Tecrübe ve yardımlarını benden esirgemeyen kıymetli hocalarım Prof. Dr. Metin GÜRÜ ve Dr. Öğr. Üyesi Duygu YILMAZ AYDIN'a, laboratuvar çalışmalarım boyunca bana çok yardımcı olan Resul BİBEROĞLU ve Nasibe ARSLAN'a teşekkür ederim. Üzerimden hayat boyunca hiçbir fedakarlığı ve emeği eksik etmeyen, bana hep güvenen ve güç veren sevgili annem Fatma ARDA ve sevgili babam Zafer ARDA ile bana hep destek olan canım kardeşim Batuhan ARDA'ya teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvarlarından ve cihazlarından yararlandığım Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİ VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	3
2.1. Bor Elementi, Tarihçesi ve Özellikleri.....	3
2.2.1. Cam prosesleri.....	6
2.2.2. Seramik sektörü	6
2.2.3. Temizlik ürünleri	6
2.2.4. Nükleer sanayi.....	7
2.2.5. Savunma sanayi	7
2.2.6. Metalurji.....	7
2.2.7. Sağlık sektörü.....	7
2.2.8. Tarım sektörü	8
2.2.9. Teknoloji sektörü	8
2.2.10. Alev geciktiriciler.....	8
2.2.11. Bor fiberler	9
2.2.12. Yakıt sektörü	9
2.2.13. Farklı proseslerde kullanımı.....	9

2.3. Özel Bor Ürünleri.....	10
2.3.1. Floroboratlar.....	13
2.4. Alev Geciktiriciler.....	15
2.5. Yanma Önleyici Test Yöntemleri	17
2.5.1. Sınırlayıcı (limit) oksijen indeksi (LOI) test yöntemi	17
2.6. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrum	18
2.7. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi	19
2.8. Partikül Boyut Analizi.....	19
2.9. Literatür Çalışmaları	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE MALZEME YAPISI ANALİZLERİ	25
3.1. Deneysel Çalışmalar.....	25
3.1.1. Mekanokimyasal metot ile sodyum floroborat üretimi	26
3.2. Yapısal Analizler.....	29
3.2.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrumu.....	29
3.2.2. X-ışınları difraktometresi (XRD) analizi.....	30
3.2.3. Partikül boyut analizi	31
3.3. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Testi.....	31
4. DENEYSEL SONUÇLAR	33
4.1. Mekanokimyasal Metot ile Sodyum Floroborat Üretimi	33
4.1.1. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR) sonuçlarının incelenmesi	33
4.1.2. XRD sonuçlarının incelenmesi	39
4.1.3. Partikül boyut sonuçlarının incelenmesi.....	41
4.2.1. Fourier transform infrared spektrumu (FT-IR) sonuçlarının incelenmesi	43
4.2.2. XRD sonuçlarının incelenmesi	43
4.2.3. Partikül boyut sonuçlarının incelenmesi.....	44
4.3. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Testi Sonuçları	45

	Sayfa
5. SONUÇLAR.....	47
KAYNAKLAR.....	49
EKLER.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	88

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Borun temel özellikleri	4
Çizelge 2.2 Ticari değeri olan bor mineralleri	4
Çizelge 2.3. Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı.....	4
Çizelge 2.4. Floroborik asidin özellikleri	13
Çizelge 2.5. Alev geciktiricilerin derecelendirilmesi.....	18
Çizelge 3.1. Tepkimeye giren maddelerin özellikleri	26
Çizelge 3.2. Alev geciktirici testine giren kumaş parçalarının özellikleri.....	32
Çizelge 4.1. n_B/n_{NaF} değeri 2,02 olan örneğin tepkime sürelerine göre pik alanları.....	37
Çizelge 4.2. LOI testinden alınan sonuçlar	45

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bor mineralleri ve rafine bor uç ürünleri arasındaki ilişki	5
Şekil 3.1. Sodyum florboratın molekül yapısı	25
Şekil 3.2. Öğütücüdeki bilyeler	28
Şekil 4.1. 0,04 g ticari NaBF_4 'ün FT-IR sonucunda görülen pik alanı.....	33
Şekil 4.2. Ticari NaBF_4 kalibrasyon grafiği.....	34
Şekil 4.3. $n_{\text{B}}/n_{\text{NaF}}$ değerlerine göre FT-IR sonuçları	35
Şekil 4.4. $n_{\text{B}}/n_{\text{NaF}}$: 2,02:1 olan NaBF_4 'ün FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 4.5. $n_{\text{B}}/n_{\text{NaF}}$ - verim grafiği	36
Şekil 4.6. Tepkime sürelerine göre alınan FT-IR sonuçları.....	37
Şekil 4.7. Tepkime süresine bağlı verim değerleri	38
Şekil 4.8. Yaş ($n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2:1$, 70°C , 90 dakika) ve mekanokimyasal ($n_{\text{B}}/n_{\text{NaF}} = 2,02:1$, 5000 dakika öğütülüp HCl ile liç edilen) yöntemlerle sentezlenen NaBF_4 ile ticari NaBF_4 'ün karşılaştırılması	39
Şekil 4.9. Sentezlenen (reaktif oranı 2,02:1, 5000 dakika öğütülüp HCl ile liç edilen) ve ticari sodyum florboratın karşılaştırmalı XRD analizi.....	40
Şekil 4.10. Yaş ve mekanokimyasal yöntemler ile sentezlenen sodyum florborat ile ticari sodyum florboratın karşılaştırmalı XRD analizleri	41
Şekil 4.11. Optimum şartlarda ($n_{\text{B}}/n_{\text{NaF}} = 2,02:1$, 5000 dakika öğütülüp HCl ile liç edilen) sentezlenen sodyum florboratın partikül boyut ölçüm sonuçları...	42
Şekil 4.12. ($n_{\text{HBF}_4} / n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2:1$) mol oranında farklı sıcaklıklarda çalışılan numunelerin FTIR spektrumları.....	43
Şekil 4.13. Sentezlenen (reaktif oranı 2:1, tepkime sıcaklığı 70°C ; 90 dakika) ve ticari sodyum florboratın karşılaştırmalı XRD analizi	44
Şekil 4.14. Sentezlenen ($n_{\text{HBF}_4} / n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2:1$; 70°C ; 90 dakika) sodyum florboratın partikül boyut ölçüm sonuçları	45

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Glove-Box cihazı	27
Resim 3.2. Spex tipi değirmen ve reaktör kapları.....	28
Resim 3.3. Pres cihazı ve pres kalıbı	30
Resim 3.4. Jasco FT-IR-480 Plus marka ve model FT-IR spektrometresi	30
Resim 3.5. PANalytical/Empreyan XRD cihazı	31
Resim 3.6. Malvern Mastersizer 3000 partikül boyut ölçüm cihazı	31
Resim 3.7. LOI testi için hazırlanan kumaş parçaları	32
Resim 3.8. Limited oksijen indeks analiz cihazı.....	32
Resim 4.1. Sentezlenen NaBF ₄	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

Çalışmanın içeriğinde geçen simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile beraber aşağıda verilmiştir.

Simgeler

Açıklamalar

°C	Sıcaklık, Celcius
µm	Mikrometre
dk	Dakika
g	Gram
K	Sıcaklık, Kelvin
ml	Mililitre

Kısaltmalar

Açıklamalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
FT-IR	Fourier transform infrared spektrumu
HF ₄	Floroborik asit
LOI	Limited oxygen index
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
NaBF ₄	Sodyum floroborat
NaF	Sodyum florür
XRD	X-ray diffraction

1. GİRİŞ

Bor, hem cevher değerinin çok yüksek olması hem de birçok sektörde ve alanda kullanılabilirliği sebebi ile çok önemli bir maden kaynağıdır. Dünya geneline bakıldığında, Türkiye en büyük bor madeni rezervlerine ev sahipliği yapmaktadır. Bu sebeple bor madeninin kullanıldığı bilimsel çalışmalara ilgi artmaktadır.

Bor madeni ve mineralleri çok uzun yıllardan beri çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. İnsan sağlığı için önemli bir yeri olan bor; uzun yıllar önce hasta tedavilerinde ve temizlik alanında kullanılmaya başlanmış olup daha sonraları insanlığın ihtiyaçları doğrultusunda farklı alanlarda yer bulmuştur. Bunların en başında tarım, kimya, savunma sanayi, nükleer enerji, metalürji, seramik ve cam sanayi gibi alanlar gelmektedir. Bu sayede bor, ülke ekonomisinin büyümesinde önemli bir pay sahibidir.

Buna paralel olarak, ülkemiz piyasasındaki bor ihtiyacı tamamen karşılanabiliyor olmakla beraber dünya genelindeki bor ihtiyacının da yüksek bir oranı ülkemiz tarafından karşılanmaktadır. İhracatı yapılan ve ülkemizde de birçok farklı sektörde kullanılan yüksek katma değeri olan bor uç ürünlerine örnek olarak; elementel bor, çinko borat, bor nitrür ve magnezyum diborür gösterilebilir. Bunun yanı sıra ülkemizde henüz üretilmemekte olan bir diğer bor uç ürünü veya özel bor ürünü grubu ise floroborik asidin tuzları olan floroboratlardır.

Floroboratların birçok kullanım alanı vardır. Tekstil endüstrisinde alev geciktirici, camlarda optik özellik arttırıcı, organik sentezlerde katalizör, böcek ve mantar oluşumuna karşı pestisit, kaplamada aktivatör ve polimerizasyon reaksiyonlarında reaktif olarak kullanımı başlıcalarıdır.

Yangınları veya yanmanın ilerleyişini engelleyebilmek ve böylece maddi ve manevi kayıpların önüne geçebilmek son derece önemlidir. Floroboratlar iyi bir alev geciktirici olarak bilinmektedir. Bu çalışmada ülkemizde henüz üretimi yapılmayan kullanılan sodyum floroboratin sentezlenmesini ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Sodyum floroborat; mekanokimyasal ve yaş yöntem yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünler ile çeşitli karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş

ve ürünlerin Limit Oksijen İndeksi (LOI) testi ile yanma esnasında alev alma süresine bağlı özellikleri gözlemlenmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİ VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1. Bor Elementi, Tarihçesi ve Özellikleri

Bor madeni çok uzun yıllardır var olmasına rağmen elementel bor ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J. L. Gay – Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir [1]. Tarihinin yaklaşık 4000 yıl öncesine kadar dayandığı ve ilk olarak Babilliler döneminde kullanıldığı tahmin edilmektedir. Uzak Doğu, Arap, Eski Yunan ve Roma topluluklarının geçmişte bor türevlerinden çeşitli alanlarda yararlandıkları bilinmektedir [2]. İlerleyen dönemlerde bor içeren doğal minerallerin çıkarıldığı farklı bölgeler de keşfedilmiştir. 1772 yılında İtalya'nın su kaynaklarında borik asit, 1836'da Şili ve Arjantin'de boratlar, 1864'te ise Kaliforniya ve Nevada'da bor yatakları bulunmuştur [3].

Türkiye'de ise ilk bor işletmeciliği 1861 yılında çıkartılmış olan Maadin Nizamnamesi'ne göre başlatılmıştır. 1865 yılında Susurluk'ta Fransız bir şirkete verilmesiyle başlayan işletmecilik daha sonraları Türk şirketleri tarafından devralınmıştır. Etibank ilk olarak 1958'de bor madeni işletmeciliğine başlamıştır. 1978'de çıkarılan 2172 sayılı yasa uyarınca bor madenlerine yönelik tüm faaliyetlerin tek elden yürütülmesine karar verilmiş olup Etibank A.Ş. yönetimine verilmiştir. 1998 yılındaki yapılandırmadan sonra şirketin adı Eti Holding A.Ş. olarak değiştirilmiştir ve buraya bağlı Eti Bor A.Ş. kurulmuştur. Bor minerallerinin işletilmesi günümüzde Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü bünyesinde [4].

Bor elementi periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen bir yarı metaldir. 3A grubundan olan bor, bu gruptaki tek metal olmayan elementtir. Atom numarası 5, atom ağırlığı ise 10,81 g/mol'dür. Görünüş olarak elmas ile oldukça benzerlik gösterir [5]. Elmaştan sonra sertlik derecesi en yüksek olan elementtir [3]. Borun 10 tane izotopu bulunmaktadır. Serbest halde (^{10}B ; %19,8) ve (^{11}B ; %80,2) şeklinde iki kararlı izotopa sahiptir. ^8B , ^{12}B , ^{13}B gösterimli radyoaktif izotopları da vardır. Elektronlarının dizilişi $1s^2 2s^2 2p^1$ şeklindedir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça elektrik iletkenliği artar [6]. Bor elementinin başlıca özellikleri Çizelge 2.1. ile gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Borun temel özellikleri [7]

Atom numarası	5	Isıl genişleme katsayısı (25-1050°C arası, re için)	$5 \times 10^{-6} - 7 \times 10^{-6}$
Atom ağırlığı (g/mol)	10,811	Knoop sertliği	2100-2580
Yoğunluk (g cm ⁻³)	2,34	Vickers sertliği	5000
CAS numarası	7440-42-8	Mohs sertliği (elmas-15)	11
Ergime noktası	2190+20T	Oda sıcaklığında fiziksel hal	Katı
Kaynama noktası (°C)	3660		

Yeryüzünde 200’den fazla farklı bor bileşiği bulunmaktadır. Bunlardan bazıları endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin ticari değeri yapısındaki bor oksit (B_2O_3) miktarı ile ilişkilidir [8]. Ticari olarak önem arz eden bor mineralleri Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2 Ticari değeri olan bor mineralleri [9]

Mineral	Formül	B ₂ O ₃ İçeriği (ağırlıklı olarak %)
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5
Kernit	Na ₂ B ₁₄ O ₇ .4H ₂ O	51
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₉ .7H ₂ O	49,8
Hidroborosit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5

Dünya üzerinde değerli bor yatakları Türkiye, Rusya ve Amerika’da yaygın olarak yer almaktadır. Bor yataklarının yer aldığı bu noktalar; Kaliforniya Eyaleti’nin yakınlarındaki “Mojave Çölü”, Güney Amerika’da “And Kemerı”, Türkiye’nin de içinde bulunduğu “Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı” ve Doğu Rusya’dır. Bunların dışındaki ülkelerde bor madeni yatakları yeterli miktarda bulunmadığı için bu durum bor madenine stratejik bir önem kazandırmaktadır. Bazı ülkelerin sahip olduğu bor rezervleri Çizelge 2.3. ile verilmiştir.

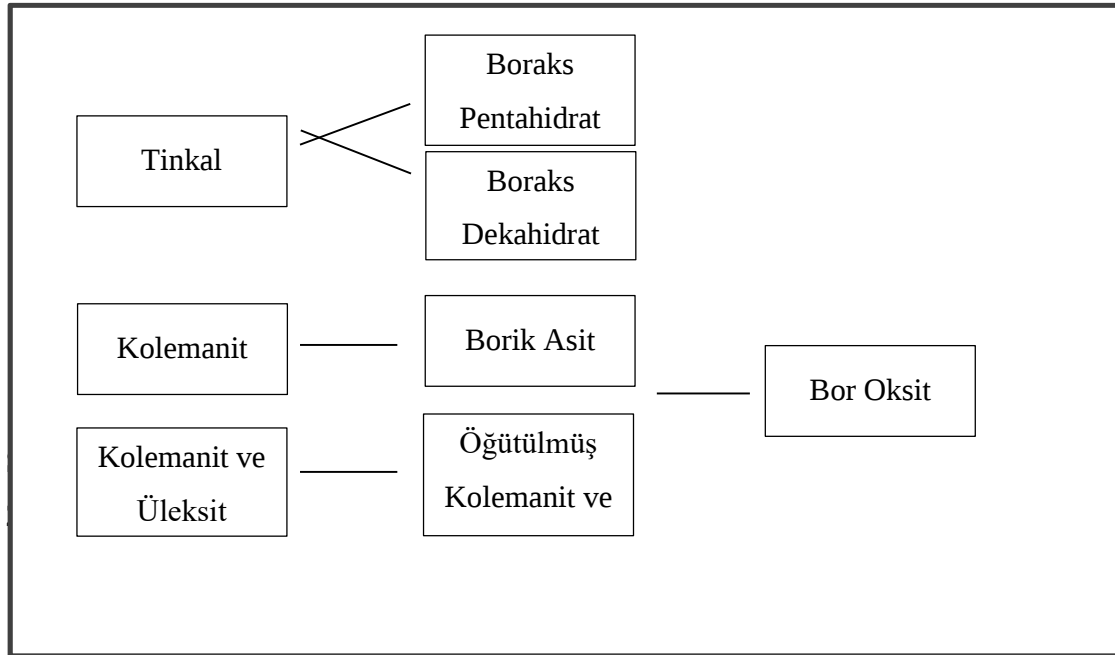
Çizelge 2.3. Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (2020) [10]

Ülke	Toplam Rezerv (B ₂ O ₃ olarak, milyon ton)	Dağılım %
Türkiye	956	73,6
Rusya	100	7,7
Amerika Birleşik Devletleri	80	6,2
Şili	41	3,2
Çin	36	2,8

Çizelge 2.3. (devam) Bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (2020) [10]

Peru	22	1,7
Sırbistan	21	1,6
Bolivya	19	1,5
Kazakistan	15	1,2
Arjantin	9	0,7
TOPLAM	1.299	100

Türkiye’de borun toprak yüzeyine yakın olması, işlenişinin kolaylığı ve yüksek miktarda bor oksit içermesi diğer ülkelere kıyasla ülkemize üstünlük sağlamaktadır. Dünya bor rezervinde neredeyse %73 oranında pay sahibi olan Türkiye’deki önemli bor yatakları Kırka/Eskişehir (tinkal), Bigadiç/Balıkesir (üleksit-kolemanit), Kestelek/Bursa (kolemanit) ve Emet/Kütahya (kolemanit)’dendir. En yaygın bor minerallerimiz ise kolemanit, tinkal ve üleksittir [10]. Bor mineralleri ve rafine bor ürünleri arasındaki ilişki Şekil 2.1. ile gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Bor mineralleri ve rafine bor uç ürünleri arasındaki ilişki [10]

Bor günümüzde gittikçe ticari önemi ve tüketim alanı artan bir maden kaynağıdır. Ülkemizde birçok farklı sektörde kullanılmaktadır. İlk sıralarda yer alan cam sanayi, seramik sektörü, tarım sektörü ve temizlik ürünleri ile bor, Türkiye’deki en büyük kullanım alanını oluşturmaktadır.

2.2.1. Cam prosesleri

Bor kullanımının en yüksek olduğu alanların başında cam sanayi gelmektedir. Borun birçok türevi cam ürünlerinde önemli bir bileşen olarak kullanılmaktadır. Örneğin; borosilikat camlar, cam yünü ve tekstil tipi cam elyafı üretiminde oldukça değer görmektedir. Borik asit ise değerli camların üretiminde önemli bir konumdadır; rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks haliyle kullanılmaktadır. Erimiş camın ara ürünlerine eklenen bor, malzemenin mukavemetini ve yüksek sıcaklık değerlerine çıkıldığında dahi izole olma gücünü artırır. Yeryüzünde çıkarılan borun neredeyse yarısı cam sanayinde rol almaktadır. Bunların yanı sıra bor, pencere ve şişe camı üretiminde daha nadir kullanılmaktadır [11].

2.2.2. Seramik sektörü

Ürün girdisinde borun en çok kullanıldığı bir diğer alan da seramik sanayidir. Seramik sırında ve porselen emayesinde bor kimyasalları kullanımı oldukça yaygındır. Çünkü erime aşamasındaki cam oluşumunu önler, pişirme süresini kısaltır, renklendirici malzemelerin çözünmesine yardımcı olur, pürüzsüz bir yüzey oluşturur, dayanım ve çizilmeye karşı direnci yükseltir, son ürüne parlaklık verir. Bu tür etkilerinden yararlanmak için malzemelere yaklaşık %18-33 oranında borik asit ve sulu boraks katılmaktadır. Ek olarak, bor katkılı emayeler ile kaplanan mutfak ürünleri, çelik, alüminyum, bakır, silahlar, kimya sanayisi teçhizatları vb. malzemelerin paslanmaya karşı uzun ömürlüdür [12].

2.2.3. Temizlik ürünleri

Bor kullanımının hem Türkiye’de hem diğer ülkelerde en yaygın olduğu alanlardan biri de temizlik sektörüdür. Gerek kişisel temizlik malzemelerinde gerek dış temizlik malzemelerinde bor ürünlerinden bolca faydalanılmaktadır. İyi bir beyazlatıcı ve yumuşatıcı olması, güçlü leke çözme ve pH dengeleyici olma gibi özellikleri sayesinde deterjan, sabun vb. temizlik malzemelerinde çokça kullanılır. Deterjanlardaki bor, giysileri yıpratmadan renk değişikliklerinin önüne geçer ve fazla su kullanımını engeller. Makine parçalarının aşınmadan kaynaklı olarak kısa sürede bozulmasının önüne geçer [13].

2.2.4. Nükleer sanayi

Nükleer reaktörlerde hızı yüksek nötron parçacıklarını absorblamak için bor iyi bir malzemedir. Özellikle ^{10}B izotopunun, radyasyona maruz kalan sistemlerde önemli bir koruma özelliği vardır. Değerli bir bor minerali olan kolemanitten ise nükleer atıkların depolanmasında faydalanılır. Santrallerde reaktivitenin kontrolü amacı ile soğutma sularına borik asit eklenir. Atom reaktörlerinin yapım malzemelerinde borlu çelikler ve alaşımlar kullanılır [14]. Bu gibi özelliklerinden dolayı bor, nükleer sanayi için ticari değeri oldukça yüksek bir elementtir.

2.2.5. Savunma sanayi

Askeriye ve savunma birliklerinde kullanılan ekipmanlar için bor çok kıymetli bir malzemedir. Silah, tüfek, top, namlu vb. teçhizat üretiminde, tank zırhlarında kullanılan güçlendirici seramik plakalarda kullanımı oldukça yaygındır [15]. Sebebi ise bor katkılı ekipmanların sertlik oranının ve dayanıklılığının artmasıdır. Bu durum bor madenine stratejik değer kattığından dolayı ilerleyen yıllarda savunma sanayinde bor rafine ürünlerinin kullanımının daha da yaygınlaştırılacağı ön görülmektedir.

2.2.6. Metalurji

Bor katkılı birçok bileşen ve malzeme geliştirilmektedir. Yüksek sıcaklık derecelerinde bozunmayan, yapışkan, koruyucu sıvı oluşturma özellikleri sebebiyle metal sanayinde cüruf yapma, akışkanlığı yükseltme ve ergitme sıcaklık derecesini de düşürmesi enerjiden tasarruf sağlama özellikleri dikkat çekicidir. Önemli bir bor bileşiği olan floroboratlara, kaplama sanayinde elektrolit görevi görmektedir. Borik asit nikel kaplamada kullanılmaktadır. Ferrobor ise alaşımların sertlik derecesini yükselme konusunda önemlidir [15,16].

2.2.7. Sağlık sektörü

Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) yönteminde ^{10}B izotopu kanser hastalığı tedavisinde kullanılmaktadır. Bilhassa beyin hastalıklarının tedavisinde sağlıklı hücrelerin belirlenip yok edilmesinde işe yarar. Vücutta bulunan bor, tabletler halinde üretilmeye ve diğer

vitaminlere de katılmaya başlanmıştır. Bunun yanında, osteopoz, kemik sağlığı, alerjen rahatsızlıklar için bor minerallerinden yararlanılmaktadır [16].

2.2.8. Tarım sektörü

Bitkilerde bor, polenleşme ve tohum üretiminde etkin rol oynar. Hücre bölünmesi, azot parçalanması, protein üretimi, şeker/nişasta dengesinin sürdürülmesi ve bunların taşınmasına katkı sağlar. Borun çözünürlüğü oldukça yüksek olduğu için topraktan atılması kolaydır. Topraktaki kalsiyum, potasyum ve azot derişimleri bitkinin bordan faydalanmasını sağlar. Bunlardan kalsiyum-bor oranı en mühimdir. Toparağın gübrenmesi esnasında boratlar herbisit (ot öldürücü) olarak da kullanılmaktadır [17].

2.2.9. Teknoloji sektörü

Işık fotonlarının transferinde bor katılmış optik cam elyaflarının önemi büyüktür. Fiber optik kabloların telefon ve bilgisayar üretiminde yaygın bir kullanım alanı vardır. Borik asit LCD ekranların üretiminde çokça kullanılır. Akım levhalarında kullanılan ham madde Türk kolemanitidir. Bu sebeplerle teknolojiyi ileri götürmekte borlu malzemeler büyük bir paya sahiptir. Bor, METGLAS olarak kullanıldığında manyetik özellik kazanır. Böylece bilgisayar ve arabalarda, elektrik ile çalışan güç sağlayıcılarda %70 oranında enerjiden kazanım elde etmeye yaramaktadır [18].

2.2.10. Alev geciktiriciler

Malzemelerin yanma özelliğini minimize edebilmek veya alevin yayılmasını engellemek için kullanılan maddeler alev geciktiriciler olarak adlandırılır. Borla kaplanmış olan bu maddelerin yanma esnasında hava ile etkileşimi kesilerek oksijenden kaynaklı alev alması engellenir ve zararlı CO₂ gazı salınımının önüne geçilmiş olur. Alev geciktirici olarak kullanılan malzemelerin başında floroboratlar gelir ve amonyum floroborat en fazla kullanılanıdır [15].

2.2.11. Bor fiberler

Bor fiberleri ile kuvvetlendirilmiş polimer reçinelerden bor fiber kompozitler elde edilmektedir. Havacılık ve uzay sanayi ekipmanları imalatında yararlanılan malzemelerdir ancak maliyeti düşük olmadığından dolayı sıklıkla kullanılamamaktadır. Spor ekipmanlarında da kullanılabilmektedir [16].

2.2.12. Yakıt sektörü

Yakıtlara katkı maddesi olarak eklenen sodyum tetraborat çok önemli bir bor bileşiğidir. Performans verimi yüksek olan enerji kaynağına uygun bir yakıtın üretimi için birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Hava araçlarında performansı yüksek olan yakıt kullanımı için diboran (B_2H_6) ve pentaboran (B_5H_9) gibi bor hidratların uygunluğu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Boranlar hidrojenlere kıyasla daha fazla performans göstererek yanmaktadır [19].

2.2.13. Farklı proseslerde kullanımı

Borlu bileşiklerin yanma önleyici olarak kullanıldığı bir diğer alan plastik sektörüdür. Baryum metaborat, çinko borat ve bor fosfatların kullanımı ilk sıralarda gelmektedir. Çinko boratlardan en çok PVC yapımında faydalanılmaktadır. Yanma esnasında reaksiyona girerek ortam sıcaklığını düşürerek alevlenme riskini azaltır [12].

Sodyum tetraboratlar yakıt içerisine, borat esterler de benzine eklenerek kullanılmaktadır. Bunun dışında boratlar ahşap malzemelerin dış etkenlerden kaynaklanacak deformasyonlarının da önüne geçen bir malzemedir. Bor karbür ve bor nitrür kullanımı kaplama alanında oldukça yaygındır. Çünkü sıcaklığın yüksek derecelere çıkılması durumunda kapladıkları malzemenin mukavemet gücünü artırırılar. Borakslar tekstil alanında kullanıldığında kumaşların renk değişiminin önüne geçmektedir [20].

Anlaşılabacağı üzere, bor katkılı malzemelerin kullanım alanı çok fazladır. Gıda, otomotiv, porselen, kağıt sanayilerinde de çok fazla yararlanılmaktadır [10].

2.3. Özel Bor Ürünleri

Bor elementi ülkemizin en değerli maden kaynaklarının başında gelmektedir. Gelişmiş teknoloji uygulamalarında kullanıma uygunluğu sebebiyle stratejik önemi ve ülke ekonomisine katkısı çok büyüktür. Her geçen gün ticari değerini katlayacak olan bor katkılı malzemeler geliştirmek adına çeşitli bilimsel çalışmalar yapılmakta olup ham ve rafine bor ürünlerinden birçok sektör ve alanda yararlanılmaktadır. Yaklaşık 175 tane bor nihai ürünü olarak adlandırılan “Özel Bor Bileşikleri” nin kullanım sahası oldukça geniştir.

Bor katkılı alaşımlar, bor tuzları ve organometalik bor bileşenleri ileri teknoloji ürünleri olmakla beraber eklendikleri diğer malzemelere de gelişmiş özellikler kazandırır. Kullanımı en yaygın bor ürünlerinin başında susuz borik asit, bor hidrür, bor nitrür, bor karbür, çinko borat, elementel (metalik) bor, ferrobör, floroboratlar, boranlar, bor fiberler gelmektedir [21].

Elementel bor: Bor tek başına element halinde bulunmaz. Elementel bor sentezi bor tuzlarının metallerle indirgenmesi yöntemiyle gerçekleşir. Çoğunlukla elektropozitif metaller ile bor halojenürlerin veya borik asit, boraksın redüksiyonu sonucu oluşur [8].

Çinko borat: $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ veya $4ZnO.6B_2O_3.7H_2O$ şeklinde gösterilen beyaz renkli ve toz yapıda bir malzemedir. Plastik ve kauçuklarda alev geciktirici olarak kullanılır. Hidrasyon suyunu çok yüksek derecelere kadar koruyabildiği için polimer oluşturma tepkimelerine imkan vererek düşük pigment yüküne olanak sağlar ve yarı şeffaflığı korur. Antimon oksit ile beraber kullanımı daha güçlü bir performans sağlar [15].

Bor fosfat: BO_4^{-1} , BO_3^{-3} ve PO_4^{-3} gruplarının ve protonlanmış şekillerinin anyonik özellikteki sistemlerinin ara ürün bileşikleridir. Ek olarak alümina fosfatların çoğuyla şekilsel bir ilişkiye sahiptir [22]. Bor fosfat, plazma gösteri panellerinde floresans etkisi yaratmaktadır [23]. Hidratasyon, dihidratasyon ve oligomerizasyonu kapsayan birçok reaksiyonda katalizör görevinde kullanılmaktadır [24]. Lityum bor fosfatlar yeniden şarj edilebilir lityum iyon pillerinde kullanılmaktadır [25]. Bu bileşiklerin üretiminde yüksek ısılı fırınlar, mikrodalga enerji metodu ve hidrotermal metot kullanılmaktadır.

Bor nitrür: Beyaz grafit olarak adlandırılırlar. Oldukça yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır (3000 °C), asitlerin ve ergimiş metallerin sebep olduğu kimyasal aşınmalara karşı dayanıklıdır. Kübik kristal kafes yapılı bor nitrürün sertlik dereceleri elmasa yakındır. Kimya ve metalürji alanlarında elektronik aletlerde de kullanılırlar. Nötron absorblama özelliğine sahip olması sebebiyle nükleer sanayi için önemli malzemelerdir [26].

Boranlar: B_nH_{n+4} yapısındaki bor hidrürlere verilen addır. B_2H_6 diboran, B_5H_9 pentaboran, $B_{10}H_{14}$ dekaboran önemli boranların başında gelmektedir. Boranlar birden fazla sentezleme yöntemiyle meydana getirilebilirler. $NaBH_4$ 'ün bor florür ile tepkimesi, asitlerle reaksiyonu, BCl_3 'ün H_2 ile 450°C sıcaklıkta Cu-Al katalizör eşliğinde hidrürleşmesi, boroksidin H_2 ortamında Al/ $AlCl_3$ sayesinde direkt olarak indirgenmesi şeklinde sentez yöntemleri sıralanabilir. Termal durağanlığı çok fazla değişmeyen boranlar ise diboranların 120-240 °C sıcaklık dereceleri arasında H_2 'den ayrılarak pirolizi ile üretilirler [21].

Bor elyaf: Cam elyafı 3 farklı tip olarak elde etmek mümkündür. Bunlar tekstil alanında kullanılan cam elyaf, izolasyon sağlayan cam elyaf ve optik tipi cam elyaftır. Tekstilde kullanılan cam elyaf ile üretilen malzemelerin mukavemeti yüksektir. Isıya ve kimyasal tepkimelere girdiğinde dirençlidir, maliyeti yüksek olmaz. Dokuma amaçlı ve cam elyaf (kompozit) eldesi için tercih edilebilir. Otomotiv sektöründe araçların iç ve dış aksamaları ile motor kısmında ve elektrik izolasyon proseslerinde, inşaat alanında tesisat işlerinde, kaplamalarda, yüzme havuzlarında ve yaya köprülerinde, kimyasal malzeme depolarında, tarım sanayinde kullanılan araçlarda, koruyucu nitelikteki spor malzemelerinde, deniz araçlarında kullanılmaktadır. Ek olarak, cam elyaf katkılı termoplastikler, malzeme taşıma ve depolamada sıklıkla kullanılmaya başlamıştır. İzolasyon tipi cam elyaf, binalarda ısı ve ses yalıtımını sağlamada, otomobillerde ise izolasyon panellerinde kullanılmaktadır [21]. Optik cam elyafından ise haberleşme alanında çokça yararlanılmaktadır. Günümüzde tekstil ve izolasyon tipi cam elyafların kullanımı, optik cam elyaflara göre daha yaygındır.

Bor karbür: Yüksek sıcaklık derecelerinde borik asit ve karbon elementinin tepkimeye girmesi sonucu oluşmaktadır. Oluşan bor karbür kütleler halinde olduğu için mikronizasyon işlemi ile mikron boyutlarına öğütülerek toz haline getirilir. Tozun saflık derecesini yükseltmek için asit ile yıkanır ve kurumaya bırakılır. Sertlik derecesi en yüksek malzemelerdendir. Ateş karşısında yüksek dayanıklılık gösterdiği için refrakter malzemesi

olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında, seramiklerin işlenmesinde, metal matriks kompozitlerde, balistik plaka üretimlerinde kullanımı bulunmaktadır. Nükleer santrallerde atık depolanmasında ve reaktör kontrol göstergelerinde kullanılır.

Sentezlenen bor karbür tozunun asit ile yıkama ve kurutma işlemleri sonrasında saflık derecesi yükseltilmektedir [27].

Sodyum bor hidrür: Periyodik sistemde aktinitler hariç elementlerin bor hidrürleri vardır ancak endüstride kullanımı yaygın olanlar alkali metallerin bor hidrürleridir. Girdikleri tepkimelerde genelde hidrojen kaynağı görevindedirler. Bor hidrürlerin en yaygın kullanılanı NaHB_4 şeklinde gösterilen sodyum bor hidrürdür. İlaç sektöründe kullanılan metal tuzlar için indirgeyici rol üstlenir. Saflaştırıcı malzeme olarak da kullanılırlar. Sulu çözeltileri kağıt endüstrisi için önemlidir; sodyum hidrosülfid içerikli ağartıcı üretiminde kullanımı yaygındır [28].

Ferrobör: Ferrobör sentez tepkimelerinde giren madde olarak bor oksit, borik asit veya bor cevherleri yer alır. Şarj olarak cevher+Fe talaşı+kok+kuartz karışımının kullanıldığı elektrik ark fırınında karbotermik redüksiyon ile veya şarj olarak bor oksit+ hematit+Al tozu+ateşleyici karışımının kullanıldığı alümina termik redüksiyon yöntemiyle sentezlenmektedir. Ferrobör katkılı alaşımlarda (Fe_2B , FeB) en çok kullanılan bileşenler B, C, Si ve Al'dir. Ferrobörün saflık derecesine bağlı olarak farklı kimyasallar karşısında gösterdiği özellikler de değişir. Saf FeB tüm sıcaklıklarda HCl ve H_2SO_4 karşısında yüksek dayanıklılık gösterir, HNO_3 içinde ise tümüyle çözünür. Ferrobör parlak gümüş renklidir ancak ortamdaki nem arttıkça rengi matlaşır. Damıtılmış su ile tepkimeye girer. Nd-Fe-B (Neodyum Ferrobör) mıknatısları, ferrobörden yararlanılan en önemli alanların başında gelir. Bu mıknatısların mukavemet ve kalıcı flaks özkütlesi çok yüksektir [21].

Floroborik asit: HBF_4 ile gösterilir. Hidrofloroborik asit, hidroboroflorik asit ve tetrafloroborik asit diğer adlandırmalarıdır. Oluşturduğu tuzlara floroborat denir. Floroborat anyonu BF_3 ve F^- iyonunun ürünüdür. B-F bağ uzunluğu ortalama 0,140 nm ile 0,145 nm arasındadır [29].

Çizelge 2.4. Floroborik asidin özellikleri [30,31]

Özellik	Değer
Oluşum ısısı (kJ/mol)	-
Sulu çözelti, 1 molal, 25 °C	1527
Borik asit ve HF (aq)	-123.34
BF ₄ ⁻ , gaz	-17654±42
BF ₄ ⁻ iyonunun entropisi J/(mol.K)	167
Özgül Ağırlık %48 lik çözelti	1.37
%42 lik çözelti	1.32
%30 luk çözelti	1.20
Yüzey gerilimi mN/m (=dyn/cm) 48% lik çözelti(25°C)	65.3
IR absorpsiyon (cm ⁻¹)	1000-1100

Floroborik asidin kullanılma amaçlarının en başında floroborat tuzlarının eldesi gelir. Alüminyum yüzey prosesleri ve elektrokaplama için batırma çözeltisi olarak da kullanılır [32]. Kompleks yapılı poliesterlerin üretiminde asit katalizörü olarak rol alır [33].

Bor triflorür: Bor ürünlerinden bir diğeri de çok fazla kullanım sahası olan bor triflorürlerdir. Organik malzemelerin üretiminde, Fridel-Krafts alkil tepkimelerinde katalizör görevi görür. Azot ve aromatik komplekslerin sülfürlenme reaksiyonlarına katılır.

Bor triklorür: Klor (Cl) gazının 1035°C’de boraks ve ham petrol artığı karışımı ile döner fırın içerisinde tepkimeye girmesi sonucu oluşur. Üretim yeri ABD olması ile beraber senede 350 tondan fazla üretilmektedir. Bor hidrür, bor nitrür, ekstra saf elementel bor, bor fiber sentez tepkimelerinde, katyon polimerizasyonlarında katalizör görevinde, Al, Mg, Zn ergitilme işlemlerinde ortamdan nitrür, karbür, oksitlerin uzaklaştırılmasında, düşük oranda bor miktarına sahip bor klorür sentezlenmesinde ve elektronik malzemelerde hammadde olarak kullanılır [21].

2.3.1. Floroboratlarda

Floroborik asidin metal oksit hidroksit veya karbonatlar ile tepkimesi ile elde edilir. Suda çözünme özellikleri olmakla beraber alkali metallerden elde edilen tuzların çözünürlüğü daha düşüktür. Sodyum, potasyum ve amonyum floroborat tuzları kristal yapılıdır.

Metallerden elde edilen floroborat tuzlarının çoğu metanol ve etanolde çözünme gösterir. Isı verilen floroborat tuzlarının yapısı değişime uğrar ve BF_3 'e dönüşürler [34]. Ek olarak, floroboratlar susuz ortamda veya inert çözücünde (HF , BrF_3 , SO_2) BF_3 'ün bir metal florür ile tepkimesi sonucu elde edilebilir.

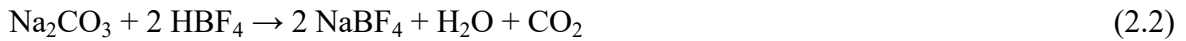
Amonyum floroboratlar ve erimiş haldeki alkali metallerin floroboratların metal oksitleri çözme gücü yüksektir. LiF ve NaBF_4 'ün karışımı nükleer reaktörde soğutucu görevinde ve fisyonu uğrayabilen malzemeler için bir çözücü olarak kullanılır. NH_4BF_4 ün nitro bileşiklerinden oluşan karışımlar iyi bir patlayıcı malzemedir. Alkali metal floroboratlar ve floroborik asitler polimerizasyon reaksiyonlarında ve organik sentezde katalizör olarak kullanılırlar. Elektrokaplamlarda tranzisyon metal floroboratlarından yararlanılır. Floroborat tuzlarının bir kısmının çözeltileri oldukça iletken olduğu bilinmektedir.

Önemli floroboratlardan birkaçı aşağıda detaylıca verilmiştir.

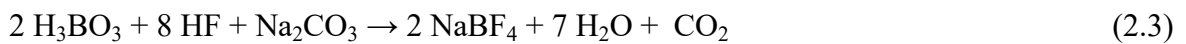
Sodyum floroborat

NaBF_4 şeklinde formüle edilir. İnorganik özelliktedir. 26°C 'de 100 mL suda 108 g çözünme gösterir, organik çözeltilerde çözünme gücü buna nazaran daha düşüktür. İki şekilde sentezlenebilmektedir.

İlk olarak, sodyum hidroksit veya sodyum karbonatın floroborik asit ile nötralize olma tepkimesine dayanır.



Diğer yöntem ise borik asit, hidroflorik asit ve sodyum karbonatın tepkimesidir [35].



Katalizör olarak NaBF_4 , polikarbonatların eldesi amacıyla gerçekleştirilen tepkimelerde, halkalı oligoesterlerin sentez tepkimesinde rol alır. Bunun yanında sodyum floroboratın pamuklu ve yapay ipek kumaşlar için alev geciktirici etkisi vardır [36,37].

Potasyum floroborat

Floroborik asidin, potasyum hidroksit veya potasyum karbonat ile tepkimeye girmesinden elde edilir. Zımpara taşına katıldığında ortamın çalışma sıcaklığının düşmesini sağlar [38]. Titanyum ve paslanmaz çelik gibi ateşe dayanıklı maddelerin yanma olasılığını düşürür. Poliüretan malzemelerde aleve karşı gösterilen direncin yükseltilmesi için kullanılır. Ek olarak, potasyum floroboratın elektrolizi sonucu saflık derecesi oldukça yüksek elementel bor sentezlenebilir [39].

Bakır floroborat

Mavi renkli, kristal yapılı, suda çözünebilir, alkolde daha az çözünebilir bir bor ürünüdür. Açılma tepkimeleri, gem-diasetat dönüşümü ve Thia-Michael tepkimelerinde en yaygın kullanılan katalizörlerin başında gelir [35].

Amonyum floroborat

NH_4BF_4 şeklinde formüle edilir. Beyaz renkli, kristal yapılı bir malzemedir. Kristal yapısı düşük sıcaklık derecelerinde ortorombik, yüksek sıcaklık derecelerinde ise kübik bir hal alır [40]. Amonyum hidroksit ve floroborik asidin tepkimeye girmesi ile elde edilir [41]. Alev geciktirici madde sentezinde, metal ve lehimlemelerde, bazı organik tepkimelerde katalizör görevinde, zehirli mantarlara ve böceklerle karşı kullanılmaktadır.

2.4. Alev Geciktiriciler

Yangınlarda meydana gelen zararları ve kayıpları minimize edebilmek amacıyla bazı tedbirler alınmalıdır. Bu durum baz alındığında, bazı kimyasallar kullanılmaktadır. Kullanılan bu kimyasalların yanmayı önleyici/geciktirici nitelikte olması oldukça önemlidir. Bir maddenin içerisindeki alev geciktirici malzemelerin ana maddenin işleme niteliklerine müdahalesi olmaması, sadece oksijen indeksini azaltması gerekmektedir [42]. Limit oksijen indeksi, bir

maddenin yanması için ortamda var olması gereken en az seviyedeki oksijen miktarıdır. Alev geciktiricilerden yavaş ve az miktarda duman çıkarması ve zararlı olmaması beklenmektedir. Düşük maliyetli olmalıdır [43].

Alev geciktiriciler 4 sınıfta incelenmektedir [8]:

- Halojen katkılı olanlar
- Fosfat katkılı olanlar
- Metal hidroksit katkılı olanlar
- Bor katkılı olanlar

Bor içerikli alev geciktiriciler hakkında kapsamlı bilgilere aşağıda yer verilmiştir.

Bor katkılı alev geciktiriciler:

Isıya karşı durağanlığı olan, az miktarda toksisiteye sahip ve duman azaltıcı özellikteki malzemelerdir. Yanma sırasında cama benzer bir yapıda tabaka oluşturur ve bu şekilde oksijen (O_2) gazı ile yanan maddenin etkileşimini kesmeye yardımcı olur. Sıklıkla kullanılan alev geciktiriciler; borik asit, boraks, çinko borat ve baryum metaborattır [36].

Bor içerikli alev geciktiricilerin katkı malzemesi olarak kullanıldığı alanlar vardır. Bunlar daha çok selüloz içeren malzemelerin (tekstil, kağıt, ahşap vb.) ve sentetik polimerlerin (naylon, epoksi, PVC, EPDM vb.) üretim prosesleridir. Selülozik yalıtım malzemesi amacı ile de kullanılabilirler. Doğada haşerelerle mücadelede bor katkılı alev geciktiriciler işe yaramaktadır. Yanmayı engelleme veya geciktirmede bor katkılı malzemelerden 3 şekilde yararlanılabilir:

Koruyucu tabaka oluşması: Yanma sırasında kolaylıkla yanabilen bor bileşikleri erimeye geçen cisimlerin üzerini kaplar ve yanan bölgenin O_2 gazı ile temasını kesmiş olur. Özellikle bor katkılı polimerik alev geciktiricilerden yanma gerçekleşirken önemli miktarda kül meydana gelmektedir. Oluşan kül, yanan maddenin yüzeyini örterek yanmanın önüne geçmektedir.

Alev seyreltici etkinliği: Birtakım borat ve halojenürlü polimerler yanma sırasında reaksiyone girmesiyle tutuşabilirliği daha az seviyedeki halojenürler sentezlenir. Bu şekilde maddenin yanma olasılığı düşmektedir.

Soğutma etkisi: Bazı borat ve borik asitler bir aradayken sıcaklığa bağlı olarak su oluşturabilirler. Bu da alevin sönmesini sağlar. Yanmayı engelleyecek bir diğer kimyasal da çinko borattır. Ürünün üreticisi Rio Tinto Borax bununla ilgili bazı bilimsel çalışmalar yapmaktadır. Bu kimyasalın sıcaklık karşısındaki davranışı ve su kaybetme sıcaklığı bu çalışmalarda önemlidir. Çinko borat; PVC, politetrafloretilen ve halojenli polistiren içerikli polimerlerde ve bazı poliamit sistemlerinde kullanılmaktadır. PVC katkılı polimerlerde çinko borat kullanılmaya başlandığından beri ısı dağılımının ve Karbonmonoksit (CO) gazı oluşumunun azaldığı saptanmıştır [18].

2.5. Yanma Önleyici Test Yöntemleri

Malzemelerin yanmaya karşı gösterdikleri dayanım performansını incelemek için kullanılan test metotları aşığıda verilmiştir:

- Tutuşabilirlik testleri
- Alev yayılma testleri
- Sınırlayıcı (limit) oksijen indeksi
- Isı salma testleri
- Duman testleri [44].

2.5.1. Sınırlayıcı (limit) oksijen indeksi (LOI) test yöntemi

Ürünlerin yanma özelliklerinin incelenmesi ile yanmayı sürdürmesi için gereken en az O₂ gazı konsantrasyonunu belirlemek için gerçekleştirilen bir test yöntemidir. LOI değeri malzemenin yanmayı sürdürebilmesi için ihtiyaç duyduğu O₂ miktarını (%) gösterir. LOI değerinin yüksek olması, malzemenin yanmasının daha zor olduğunu ifade eder (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5. Alev geciktiricilerin derecelendirilmesi [41].

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

ASTM D 2863-00 Standart Testi: O₂ ile N gazları var olan bir yerde madde aleve maruz bırakıldığında ısı ile tutuşmasına sebep olan en az miktardaki O₂ derişimi % hacim şekli ile gösterilir. Analiz 3 seviyeden oluşmaktadır:

1. Maddenin en uç tarafından alev ile tutuşması sağlanır,
2. Tutuşmanın madde üzerinde yayılması için beklenir,
3. LOI sonucu bulunur ve kategorizasyonu yapılır.

Analiz ASTM D 2863-00 Standardı uyarınca 21-25°C sıcaklık aralığında başlatılır. Çok güçlü yanmayan belirli seviyedeki alevin, maddenin en uç tarafından sürekli hareketi sağlanarak yaklaşık 30 saniye uygulanıp 5 saniye aralıklarla uzaklaştırılmasıyla, maddenin kendi kendine yanmasının sürüp sürmeyeceği incelenir. Madde hemen yanıyorsa analizin başlangıç O₂ derişimi %18 olarak alınır. Az bir şekilde içten yanmaya devam ediyorsa başlangıç %21, sönüyorsa %25 olarak belirlenir [16].

2.6. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrum

Bu teknik ile katı, sıvı ya da gaz örneklerden kızılötesi (infrared) spektrum alınmaktadır.

Bu tekniğin avantajlarından biri aynı anda geniş bir skalada spektral veriler elde edebilmektir. Organik ve inorganik bazlı maddelerin kalitatif ve kantitatif analizlerini az miktar ile çok kısa sürede gerçekleştirmek ise bir diğer avantajıdır [45].

Tekniğin bir dezavantajı ise suyun kızılötesi dalga boyunda güçlü sinyal vermesinden dolayı bazı bantları maskeleyesidir. Özellikle protein spektrumlarında bu durum sıklıkla yaşanmaktadır. Bu durumu engelleyebilmek için analiz aşamasında hazırlanan örneklere su yerine döteryum (D₂O) katılabilir ya da sulu analiz yapmak yerine kuru şekilde çalışılabilir.

2.7. X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi

X-ışınları difraksiyonu (XRD) tekniği sayesinde toz haline getirilmiş malzemelerin yapısal karakterizasyonu ile ilgili bilgi edinilmektedir. Örnek üzerine gönderilen X-ışınları Bragg Kanunu'na göre kırınımına uğrayarak, malzemenin kristal kafes yapısı ile ilgili bilgilere ulaşılmasını sağlar. Özellikle metal ve polimerik malzemelerin, steroidlerin, vitamin ve antibiyotiklerin incelenmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Tüm maddeler kendine özgü bir difraksiyon sonucuna sahiptir. Bilinmeyen bir maddenin tanımlanması, başka bir referans madde difraksiyon şekilleri baz alınarak yapılmaktadır. Başka birçok teknik ile elde edilemeyen malzeme yapısı verileri sunduğu için çok önemli bir tekniktir. Metalürjik ve jeolojik birçok bilimsel çalışmada bu teknikten faydalanılmıştır [46].

2.8. Partikül Boyut Analizi

Partikül boyut analizi ile partiküllerin boyut aralığını saptamak, morfolojik yapının incelenmesinde kullanılan tekniklerden biridir. Özellikle küçük boyutlu partiküllerin ölçümü Mie Teorisi'ne göre gerçekleştirilir. Bu teoriye göre tanelerin opak olup olmamasına yani ışığın ortam içerisinde kırılıma uğraması ve geçirgenlik göstermesi özelliklerine bağlı olarak, Keck and Müller tarafından tanımlanan formüle dayalı bir hesaplama sonucu boyut verilerine ulaşılır [47]. Partikül boyut ölçümleri kuru ve yaş metot olarak iki şekilde gerçekleştirilebilir. Yaş metot ile ölçümlerde malzemeye uygun dispersant seçilerek, partiküllerin dispersant içerisinde homojen bir dağılım göstermesi oldukça önemli bir parametredir.

Toz metalürjisinde, seramik sanayide, boya ve mineral analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Malzemenin yüzey yapısı, akışkanlığı, ışık geçirgenliği, kimyasal reaktifliği gibi özellikleri tane boyutu ile bağlantılıdır [47].

2.9. Literatür Çalışmaları

Aydın (2015) çalışmasında hem yaş hem de mekanokimyasal yöntemleri kullanarak çinko floroborat sentezi gerçekleştirmiştir. Mekanokimyasal yöntemde, çinko florür ve elementel bor hammadde olarak kullanılmış olup reaksiyon için optimum mol oranları ve süre belirlenmiştir. Çalışmaların sonucunda, reaktantların (n_B/n_{ZnF_2}) değeri 1,6:1 olarak

belirlenmiştir. Bilyeli öğütücüde 3000 dakika optimum süre olarak hesaplanmıştır. Çinko floroboratin saflık oranı %82'dir. Kullandığı ikinci yöntem olan yaş yöntem reaksiyonunun reaktantları ise çinko oksit ve floroborik asittir. Reaksiyona ideal şartları belirlenmiştir. ($n_{\text{HBF}_4} / n_{\text{ZnO}}$) değeri 1,5:1, reaksiyonun sıcaklığı 90°C olarak bulunmuştur ve ürünün saflık oranı %98'tir. FT-IR, TGA ve BF_4^- konstantrasyon ölçümleri yapılmıştır. Ürünün alev geciktirici özelliği LOI test yöntemiyle incelenmiş olup tekstil alanında kullanımına uygunluğu belirtilmiştir. Mekanokimyasal yöntemle ürün eldesinin daha maliyetli olduğu vurgulanmıştır [48].

İpek (2018) çalışmasında hem mekanokimyasal hem yaş yöntemle bakır floroborat sentezi yapmıştır. Mekanokimyasal yöntemde reaktant olarak bakır florür ve elementel bor kullanılmıştır. Reaktantların mol oranı ($n_{\text{B}}/n_{\text{CuF}_2}$) 0,85:1 ve ürünün verimi %84,5 olarak hesaplanmıştır. Bilyeli öğütücüde optimum süre 1500 dakika olarak bulunmuştur. FT-IR ve BF_4^- iyon seçici elektrotlar ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yaş metotta reaksiyona girenler bakır oksit ve floroborik asittir. Reaksiyon için optimum süre 120 dakika olup reaktantların mol oranı ($n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{CuO}}$) 1,7:1, reaksiyonun sıcaklığı 90°C olarak belirlenmiştir. %95,3 verim ve %97 saflıkta ürün sentezlenmiştir. Son aşamada, LOI testi uygulanarak bakır floroboratin katkısız kumaşa LOI değeri 16 bulunmuş iken, %60 bakır floroborat çözeltisi katkılı kumaş için 55'ten yüksek olduğu görülmüştür. Böylece bakır floroboratin alev geciktirici özelliğinin çok iyi olduğunu göstermiştir [49].

Biberoğlu (2021) çalışmasında hem mekanokimyasal hem yaş yöntemle kobalt floroborat sentezi yapmıştır. Mekanokimyasal yöntemde reaktant olarak kobalt florür ve elementel bor kullanılmıştır. Reaktantların ($n_{\text{B}}/n_{\text{CoF}_2}$) değeri 1:1 çıkmış olup öğütücüde optimum süre 2000 dakika olarak bulunmuştur. FT-IR ve BF_4^- iyon seçici elektrotlar ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kobalt oksit ile floroborik asit yaş metot ile sentezlenmiştir. Reaksiyon için optimum süre 90 dakika olup reaktantların ($n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{Co}_3\text{O}_4}$) oranı 12:1, reaksiyonun sıcaklığı 90°C olarak belirlenmiştir. Ürünün saflık derecesi %97'dir. Çalışmanın sonucunda, LOI testi uygulanarak kobalt floroboratin katkısız kumaşa LOI değeri 16 iken, %50 bakır floroborat çözeltisi katkılı kumaş için 36 çıkmıştır. Bu sonuçla beraber bakır floroboratin oldukça iyi bir alev geciktirici olduğu gösterilmiştir [50].

Gürü ve Çakanyıldırım (2010), inert gaz barındıran bir bilyeli öğütücüde, yüksek sıcaklık veya basınç uygulamadan, NaBO_2 ve MgH_2 reaktantları ile sodyum bor hidrür (NaBH_4)

sentezlemişlerdir. Kat faz tepkimesi kullanılarak 3 set halinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Al, Na ve Na_2CO_3 vb. maddelerin hidrojenasyon tepkimesindeki özellikleri incelenmiştir. FTIR, iyodometrik metot ve dehidrojenasyon analizleri yapılmıştır. 11 saatlik optimum tepkime süresinde %30 aşırı MgH_2 eklendiğinde verim %70 bulunmuştur. Sodyum bor hidrür, etilen diamin ile saflaştırıldığında verim yükselerek %92,3 olarak hesaplanmıştır [51].

Ayar (2007) çalışmasında yaş ve kuru metotlar ile sentezleme yapmıştır. Sulu çinko borat ile susuz çinko borat üretimi yapıp bunların artan sıcaklığa bağlı olarak pigment görevinde kullanılıp kullanılamayacağını incelemiştir. Reaktant olarak yaş yöntemde borik asit ve çinko oksit, kuru yöntemde ise elementel çinko ve bor oksit kullanılmıştır. Sentezlenen ürünlere alkid bazlı boyalar eklenerek 400 °C'ye kadar yanmadığını incelemiştir [15].

Usta (2011) çalışmasında mekanokimyasal yöntem ile speks tipi bilyeli öğütücüde sodyum amitten sodyum bor hidrür sentezi gerçekleştirmiştir. Tepkimenin stokiometrik oranlarına göre %30'dan fazla magnezyum hidrür kullanmış olup 500 dakika boyunca tepkimenin devam etmesi sonucu en verimli sonucu elde etmiştir. Elde edilen ürün etilen diamin ile saflaştırılmış olup %84 verimle sentezi sonlandırmıştır [52].

Arslan ve Gürü (2013) yaptıkları çalışmada, inert ortamda reaktant olarak bor ve karbonu kullanarak mekanokimyasal yöntem ile bor karbür sentezlemişlerdir. Oluşan ürün 1550°C sıcaklık değerinde sinterlenmiş ve bor karbür kristalleri elde edilmiştir. Bor karbür kullanılarak stratejik önemi yüksek seramik metalik kompozit madde üretilmiş olup dayanım testleri uygulanmıştır. Farklı stokiometrik oranlarda hazırlanan Al- B_4C kompozitleri bilyeli reaktörde öğütülmüş ve atmosferik ortamda sinterlenmiştir [53].

Barış, Şimşek, Yılmaz, Bilen ve Akkur (2014) mekanokimyasal yöntemle, yüksek enerjili bilyeli reaktörde, argon atmosferi altında tungsten oksit, bor oksit ve indirgeyici olarak magnezyum kullanarak 350 rpm dönme hızında, 30 saat tepkime sonrasında HCl ile saflaştırma ile tungsten diborür nanoprçacıkları sentezlemişlerdir [54].

Bilen, Gürü ve Çakanyıldırım (2013) yaptıkları çalışmada NaCl , B_2O_3 ve MgH_2 kullanarak mekanokimyasal yöntem ile %95 saflıkta sodyum bor hidrür sentezlemişlerdir. Tepkimenin

optimum süresi 1000 dakika, reaktant mol oranı (MgH_2/NaCl) 1:1'dir. XRD, SEM ve EDX analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapmışlardır [55].

Atalay (2012) gerçekleştirdiği çalışmada spex tipi bilyeli öğütücüde, magnezyum oksit ve borik asit reaktantlarını kullanarak magnezyum borat sentezlemiştir. Tepkime için optimum süre 60 dakika olup sıcaklık değeri 900°C 'dir. Elde edilen ürün boyaya katılmış ve alev geciktiriciliği incelenmiştir. LOI test sonucu 39 çıkmış olup, ürünün alev geciktirici olarak kullanılabileceği saptanmıştır [56].

Prajnashree ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada praseodyum oksit içerikli çinko floroborattan üretilmiş cam malzemeleri inceleyip, malzeme yapısı üzerine çalışmışlardır. Bu camların derişim ile ilişkili şekilde yoğunlukları, kırılma indeksleri, yarıçapları, mukavemetleri incelenmiştir [57].

Çelik (2019) çalışmasında sodyum ve potasyum floroboratlarının sentezi ve kristalizasyon analizleri üzerine çalışmalar yapmıştır. NaBF_4 için 250 rpm karıştırma hızında ve farklı sıcaklıklardaki doymuş çözeltilerini farklı derecelere soğutarak nükleasyon sıcaklıklarını bulmuştur. Her çözeltinin kritik nüklei yarıçapı (r) ve molekül sayısı (i), oluşum enerjisi (ΔG_v), nüklei oluşumu için ihtiyaç duyulan kritik enerji (ΔG^*) verileri hesaplanmıştır. Sodyum floroboratin sentezi sırasında reaktantlar (sodyum karbonat ve floroborik asit) arasındaki tepkimenin aktivasyon enerjisi $12,11\text{kJ/mol}$ hesaplanmıştır. Floroborik asit için reaksiyon derecesi 1,4 ve sodyum karbonat için reaksiyon derecesi 1,25 olarak hesaplanmıştır. Kristal boyut ölçümü için çözeltinin MSMRP kristalizöründe kararlı halde kalma süresi 160 dakika şeklinde hesaplanmıştır. Parametreler yükseltildikçe kristal boyut dağılımının düştüğü gözlemlenmiştir. Potasyum tetrafloroborat (KBF_4) için verim, kristalizasyon ve reaksiyon kinetiğini etkileyen parametreler belirlenmiştir. İdeal karıştırma süresi 30 dakikadır. Kalsiyum klorür safsızlığı ve borik asit katkısı tepkime verimini düşürmektedir. Karıştırma hızı tepkime verimini önemli ölçüde etkilememektedir ancak 700 rpm'de verimi düşürdüğü gözlemlenmiştir. Reaktiflerin derişiminin artması KBF_4 'ün partikül boyut dağılımını artırmaktadır [58].

Karabulut (2015) bu çalışmada reaktant olarak kolemanit ve bor oksit kullanarak kalsiyum borhidrür sentezlemiştir. FT-IR analizinden yararlanılmıştır. Katı faz tepkimesi ile verim artırılmış, maliyet düşürülmüştür. Kolemanit kullanılarak sentezlenen kalsiyum borhidrür

%93 verimde, bor oksitten sentezlenen kalsiyum borhidrür %96 verimde, katalitik dehidrojenasyon ile 45°C'deki kalsiyum borhidrür ise %99 verimde hesaplanmıştır. Sodyum borhidrürün aktivasyon enerjisi 44,61 kJ/mol, kalsiyum borhidrürünki ise 45,445 kJ/mol olarak bulunmuştur [59].

Nikolova ve Georgiev (2009) bu çalışmada floroborik asit ve çinko oksit ile oda sıcaklığında $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sentezi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen çözeltiye 6 saat boyunca 328 K'de vakum ile filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Soğutulup kurumaya bırakılan çözülden şeffaf kristaller meydana gelmiştir. Üretilen maddenin termal nitelikleri TG-DTA ve DSC testleri ile incelenmiştir [60].

US3432256A (US Patent, 1969) sayılı ABD patent çalışmasında mevcut çalışmalardan farklı olarak, kalay floroborat sentezinde verimi yüksek ve maliyeti düşük bir proses geliştirilmesi hedeflenmiştir. Başka metal bir bileşenin reaksiyona eklenmesine ihtiyaç duyulmadan sulu floroborik asidin kalay vasıtasıyla gerçekleşen reaksiyonunu daha kısa sürede gerçekleştirerek sulu çözelti meydana getirilmiştir. Redüksiyondan sonra çözeltinin artık kullanılabileceği ve öncesinde buharlaştırarak yüksek konsantrasyon elde edilebileceği, %50-%70 seviyelerinde kalay floroborat katkılı çözelti oluştuğu görülmüştür [51].

Canöz (2017) bu çalışmasında mekanokimyasal sentez yöntemini kullanarak magnezyum diborür (MgB_2) üretimini Argon gazı atmosferinde gerçekleştirmiştir. Optimum deney koşulları olarak bilye/toz oranının 8:1, öğütme süresinin 7 saat olduğu bulunmuştur. Elde edilen madde 700°C'de Argon atmosferinde sinterlenmiştir ve sonrasında farklı konsantrasyonlardaki HCl çözeltileri ile 30 dakika boyunca liç işlemine tabi tutularak safsızlıklar giderilmiştir. 0,1 M HCl saflaştırma için yeterli olmuştur. XRD ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEMEDS) ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda, magnezyum diborürün yüksek verim ve saflıkta sentezlenebildiği görülmüştür [61].

Ceyhan (2020) çalışmasında reaktant olarak borik asit ve amonyum hidrojen florür kullanarak amonyum floroborat (NH_4BF_4) sentezlemeyi ve reaksiyon parametrelerini incelemeyi hedeflemiştir. Bu doğrultuda, tepkimeye girenlerin besleme oranı, tepkime sıcaklığı, karıştırma hızı, karıştırıcı tipi ve ikinci çözücü etkilerini göstermiştir. XRD, FT-IR ve SEM analizleri ile sentezlenen ürünlerin yapısal özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Optimum reaktant besleme oranı 1:2, tepkime sıcaklığı 90°C, karıştırıcı tipi sıcak hava olarak belirlenmiştir. Limit oksijen indeksi analizi ile üretilen amonyum floroboratın çok iyi bir alev geciktirici malzeme olduğu gösterilmiştir [62].

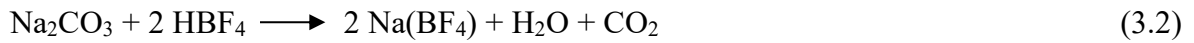
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE MALZEME YAPISI ANALİZLERİ

3.1. Deneyisel Çalışmalar

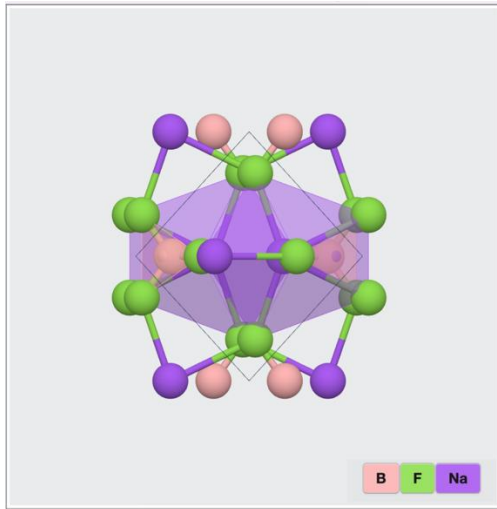
Sodyum floroborat sentezi mekanokimyasal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Elementel bor ve sodyum florür mekanokimyasal yöntem ile Eş 3.1’de gösterilen tepkimeye sokulmuştur.



Ek olarak, mekanokimyasal yöntem ile karşılaştırma yapabilmek için sodyum karbonat ve floroborik asit yaş yöntem ile Eş 3.2’de gösterilen tepkimeye sokulmuştur.



Sodyum floroborat bileşiğinin molekül yapısı Şekil 3.1 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Sodyum floroboratın molekül yapısı

Çizelge 3.1. Tepkimeye giren maddelerin özellikleri

Reaktifler	Tedarikçi Firma	Saflık (%)
NaF	Merck	99,99
B	Sigma-Aldrich	99,9
Na ₂ CO ₃	Merck	99,9
HB ₄	Sigma-Aldrich	50

3.1.1. Mekanokimyasal metot ile sodyum floroborat üretimi

Malzemelerin katı durumdan toz hale mekanik öğütücüler yardımı ile getirilmesi işlemidir. Hedeflenen partikül boyutları bilyeli öğütücü sayesinde elde edilir. Karmaşık olmayan, çevreye duyarlı ve düşük maliyetli bir yöntemdir [63]. Güçlü mekanik kuvvet uygulanarak maddenin yapısının bozularak değişik yapıları meydana getiren bir işlemdir.

Öğütme boyunca çarpışan bilyelerden reaktiflere mekanik enerji aktarılarak malzemeler toz haline gelir. Tane boyutları küçülerek spesifik alanı ve yüzey enerjisini artırmış olur. Bu tür yapısal değişikliklerle beraber kimyasal değişiklikler de meydana gelir. Kimyasal değişikliğe sebep olan tepkimelere mekanokimyasal tepkimeler denir [64]. Mekanokimyasal yöntem, bilinen teknikler ile sentezlenmesi güç olan alaşımlarda ergime ve katılaşma fazlarındaki zorlukları yok etmek için önemli bir teknik haline gelmiştir. Aynı zamanda seramik ve kompozit madde üretiminde kullanılan bir tekniktir.

Mekanokimyasal yöntem için önem taşıyan özellikler aşağıda vurgulanmıştır.

Toz partiküllerin eşit oranda dağılımı sağlanarak malzemenin tüm bölgeleri için aynı aktif özellik sağlanabilir. Öğütücüde kalma süresine bağlı olarak sinterleme sıcaklığı bir hayli düşürülebilir. Öğütme işleminin başlaması için oda sıcaklığı yeterli bir parametredir. Öğütme için çelik bilyeler tercih edilmektedir. Reaktör içerisindeki karışım kararlı hale erişene kadar öğütme devam edebilmektedir [65].

Tepkimeyi etkileyen değişkenler; öğütme süresi ve hızı, bilye/toz ağırlık oranı, öğütme cihazı kabıdır. Bunlar içinde en önemli değişken öğütme süresidir. Süre, tozun kırılma ve soğuk kaynaklanma aşamaları arasında düzenli bir zaman aralığının yakalanması yoluyla belirlenir. Öğütücünün tipi, devri, sıcaklığı ve bilye/toz oranı da süre değişkenini etkiler. Toz gerekenden fazla sürede öğütülürse safsızlık miktarı artar ve istenmeyen faz oluşumları

meydana gelir. Bilye/toz oranı da önemli olan bir başka değişkendir. Oranın 1:1'den 220:1'e kadar denenerek çalışıldığı bilinmektedir ancak spex tipi öğütücülerde çoğunlukla 10:1 oranı tercih edilir [66].

Öğütme esnasında bilyeler kabın iç çeperlerini aşındırdığı ve aşınmadan dolayı kopan partiküllerin tozun yapısını değiştirdiği için kullanılan öğütme kaplarının malzemesi önemlidir. Sertlik derecesi artırılmış çelik ve krom çeliği, takım çeliği, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, tungsten karbür, tungsten karbür kaplı çelik gibi korozyon etkilere dayanımı yüksek olan malzemeler kullanılmaktadır. Bazı uygulamalar için bakır, titanyum, safir, sert porselen gibi malzemelerden de yararlanılabilir. Kaplar için seçilen malzeme kadar kabın şekli de önemlidir. Yaygın olarak düz ve yuvarlak kenarlı kaplar kullanılmaktadır [65].

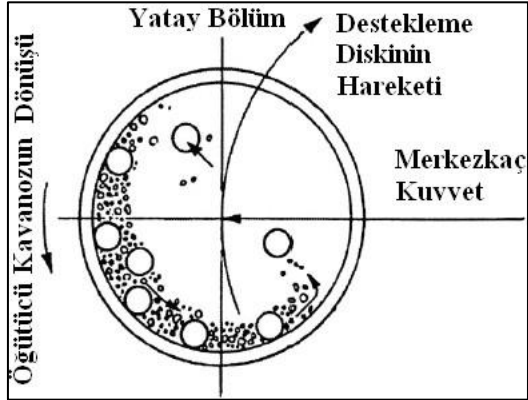
Sıklıkla kullanılan atmosfer ortamı yüksek saflıktaki Ar gazıdır. Tozların kaplara doldurulması ve boşaltılması işlemleri atmosfer kontrollü glove-box'larda yapılmaktadır. Glove-box'lar Ar gazı ile doldur/boşalt

Şeklinde tekrarlamalarla kullanılabilir [65]. Sağladığı avantaj çok küçük boyutlarda (mikron ve nano) tozların oluşturulabilmesi ve ara bileşik oluşumunun önüne geçilebilmesidir [66]. Çalışılan Mbraun Labstar Glove-Box, Resim 3.1 ile verilmiştir.



Resim 3.1. Glove-Box cihazı

Öğütücüdeki bilyelerin yer değişimleri Şekil 3.2 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Öğütücüdeki bilyeler [67]

8000-D Mixer Mill Spex tipi öğütücü kullanılmıştır. Kullanılan çelik bilye/toz ağırlığı oransal olarak 10:1 şeklinde ayarlanmıştır. Bilyeler üç farklı boyutta (küçük, büyük, orta) alınarak homojen bir karıştırma hedeflenmiştir. Çalışmaların gerçekleştirildiği speks tipi değirmen ve kullanılan paslanmaz çelik reaktörler Resim 3.2 ile verilmiştir.



Resim 3.2. Spex tipi değirmen ve reaktör kapları

Bu çalışmada mekanokimyasal yöntem ile sodyum floroborat sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sodyum florür ve bor elementinin argon atmosferindeki bilyeli değirmende farklı parametrelere göre sentezi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle reaksiyona giren maddeler için optimum mol oranı belirlenmiştir, ardından tepkime için süre optimizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen sodyum floroborat için FT-IR, XRD ve partikül boyut analiz cihazları kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Mekanokimyasal yöntem ile sodyum floroborat üretiminde stokiyometrik oran belirlenmesi

Eş 3.2'ye göre tepkime gerçekleşmiştir. Bu tepkimeye göre n_B/n_{NaF} değeri 0,5; 0,75; 1,01; 1,2; 2,02; 2,27; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 ve süre 2000 dakika şeklinde belirlenerek elementel bor ve sodyum florür tepkimesi gerçekleşmiştir. Sentezlenen sodyum floroborat için FT-IR, XRD ve partikül boyut analiz cihazları kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Mekanokimyasal yöntem ile sodyum floroborat üretiminde optimum sürenin belirlenmesi

n_B/n_{NaF} değerinin sabitlenmesinin ardından elementel bor ile sodyum florür 1000, 2000, 3000, 3500 ve 5000 dakika süresince öğütülerek optimum tepkime süresi belirlenmiştir. FT-IR kullanılarak 5000 dakikanın en verimli öğütme süresi olduğu tespit edilmiştir.

Saflaştırma

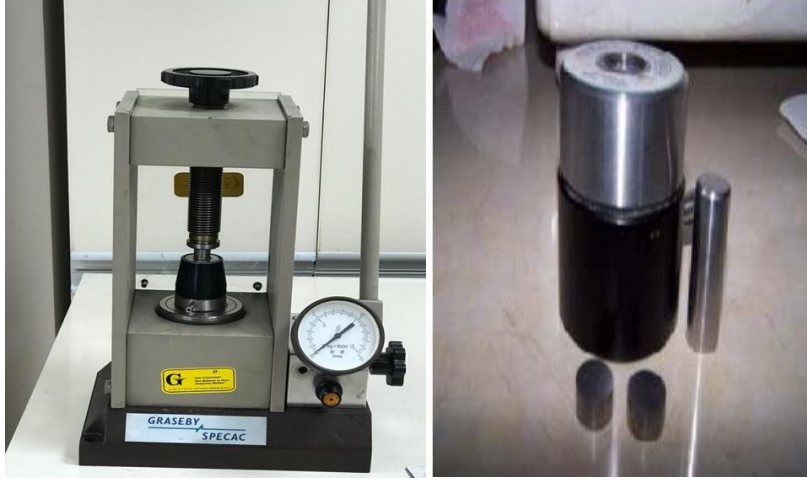
Sentezlenen sodyum floroborattan oluşabilecek safsızlıkları giderebilmek için hem su ile yıkama yapılmıştır hem de liç yönteminden yararlanılmıştır. Liç işlemi, karışımdaki hedef malzemenin bir çözücü yardımı ile kazanılması ve istenmeyen yan ürünlerin uzaklaştırılmasıdır [68]. Bu sebeple %37'lik hidroklorik asit (HCl) kullanılarak sentezlenen ürünün veriminin artırılması hedeflenmiştir.

3.2. Yapısal Analizler

3.2.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrumu

Bu çalışmada FT-IR analizleri yapmak için yararlanılan cihaz Jasco FT-IR-480 Plus'tır. Analiz için hazırlanan örnekler belirli miktarlarda tartılıp toz haldeki KBr ile karıştırıldıktan sonra preslenerek pellet haline getirilmektedir. Örnekler üzerine yaklaşık 7 ton pres uygulanmış olup 16 mm çapında daire şeklinde pelletler hazırlanmıştır. Analizler 4000 – 400 cm^{-1} bandında yapılmıştır. Bu sayede sentezlenen ürünlerin bağ yapıları ile ilgili bilgi edinilmiştir.

Pellet hazırlamada kullanılan ekipmanlar ve FT-IR cihazı Resim 3.3 ve Resim 3.4 ile verilmiştir.



Resim 3.3. Pres cihazı ve pres kalıbı



Resim 3.4. Jasco FT-IR-480 Plus marka ve model FT-IR spektrometresi

3.2.2. X-ışınları difraktometresi (XRD) analizi

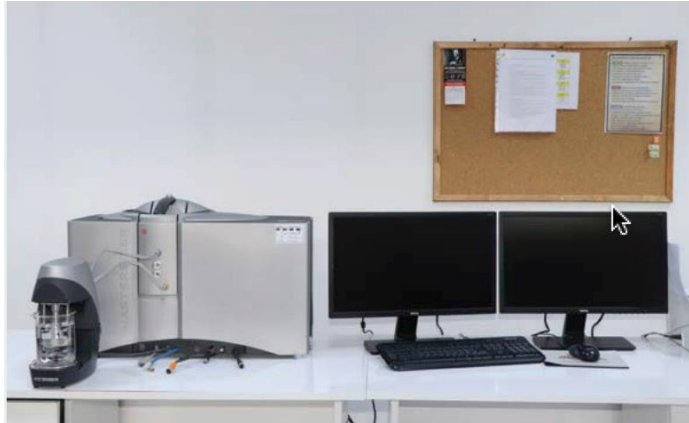
Yapılan çalışmalarda PANalytical/Empreyan marka XRD cihazından yararlanılmıştır.



Resim 3.5. PANalytical/Empreyan XRD cihazı

3.2.3. Partikül boyut analizi

Yapılan çalışmada Malvern Mastersizer 3000 cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.6. Malvern Mastersizer 3000 partikül boyut ölçüm cihazı

3.3. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Testi

LOI testinde kullanılan kumaş parçalarının özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Alev geciktirici testine giren kumaş parçalarının özellikleri

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



Resim 3.7. LOI testi için hazırlanan kumaş parçaları

Sentezlenen malzemenin alev geciktirici özelliği Resim 3.7 ile gösterilen cihaz ile test edilmiştir.



Resim 3.8. Limited oksijen indeks analiz cihazı

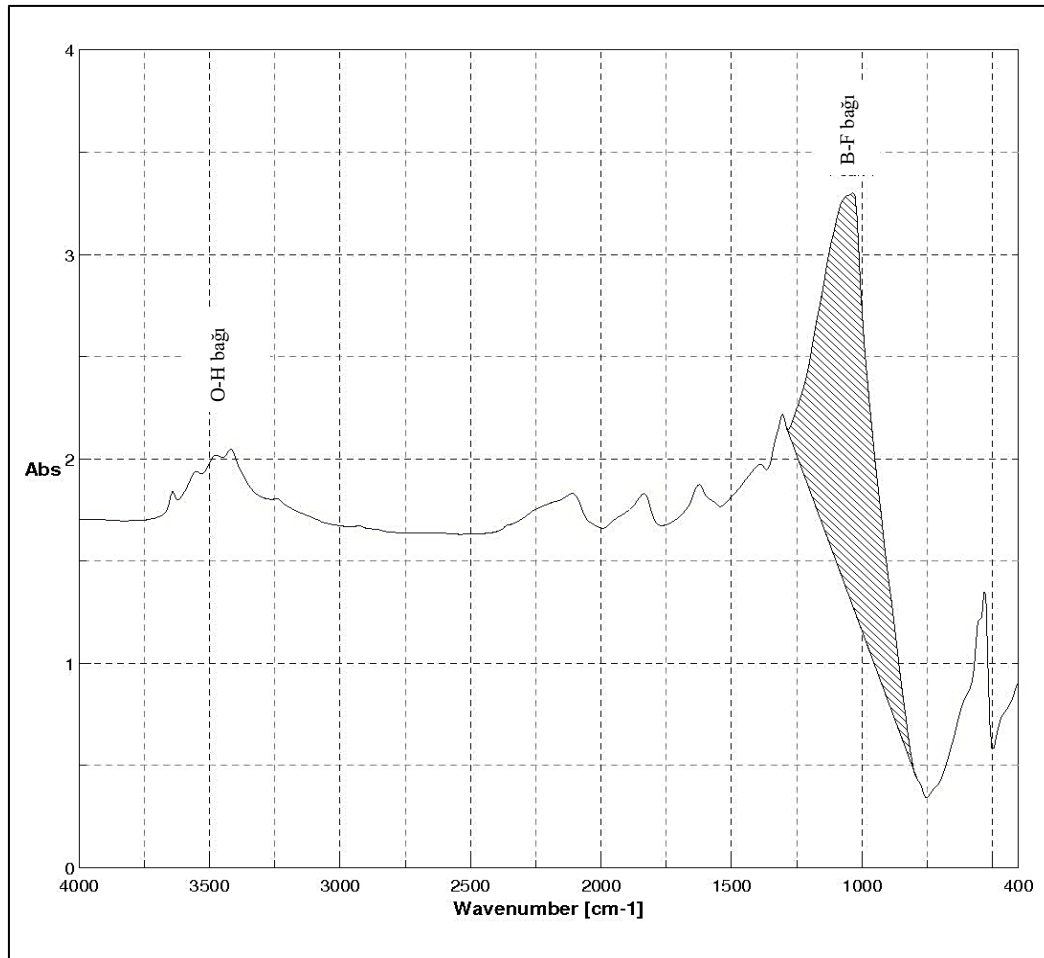
4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Mekanokimyasal Metot ile Sodyum Floroborat Üretimi

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

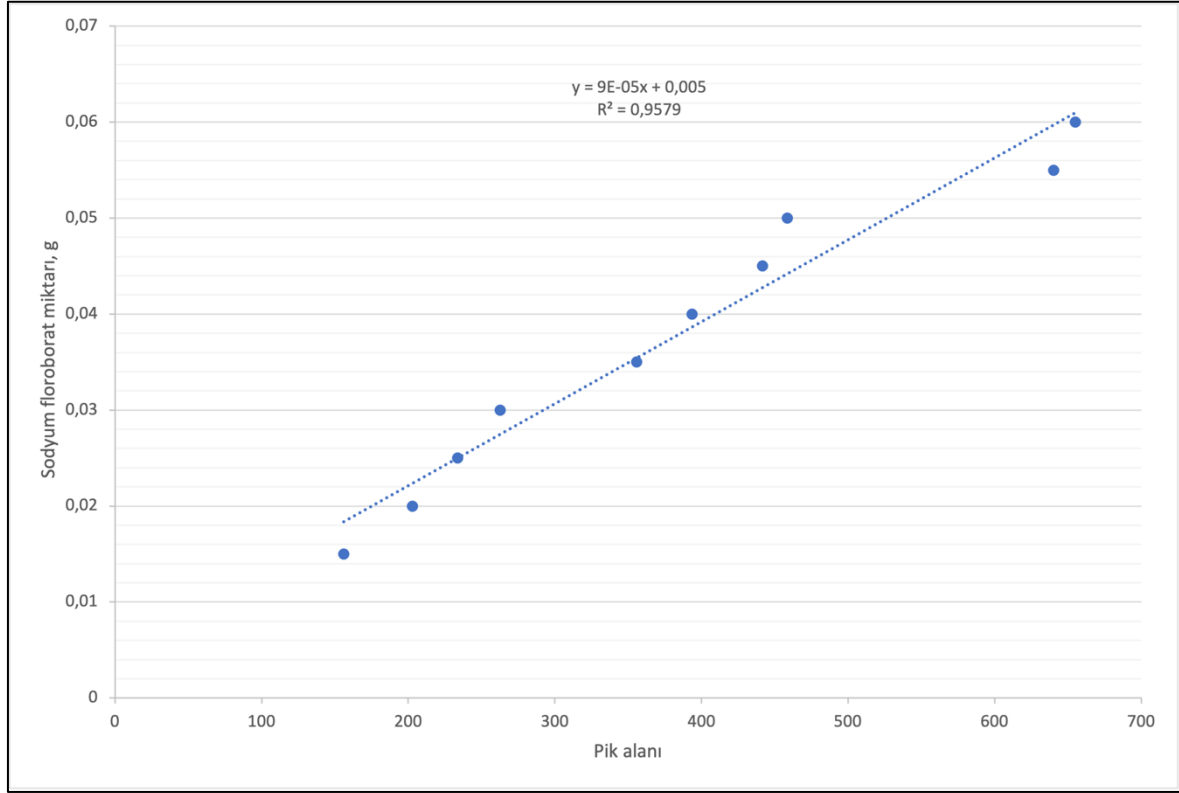
Sigma-Aldrich marka %98 saflık oranındaki sodyum floroborattan 0,015; 0,02; 0,025; 0,03; 0,035; 0,04; 0,045; 0,05; 0,055; 0,06 g alınmasıyla 1000-1100 cm^{-1} bandında elde edilen pik alanlarıyla ilişkili olarak kalibrasyon verileri hesaplanmıştır.

0,5 g gelmek şartıyla, 0,04 g NaBF_4 ve 0,46 g KBr ile oluşturulan pelletin FT-IR sonucunda, pik alanının 458,72 olduğu görülmüştür. FT-IR grafiği Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 0,04 g ticari NaBF_4 ’ün FT-IR sonucunda görülen pik alanı

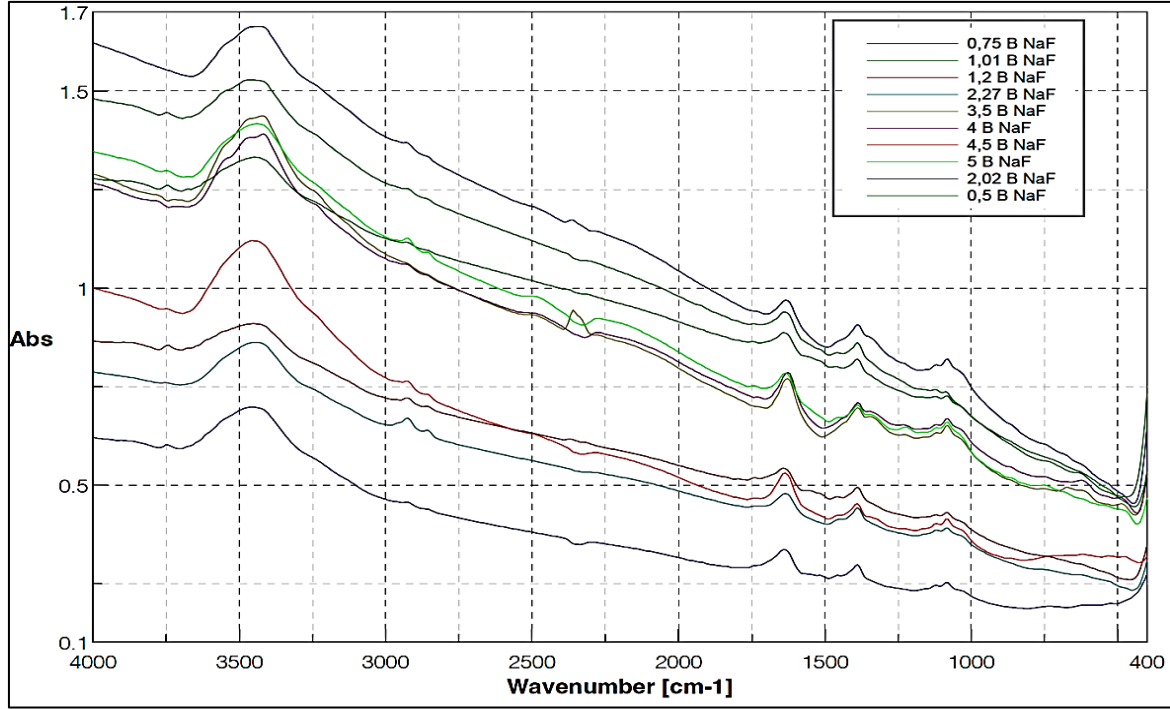
Hazırlanan diğer pelletlerin FT-IR spektrumları EK-1’de verilmiştir. Ölçümler üçer defa tekrar edilmiştir ve aynı değerde pik alanları görülmüştür. Ticari sodyum floroborat miktarlarına göre oluşan pik alanlarından Şekil 4.2’deki kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır.



Şekil 4.2. Ticari NaBF₄ kalibrasyon grafiği

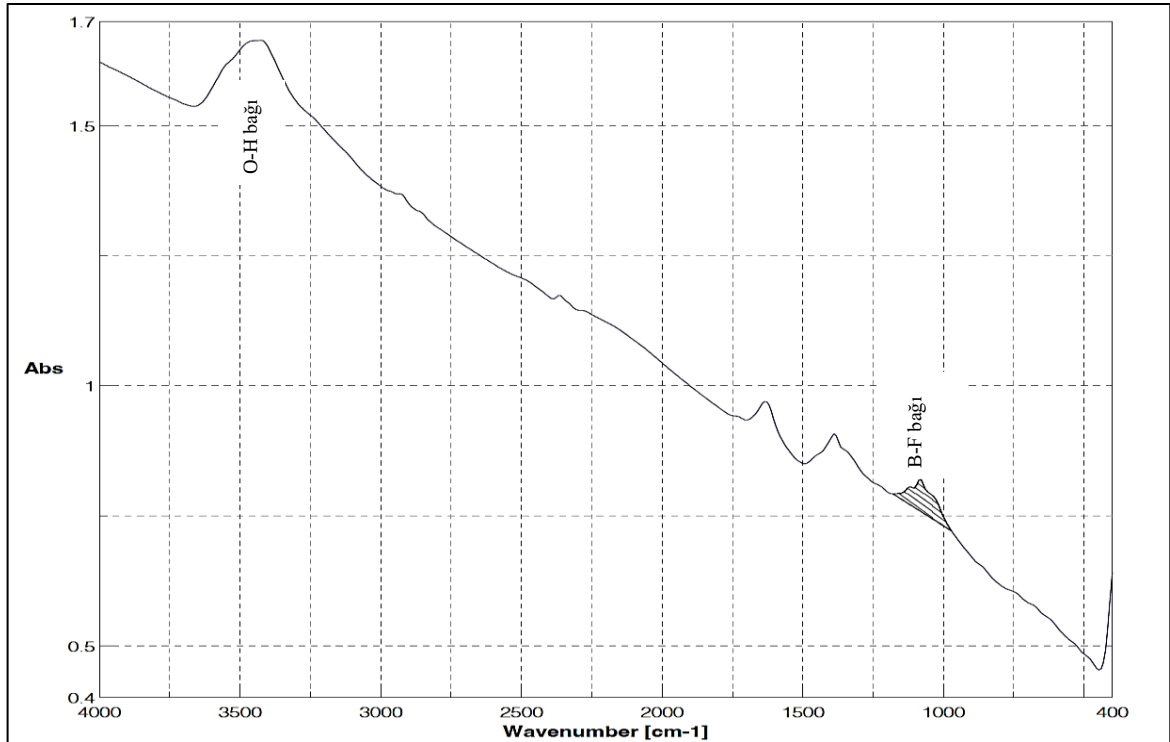
Mol oranının etkisi

(n_B/n_{NaF}) değerleri 0,5; 0,75; 1,01; 1,2; 2,02; 2,27; 3,5; 4; 4,5; 5 şeklinde örnekler hazırlanarak bilyeli öğütücüde 2000 dakika işlem görmüştür. Örneklerin FT-IR analizleri ile oluşan pikleri değerlendirilmiştir. FT-IR sonuçları EK-2’de gösterilmiştir. Çalışılan mol oranlarının karşılaştırıldığı FT-IR spektrumları grafiği Şekil 4.3 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.3. n_B/n_{NaF} değerlerine göre FT-IR sonuçları

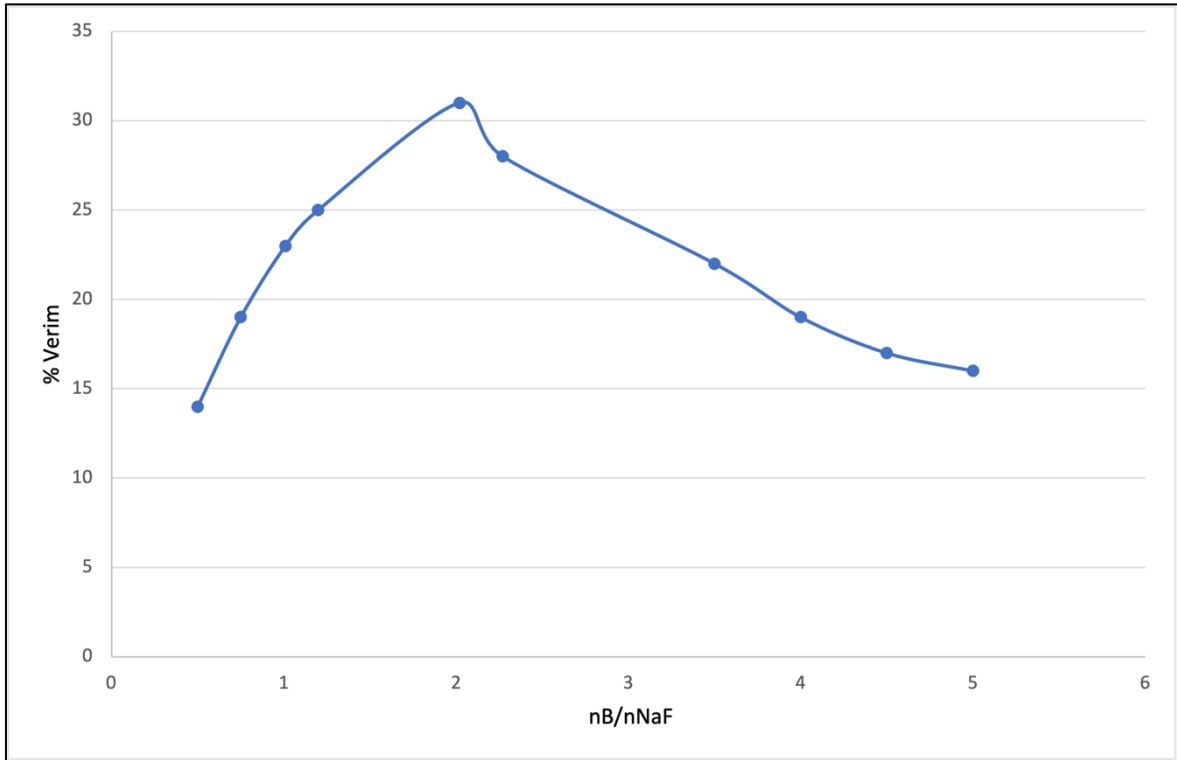
En iyi pik n_B/n_{NaF} değeri 2,02:1 olan örnekten elde edilmiştir ve pik alanı 6,19 olarak bulunmuştur. Bu örneğin FT-IR sonucu Şekil 4.4 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.4. n_B/n_{NaF} : 2,02:1 olan $NaBF_4$ 'ün FT-IR spektrumu

Kalibrasyon grafiğine göre verim değerleri bulunmuştur. İdeal mol oranının 2,02 ve verimin %31 olduğu hesaplanmıştır.

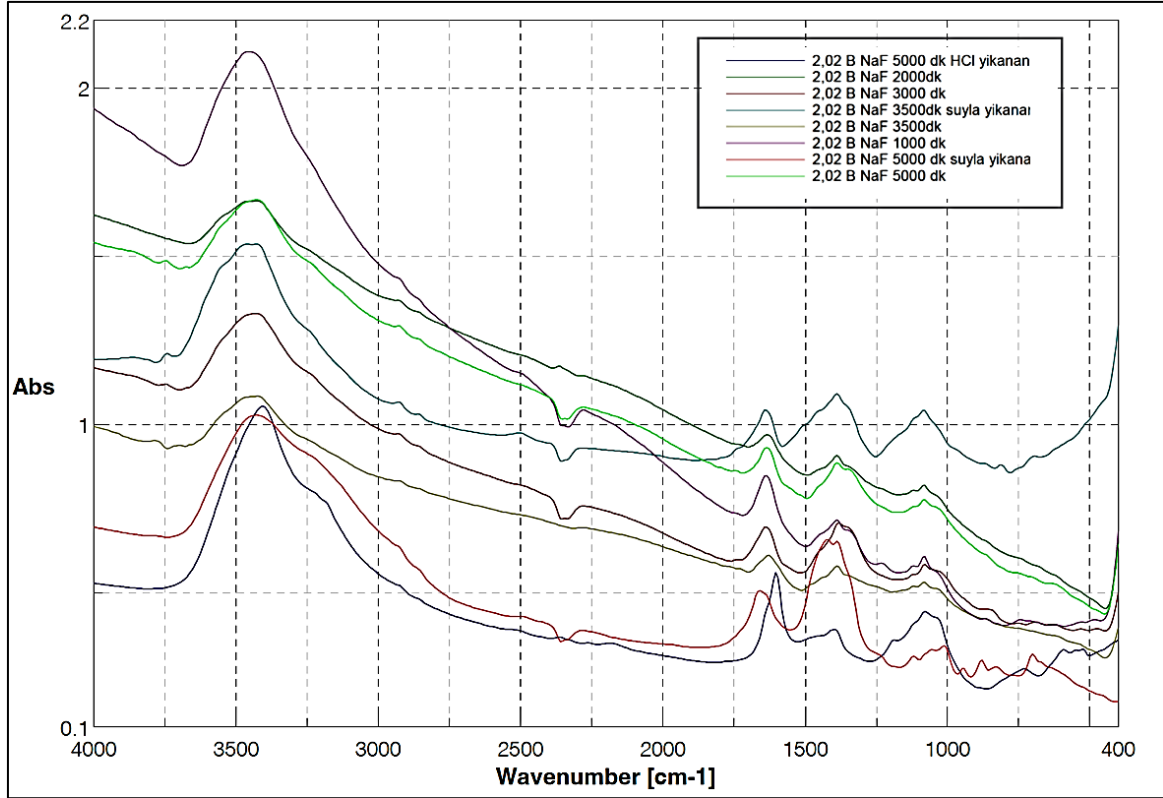
Verim hesabı EK-3'te verilmiştir. Bu nedenle süre optimizasyonu çalışmasına mol oranının 2,02 olduğu örnek ile devam edilmiştir. Stokiyometrik oran verim grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. nB/nNaF - verim grafiği

Bilyeli değirmende kalma süresi

nB/nNaF değeri 2,02 şeklindeki bor ve sodyum florür karışımı 1000, 3000, 3500 ve 5000 dakika süresince ayrı ayrı öğütülerek ideal süre bulunmuştur. FT-IR sonuçları EK-4'te verilmiştir. Süreye bağlı değişen FT-IR pik alanları Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Tepkime sürelerine göre alınan FT-IR sonuçları

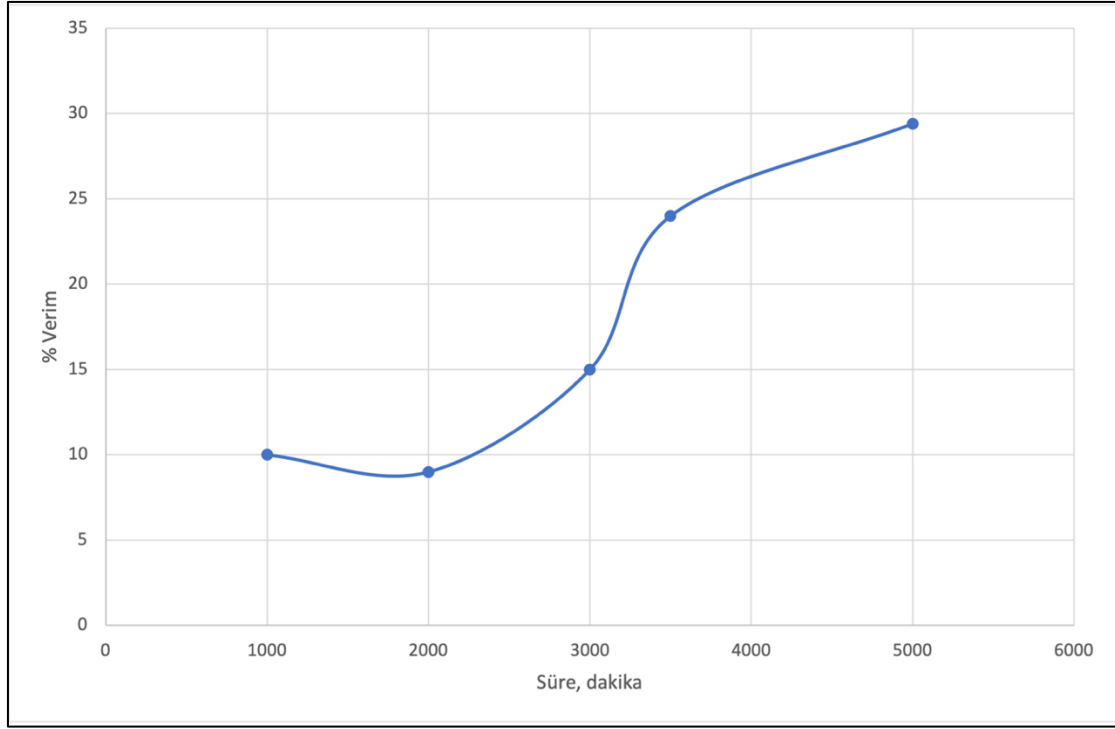
n_B/n_{NaF} değeri 2,02 olan örneğinden tepkime sürelerine bağlı olarak alınan FT-IR pik alan verileri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. n_B/n_{NaF} değeri 2,02 olan örneğin tepkime sürelerine göre pik alanları

Öğütme süresi (dakika)	1000	2000	3000	3500	5000	3500 su ile liç	5000 su ile liç	5000 HCl ile liç
Pik alanı	6,32	6,19	6,66	6,72	6,88	23,3	8,2	32,65

Süre optimizasyonu yapıldığında tabloda görüldüğü gibi en yüksek pik alanına öğütme süresi 5000 dakika olduğunda ulaşılsa da çok fazla değişim görülmemiştir. Bu sebeple pik alanı en yüksek örneklere saflaştırma işlemi yapıldıktan sonra tekrar FT-IR çekilmiştir.

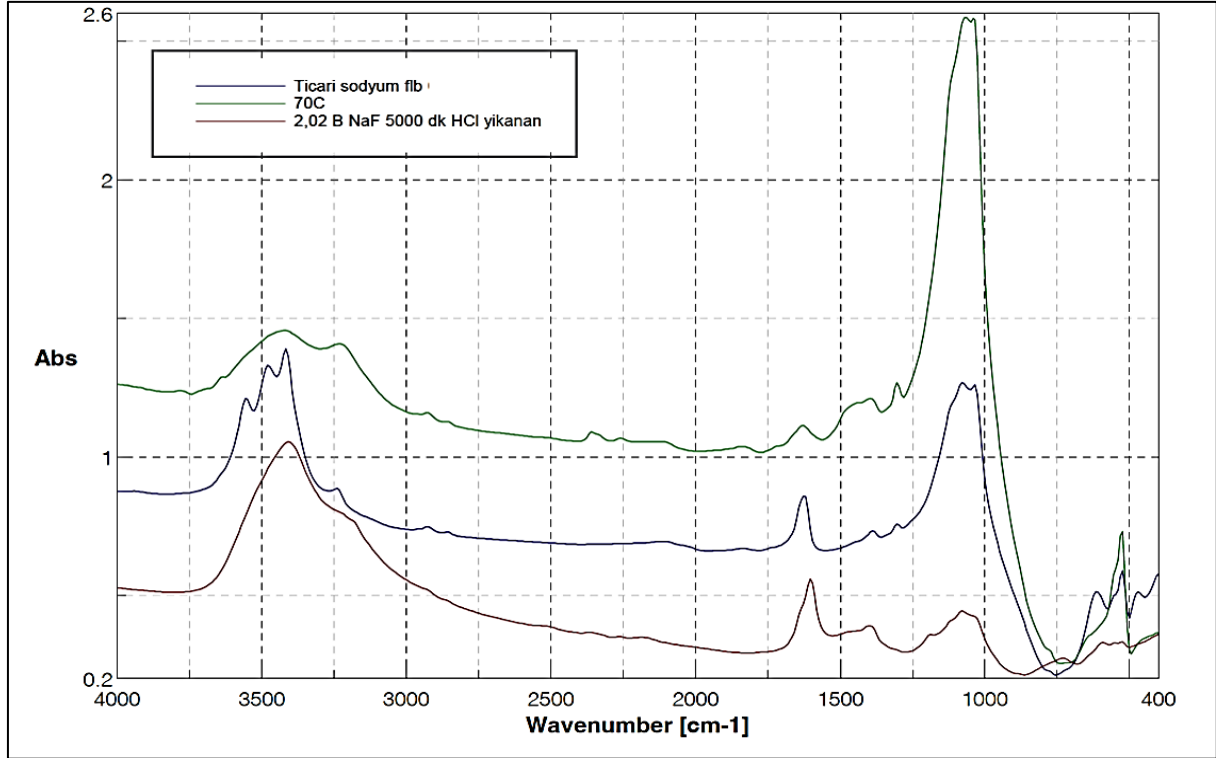
Kalibrasyon grafiğinden bulunan verim değerlerince, ideal sürenin 5000 dakika çıktığı görülmüştür. Örnek verim hesabı EK- 5’te verilmiştir. Şekil 4.7’de çalışılan sürelerle bağlı verim değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Tepkime süresine bağlı verim değerleri

n_B/n_{NaF} değeri 2,02; tepkime süresi 5000 dakika olan ürünün %45,7 verime sahip olduğu görülmüştür.

Ticari $NaBF_4$ ile yaş ve mekanokimyasal yöntemlerle sentezlenen optimum şartlardaki $NaBF_4$ örneklerinden optimum olanları Şekil 4.8 ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.8. Yaş ($n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2:1$, 70°C , 90 dakika) ve mekanokimyasal ($n_{\text{B}}/n_{\text{NaF}} = 2,02:1$, 5000 dakika öğütölüp HCl ile liç edilen) yöntemlerle sentezlenen NaBF_4 ile ticari NaBF_4 'ün karşılaştırılması

Grafikten de anlaşılacağı üzere piklerin birebir örtüştüğü görülmüştür.

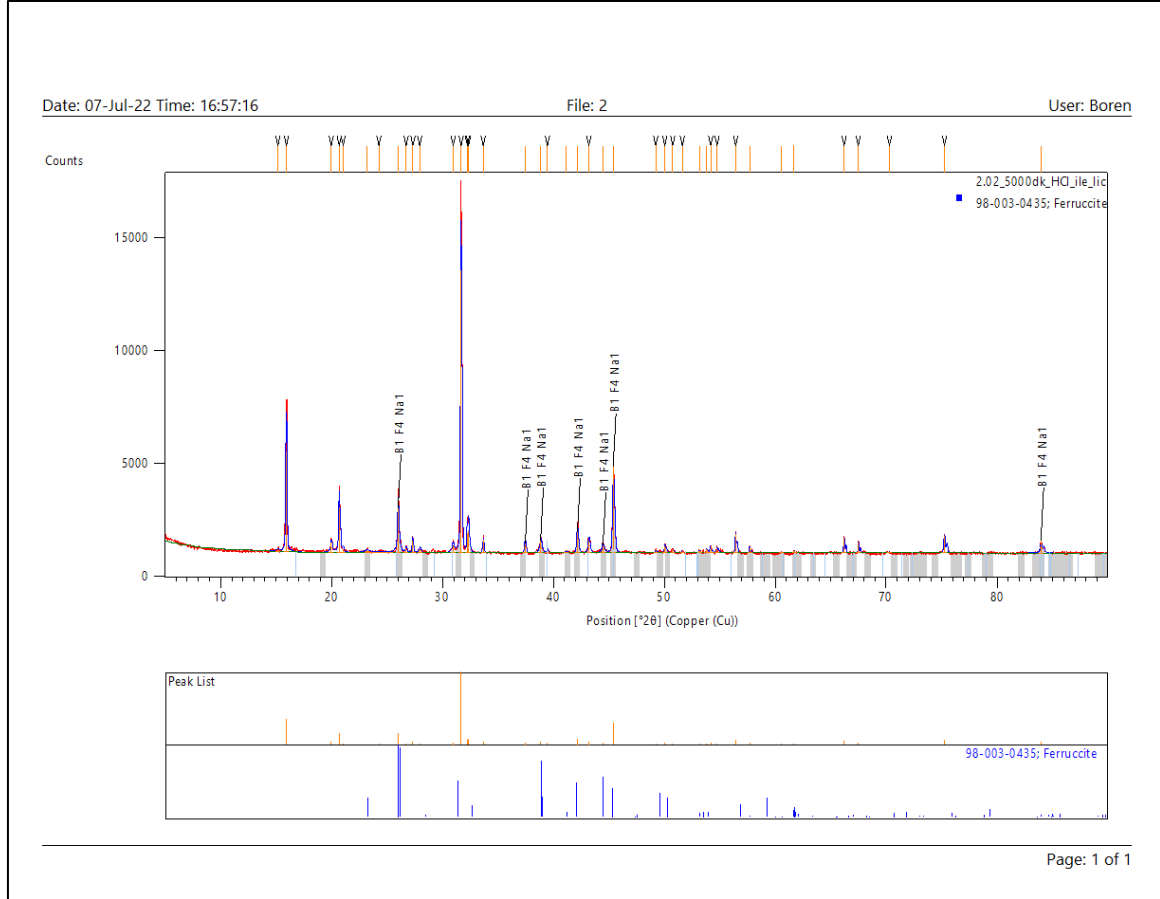
Saflaştırma

Belirlenen optimum mol oranı sonrasında süreye bağlı olarak alınan FT-IR spektrumları daha önceki grafiklerde verilmiştir. Sürenin değişmesine rağmen alınan piklerde radikal bir değişiklik gözlemlenememiştir. Bu sebeple en iyi piklerin olduğu 3500 ve 5000 dakikada öğütülen örnekler suda yıkama ve %37'lik 12 M HCl ile liç işlemleri ayrı ayrı uygulanmıştır. Bunların sonucunda hem pik alanlarına hem de verim sonuçlarına istinaden, 5000 dakika öğütülen ve asit ile liç edilen örneğin en yüksek verimde elde edildiği görülmüştür. Bu örnek %45,7 verimde ve %19,75'lik saflıkta sentezlenmiştir.

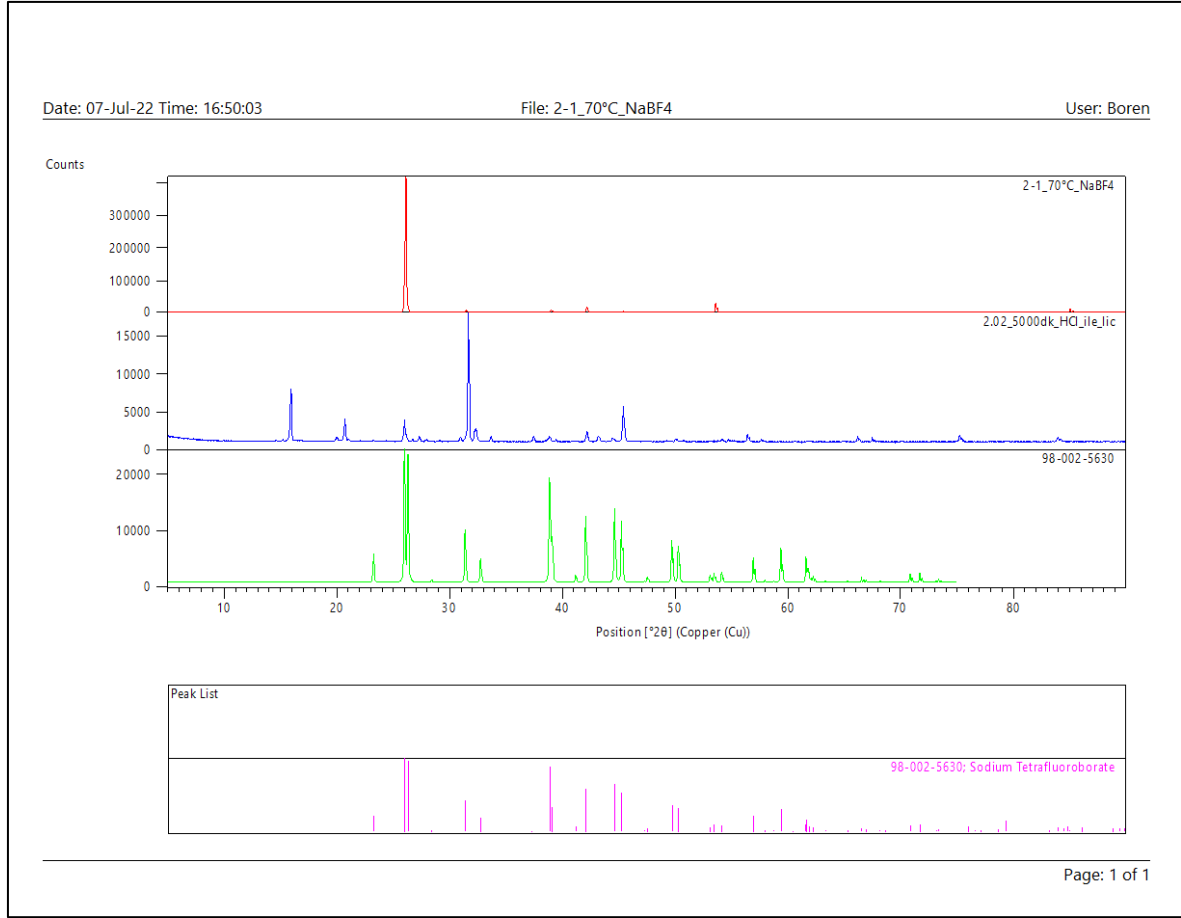
4.1.2. XRD sonuçlarının incelenmesi

Mekanokimyasal yöntemle optimum şartlarda sentezlenen sodyum floroboratin molekül yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için XRD ile karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Şekil

4.9’da referans olarak kabul edilen ticari sodyum floroborat ile optimum şartlarda ($n_B/n_{NaF}=2,02:1$, 5000 dakika öğütölüp HCl ile liç edilen) sentezlenen sodyum floroborata ait XRD sonuçları gösterilmiştir. Sentezlenen ürünün kristal kafes yapısına sahip olduğu ve ticari ürün sonuçları ile örtüştüğü görölse de sentezlenen ürünün pik şiddeti oldukça düşüktür.



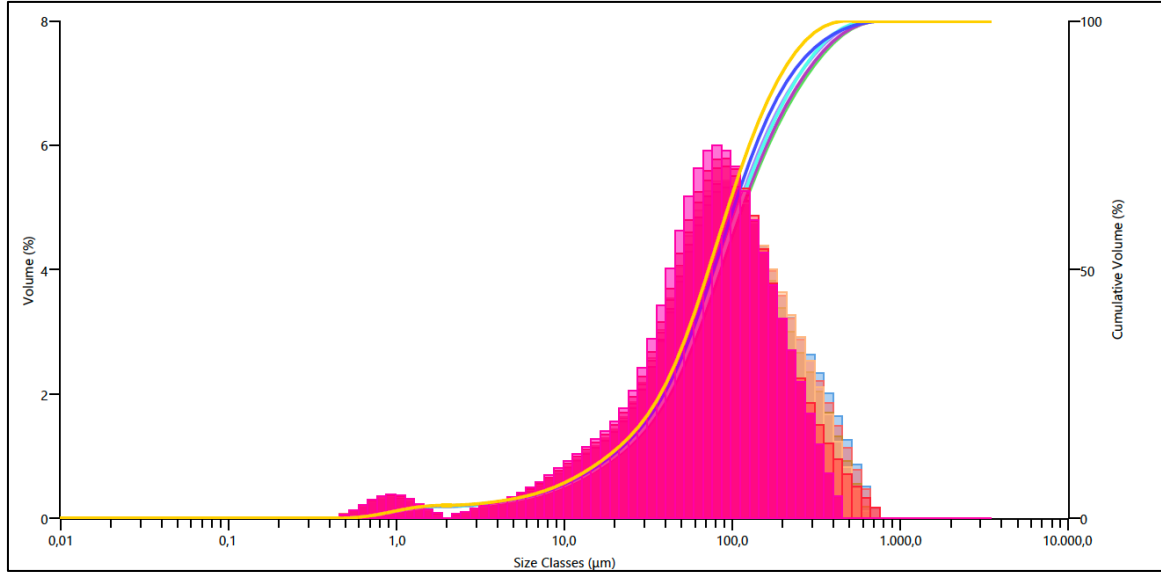
Şekil 4.9. Sentezlenen (reaktif oranı 2,02:1, 5000 dakika öğütölüp HCl ile liç edilen) ve ticari sodyum florboratın karşılaştırmalı XRD analizi



Şekil 4.10. Yaş ve mekanokimyasal yöntemler ile sentezlenen sodyum florborat ile ticari sodyum florboratın karşılaştırmalı XRD analizleri

4.1.3. Partikül boyut sonuçlarının incelenmesi

Mekanokimyasal yöntem ile optimum şartlarda ($n_B/n_{NaF} = 2,02:1$, 5000 dakika öğütülüp HCl ile liç edilen) sentezlenen sodyum florboratın partikül boyut ölçüm sonuçları Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Analiz yaş ölçüm şeklinde gerçekleştirilmiş olup, dispersant olarak IPA (izopropil alkol) kullanılmıştır. Örnek IPA içerisinde homojen bir şekilde dağılım gerçekleşmiş olsa da topaklanma görülmüştür. Partiküllerin sonuçlarına bakıldığında D (50)’sinin 86,1 μm ve altında, D (90)’ının ise 292 μm ve altında olduğu görülmüştür. Mekanokimyasal yöntem ile sentezlenen sodyum florboratın partikül boyutları oldukça küçüktür. EK-6’ da partikül boyut ölçüm analizinin detaylı sonuçları verilmiştir.

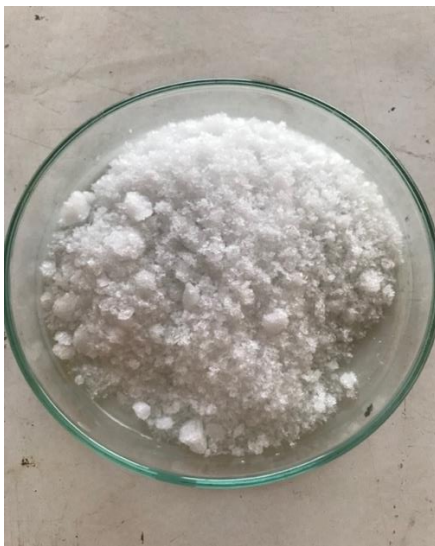


Şekil 4.11. Optimum şartlarda ($n_B/n_{NaF} = 2,02:1$, 5000 dakika öğütülüp HCl ile liç edilen) sentezlenen sodyum floroboratın partikül boyut ölçüm sonuçları

4.2. Yaş Metot ile Sodyum Floroborat Üretimi

Sodyum karbonat ve floroborik asit tepkimesinden elde edilen ürüne FT-IR, XRD ve partikül boyut ölçüm analizleri yapılmıştır.

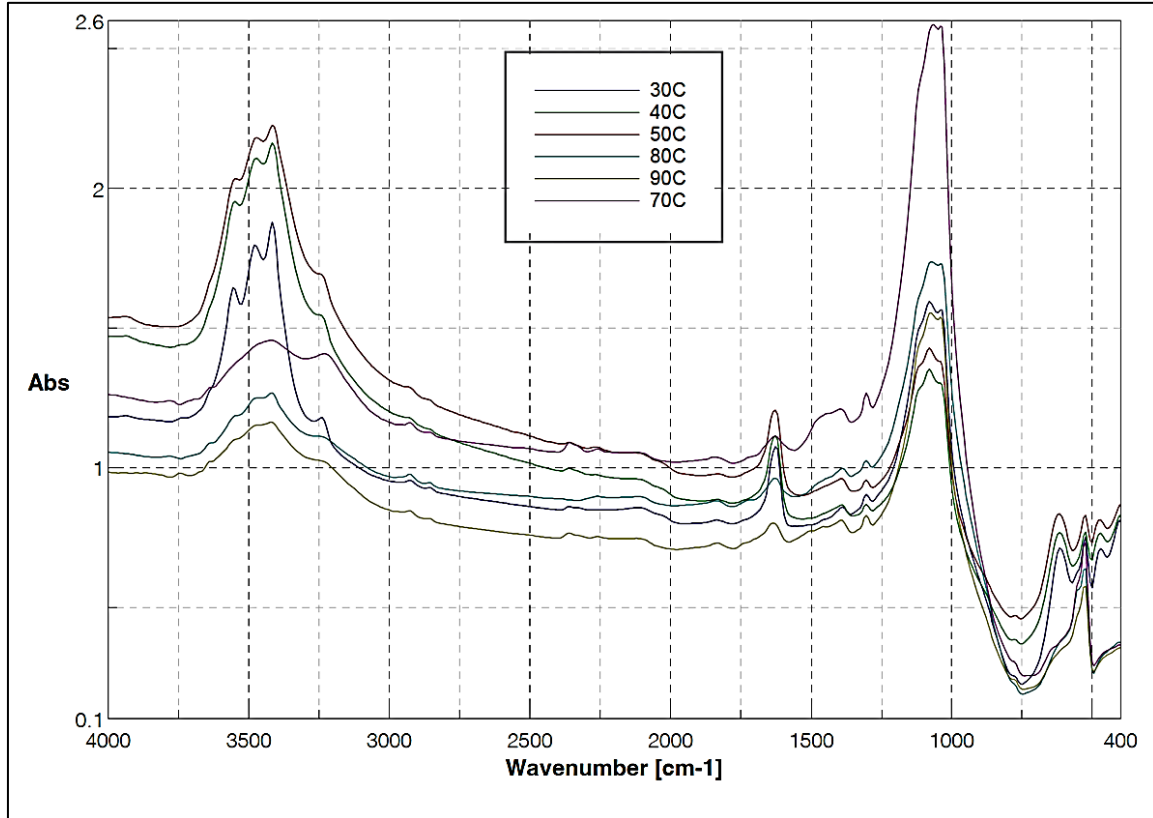
Sentezlenen sodyum floroborat Resim 4.1. ile gösterilmiştir.



Resim 4.1. Sentezlenen $NaBF_4$

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

Yaş yöntem ile sentezlenen örnekler FT-IR cihazında analiz edilmiştir. En iyi verimin elde edildiği mol oranında ($n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2:1$) farklı sıcaklık değerlerinden elde edilen FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.12 ile gösterilmiştir.



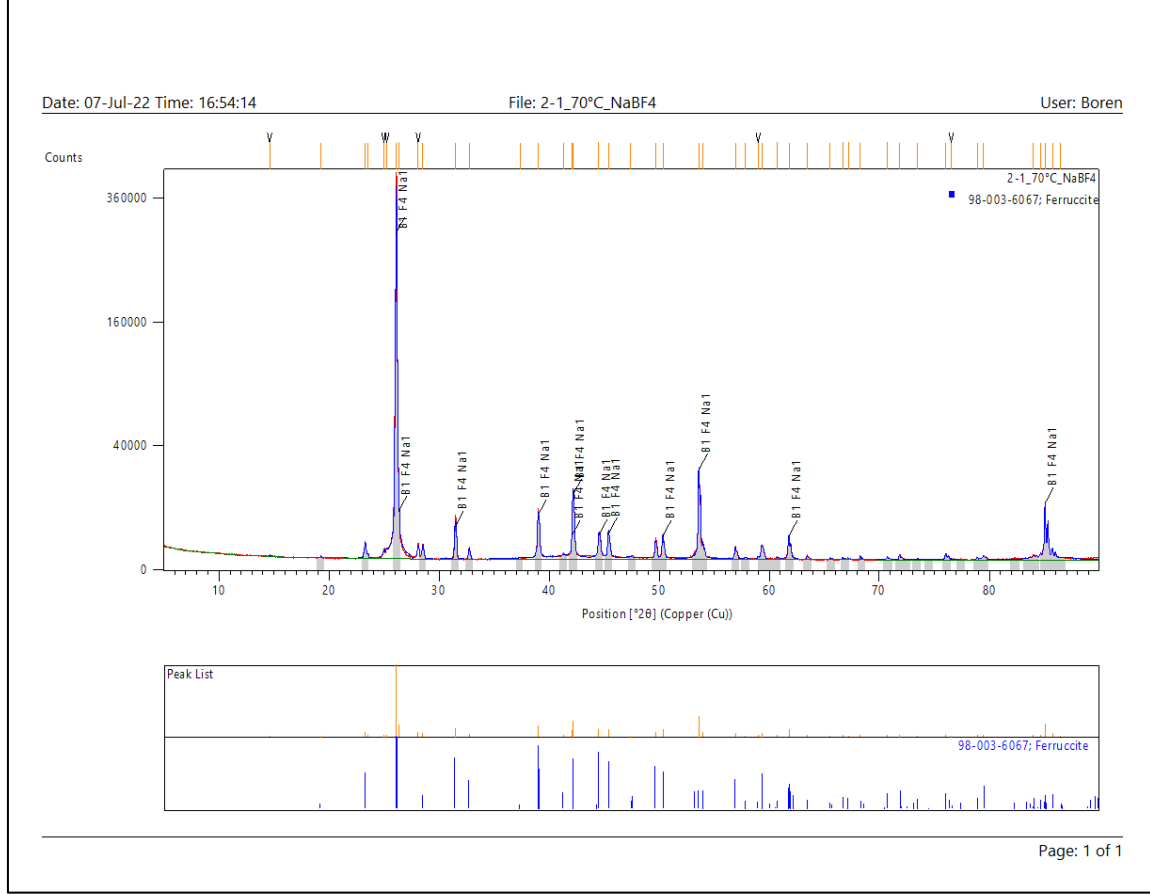
Şekil 4.12. ($n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2:1$) mol oranında farklı sıcaklıklarda çalışılan numunelerin FTIR spektrumları

B-F bağına ait FT-IR absorpsiyon bandı 1000 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} arasındadır [69]. Şekil üzerinde piklerin üst üste gelerek örtüştüğü gözlemlenmektedir.

4.2.2. XRD sonuçlarının incelenmesi

Sentezlenen sodyum floroboratin molekül yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için yararlanılan bir diğer karakterizasyon analiz yöntemi XRD'dir. Şekil 4.13'te referans kabul edilen ticari sodyum floroborata ait optimum şartlarda ($n_{\text{HBF}_4}/n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2:1$; 70°C ; 90 dakika) sentezlenen sodyum floroborata ait XRD sonuçları gösterilmiştir. Ürünün sentezlenebildiği,

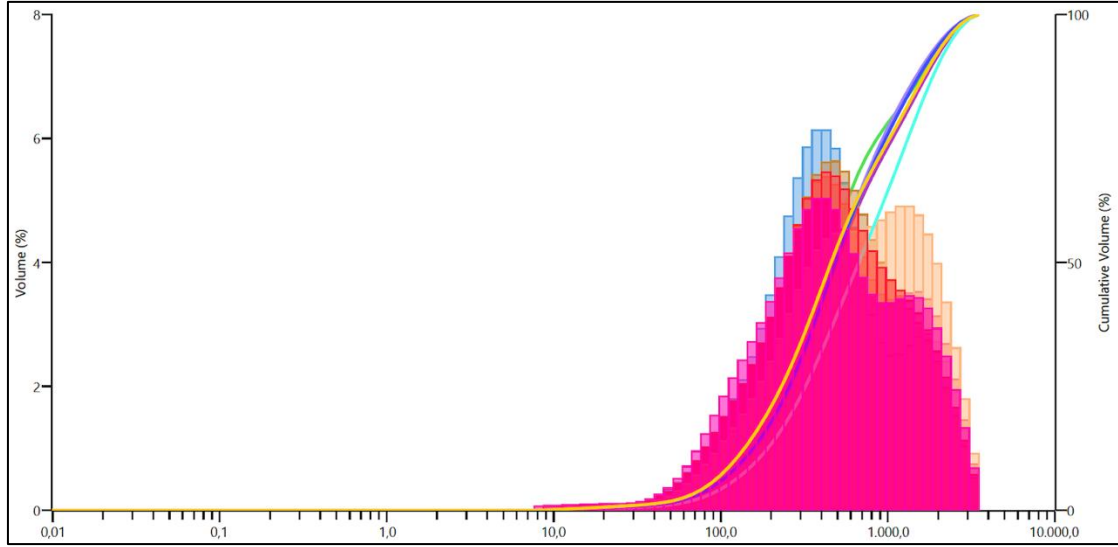
kristal kafes yapısına sahip olduğu ve ticari ürün sonuçları ile örtüştüğü görülse de sentezlenen ürünün pik şiddeti daha düşüktür.



Şekil 4.13. Sentezlenen (reaktif oranı 2:1, tepkime sıcaklığı 70°C; 90 dakika) ve ticari sodyum florboratın karşılaştırmalı XRD analizi

4.2.3. Partikül boyut sonuçlarının incelenmesi

Optimum şartlarda ($n_{\text{HBF}_4} / n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2:1$; 70°C; 90 dakika) sentezlenen sodyum florboratın partikül boyut ölçüm sonuçları Şekil 4.14 ile gösterilmiştir. Analiz yaş ölçüm şeklinde gerçekleştirilmiş olup, dispersant olarak IPA (izopropil alkol) kullanılmıştır. Örnek IPA içerisinde homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Partiküllerin sonuçlarına bakıldığında D (50)'sinin 433 µm ve altında, D (90)'ının ise 1770 µm ve altında olduğu görülmüştür. EK-6' da partikül boyut ölçüm analizinin detaylı sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.14. Sentezlenen ($n_{\text{HBF}_4} / n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2:1$; 70°C ; 90 dakika) sodyum floroboratın partikül boyut ölçüm sonuçları

4.3. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Testi Sonuçları

Yaş yöntemle sentezlenen optimum şartlardaki sodyum floroborat uygulanan kumaşlara LOI testi uygulanmıştır. 9x2 cm boyutlarında kumaş parçaları hazırlanarak ASTM D 2863-00 standardına uygun şekilde normal güçte bir alev, kumaşın uç taraflarına temas ettirilmiştir. Bu işlem 30 saniye sürmüştür ve alev kumaştan 5 saniye aralıklarla uzaklaştırılmıştır. Böylece yanmanın sürüp sürmeyeceği gözlemlenmiştir.

Konsantrasyon değerleri değiştirilerek hazırlanan sodyum floroborat çözeltilerine (%30, %50, %60) emdirilen kumaşların test sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. LOI testinden alınan sonuçlar

Numune adı	Katkısız	%30	%50	%60
LOI değeri	18	32	39	40

Sınırlayıcı oksijen indeksi, malzemenin yakıldıktan sonra kendi kendine yanmasının sürmesi için ortamda bulunması gereken % oksijen miktarıdır. Bu miktar ne kadar yüksekse malzeme o kadar zor yanmaktadır.

Çizelge 4.2'den anlaşılacağı üzere %60'lık sodyum floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın LOI değeri 40 çıkmıştır.

5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada sodyum floroborat sentezi iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. İlk olarak reaktantların sodyum florür ve elementel bor olduğu mekanokimyasal yöntemle sodyum floroborat sentezi gerçekleştirilmiştir. Belirleyici olan parametreler; tepkimeye girenlerin mol oranı ve bilyeli değirmende öğütülme süresidir. Mol oranları (0,5; 0,75; 1,01; 1,2; 2,02; 2,27; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0;) olacak şekilde belirli sabit sürede (2000 dakika) bilyeli öğütücüde mekanokimyasal tepkimeler sürdürülmüştür. Mol oranı (n_B/n_{NaF}) 2,02:1 olduğunda en verimli sonuca ulaşılmıştır.

Mol oranı belirlenmesinin ardından tepkime süreleri değiştirilerek (1000, 2000, 3000, 3500, 5000 dakika) bilyeli değirmende deneylere devam edilmiş, süre optimizasyonu yapılmıştır. Farklı sürelerde çalışılan deneylerin sonuçları arasında çarpıcı farklar olmasa da en iyi sonuç 5000 dakikalık reaksiyondan elde edilmiştir. Daha iyi verim elde etmek amacıyla optimum şartlarda elde edilen örnekten aşırı reaktif ve yan ürünlerin uzaklaştırılması için sodyum floroboratın çözünürlük farkından yararlanılarak su ve HCl ile saflaştırma işlemleri yapılmıştır. Asit ile saflaştırılan sodyum floroborat %19,75 saflıkta elde edilmiştir. Speks tipi bilyeli değirmende yapılan deneyler sonucunda elde edilen numunelerin karakterizasyonu FT-IR ile yapılmıştır. Optimum şartlarda %45,7 verimle sodyum floroborat sentezlenmiştir.

Karşılaştırma amacı ile gerçekleştirilen bir diğer metot olan yaş yöntemde ise sodyum karbonat ve floroborik asit reaktant olarak kullanılmıştır. Mol oranları (1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1) olacak şekilde deneyler yapılmış ve mol oranı belirlendikten sonra sıcaklık değerleri değiştirilerek (30°C, 40°C, 50°C, 70°C, 80°C, 90°C) deneyler sürdürülmüştür. En iyi verim; mol oranı ($n_{HBF_4}/n_{Na_2CO_3}$) 2:1, tepkime sıcaklık değeri 70°C ve tepkime süresi 90 dakika olduğunda alınmıştır. FT-IR analizlerinde yapılan çalışmaları destekler nitelikte sonuçlar elde edilmiştir.

Yaş ve mekanokimyasal yöntemlerle sentezlenen optimum şartlardaki örneklerin molekül yapısı hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla XRD ve partikül boyut ölçüm analizleri ile karakterizasyon çalışmaları deteklenmiştir. XRD sonuçlarına bakıldığında iki yöntem ile de sodyum floroboratın sentezlenebildiği ve kristal kafes yapısının elde edildiği, sonuçlar

arasında örtüşme olduğu gözlemlenmiştir. Partikül boyut dağılımı ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında ise mekanokimyasal yöntem ile sentezlenen örneğin daha küçük tanelere sahip olduğu görülmüştür. İki yöntemle elde edilen sodyum floroborat için partikül boyut analizinde dağıtıcı (dispersant) olarak IPA (izopropil alkol) kullanılmıştır.

Yapılan çalışmaların son aşamasında sentezlenen sodyum floroborat içeren numunelere LOI testi uygulanmıştır. %30, %50, %60 konsantrasyon değerlerinde hazırlanan çözeltilere batırılan kumaşların LOI değerleri incelenmiştir. %60 konsantrasyonda sodyum floroborat içeren çözelti emdirilmiş kumaş parçasının LOI değeri 40 olarak bulunmuştur. Bu sonuca istinaden sodyum floroboratın performansı yüksek bir alev geciktirici olduğu görülmüştür.

Literatüre bakıldığında sodyum floroborat sentezlenmesi ile ilgili pek fazla çalışma bulunmamaktadır. Farklı karakterizasyon analiz yöntemleri ile çalışma içeriği desteklenmiştir. Sentezlenen ürünün sonuç verilerine bakıldığında, sektörde alev geciktirici malzeme ve tepkime katalizörü görevinde kullanımı uygundur. Ekonomik şartlarda üretilmesi büyük bir avantajdır. Bu sebeplerle kimyasal çalışma alanlarında, tekstil sektöründe ve diğer sektörlerde kullanım oranı daha da artırılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Karakaş, İ.H. (2008). *Bor endüstrisi atık sularının nanofiltrasyonla arıtılabilirliğinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
2. Çalık, A. (2002). Türkiye'nin bor madenleri ve özellikleri. *Mühendis ve Makine*, 43(508), 36-41.
3. Özkan, Ş.G., Çebî, H., Delice, S. ve Doğan, M. (1997, 16-17 Ekim) *Bor minerallerinin özellikleri ve madenciliği*. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunuldu, İzmir.
4. Yenmez, N. (2009). Stratejik bir maden olarak bor minerallerin Türkiye için önemi. *Coğrafya Dergisi*, 19, 59- 94.
5. Ediz, N. ve Özday, H. (2001). Bor mineralleri ve ekonomisi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(2), 20-25.
6. Lide, D.R. (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (84. edition). USA: CRC Press, 4-6.
7. Buluttekin, B.M. (2008, 20-22 Şubat). Bor maden ekonomisi: Türkiye'nin dünya bor piyasasındaki yeri. 2. *Ulusal İktisat Kongresi*, İzmir.
8. Yünlü, K. (2016). *Bor ve Bileşikleri Sentez Yöntemleri, Yapı Özellikleri ve Uygulama Alanları*. Ankara: BOREN, 1-741.
9. Saygıdeğer, D.B. (2005). *Borun insan ve bitki için önemi ve bazı üzüm çeşitlerinde bor tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2.
10. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü ve Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı. (2021). Bor sektör raporu, *ETİ ve SGDB*, Ankara, 5.
11. Duman, İ. (2003). Bor madenleri ve stratejik bor ürünleri. *Kimya Mühendisleri Odası Dergisi*, 35, 7-11.
12. Devlet Planlama Teşkilatı. (2001). Sekizinci beş yıllık kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, *DPT*. Ankara, 16-21.
13. Miçillioğlu, S. (2010). *Lactuca sativa bitkisi kullanılarak bor konsantrasyonu yüksek suların arıtılabilirliğinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 9.
14. Moral, Ç. (2010). *Kolemanitten kalsiyum fosfat çimentosu eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
15. Ayar, B. (2007). *Çinko borat sentezi ve yüksek sıcaklıkta pigment olarak kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

16. Durgun, Z.G. (2010). *Çeşitli kalsiyum boratların sentezi, karakterizasyonu ve alev geciktirici etkinliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
17. 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.
18. Konya Ticaret Odası (2002). Türkiye'nin geleceğini aydınlatan ışık: Bor. *Konya Ticaret Odası Dergisi*, 173, 22-36.
19. Koçak, H.Ş. (2010). *Kütahya emet borik asit işletmesi bor atıklarının alçı levha üretiminde kullanılması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
20. Çınk, M. (2001). *Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği*. Türkiye: Ankara Ticaret Odası, 57-169.
21. TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası (2003). Bor raporu. *TMMOB*, Ankara, 8-10.
22. Oliver, S., Kuperman, A. and Ozin, G.A. (1999). A new model for the formation of aluminophosphates. *Angewandte Chemie*, 110(1), 48-64.
23. Kurtuluş, F. ve Güler, H. (2003). Bazı metal içeren boratlı ve bor fosfatlı bileşiklerin katı hal yöntemleriyle sentezlenmesi. *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 143.
24. Jak, M. J.G., Kelder, E.M., Zomeren, A.A. and Schoonman, J. (1996). *Structural and electric properties and dynamically compacted all solid state rechargeable lithium ion battery components*. Paper presented at the Proceedings of the Symposium on Exploratory Research and Development of Batteries for Electric and Hybrid Vehicles, New Jersey, Mercer County,
25. Sevov, S.C. (1996). The first metal borophosphate with an open framework structure. *Angewandte Chemie International Edition*, 35(22), 2630-2632.
26. Posl, K. ve Çebi, H. (2001). Özel Bor kimyasalları ve bor dünyasındaki gelişmeler. *Madencilik Bülteni*, 62, 25-28.
27. Tokmak, B. (2004, 23-25 Eylül). *Bor uç ürünleri ve BM bor teknolojileri tecrübesi*. 4. Uluslararası Bor Sempozyumunda sunuldu, Eskişehir.
28. Telli, Ö.G.F. (2008). *Bor uç ürünleri ve üretim yöntemleri*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
29. Quist, A., Bates, J. and Boyd, G. (1971). Raman spectra of molten NaBF₄. *The Journal of Chemical Physics*, 54(11), 4896.
30. Sharpe, A.G. (1954). *Fluorine Chemistry*, United States of America: Academic Press INC, 13.

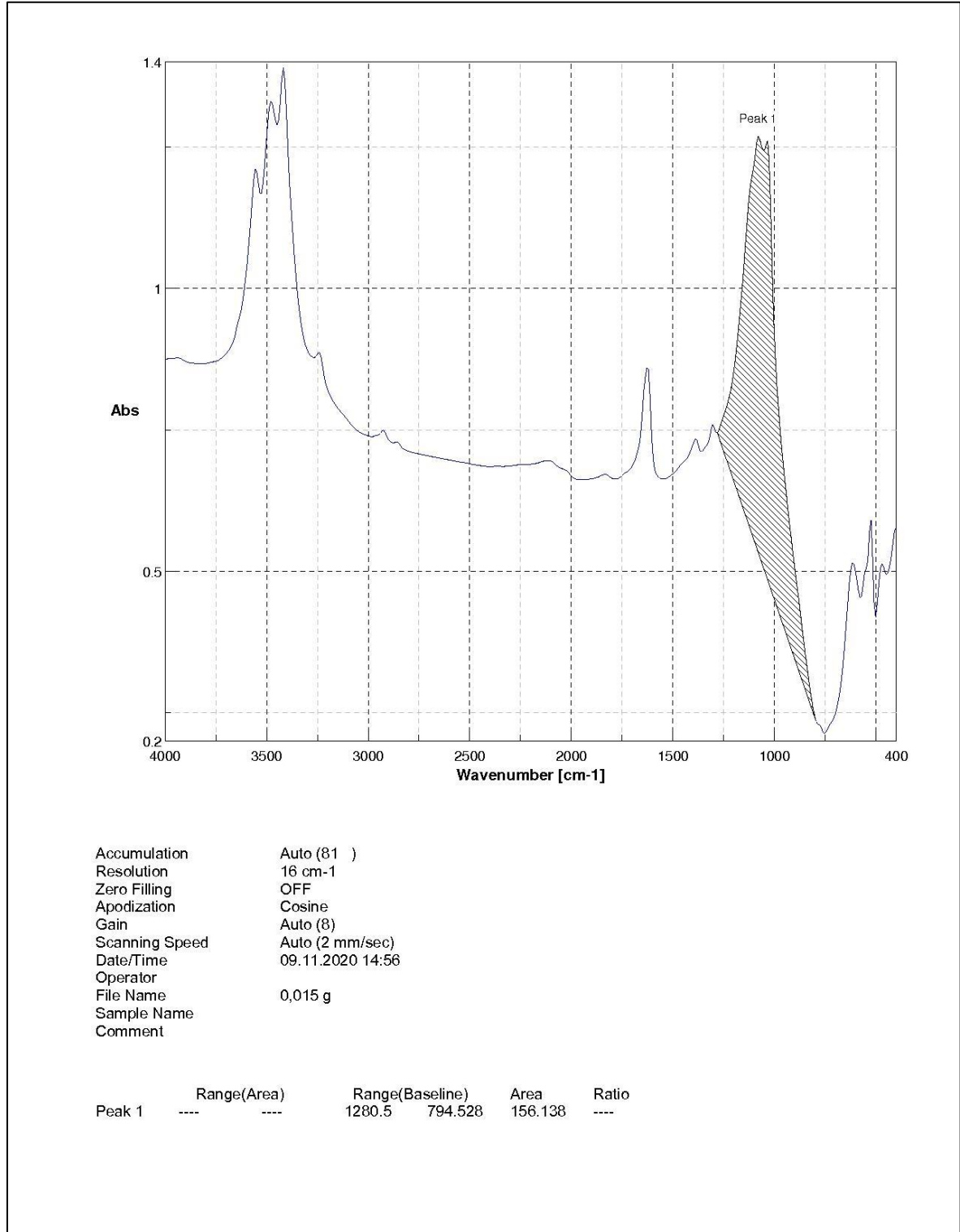
31. Srivastava, R. D., Uy, O. M. and Farber, M. (1974). Experimental determination of heats of formation of negative ions and electron affinities of several boron and aluminium fluorides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1(70), 1033-1038.
32. Bonadeo, H. and Silberman, E. (1969). Infrared studies on BF₄ in alkali halide solid solution. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 32, 214-221.
33. Kamlet, J. (1960). *Process for the manufacture of cryolite*, Patent US2925325.
34. Pawlenko, S. (1967). *Process for preparing carboxylic acids and their alkyl-esters*, Patent US3349107.
35. Brauer, G. (1963). *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Newyork: Academic Press.
36. 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.
37. 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.
38. Bryon, J.P. and Rolfe, A.G. (1970). *Coated abrasive containing an over-size layer of ametal halide*, Patent US 3541739A.
39. Cooper, H.S. (1951). *Electrolytic method of making boron*, Patent US2572248A.
40. Zynto, H. and Clark, M. J.R. (1969). Criystal structures of potassium, ammonium, rubidium, and cesium tetrafluoroborates. *Canadian Journal of Chemistry*, 47(14), 2579-2586.
41. Thomas, J.S. and James, A.G. (1957). *Manufacture of ammonium fluoroborate*, Patent US2799556.
42. Kaya, M. ve Oz, D. (1999). *Mineral esaslı alev geciktirici ve duman bastırma katkı maddeleri*. 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunuldu, İzmir.
43. Aydın, Y.D., Gürü, M., Ayar, B. ve Çakanyıldırım, Ç. (2016). Bor bileşiklerinin alev geciktirici ve yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak kullanılabilirliği. *Bor Dergisi*, 1(1), 34-35
44. Lewin, M. (1997). Flame retardancy of polymeric materials. *Chimica Oggi – Chemistry Today*, 15(6-7), 41.
45. Gomez-Ordo, E. and Ruperez, P. (2011). FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocoll*, 25, 1514-1520.
46. Skoog, D.A. and West, D.M. (1981). *Principles of Instrumental Analysis*. Philadelphia: Harcourt.

47. Keck C.M. and Müller R.H. (2008). Size analysis of submicron particles by laser diffractometry-90% of the published measurements are false, *International Journal of Pharmaceutics*, 355, 150-163.
48. Yılmaz Aydın, D. (2015). *Çinko floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 37-38-66-74.
49. İpek, D. (2018). *Bakır Floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
50. Biberoglu, R. (2020). *Kobalt Floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 55-66.
51. 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.
52. Usta, Ö. (2011). *Mekanokimyasal yöntemle sodyum amitten sodyum borhidrür sentezi, katalitik dehidrojenasyonu ve yakıt hücrelerinde kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
53. Arslan, D. ve Gürü, M. (2013). Mekanokimyasal yöntemle bor karbür sentezi ve alüminyum matrisli kompozit malzemede kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28(4), 875-883.
54. Barış, M., Şimşek, T., Yılmaz, O., Bilen, M. and Akkur, A. (2014). *Mechanochemical synthesis of Co₂B nanoparticle*. Paper presented at 7 th International Powder Metallurgy Conference and Exhibition, Ankara.
55. Bilen, M., Gürü, M. and Çakanyıldırım, Ç. (2013). Role of NaCl in NaBH₄ production and its hydrolysis. *Energy Conversion and Management*, 72, 134–140.
56. Atalay, Ö. (2012). *Magnezyum borat sentezi ve alev geciktirici pigment olarak kullanılabilirliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
57. Prajnashree, M., Wagh, A., Sangeetha, B. and Kamath, D. S. (2013). Characterization of Pr₆O₁₁ doped zinc fluoroborate glass. *European Scientific Journal*, 9(18), 83-92.
58. Çelik, M.S. (2019). *Sodyum ve Potasyum Tetrafloroborat bileşiklerinin üretiminde kristalizasyon şartlarının belirlenmesi*. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
59. Karabulut, A.F. (2015). *Susuz Bor Oksit ve Susuz Kolemanitten Kalsiyum Borhidrür Sentezi ve Borhidrürlerin Katalitik Dehidrojenasyonu*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
60. Nikolova, D. and Georgiev, M. (2009). Synthesis, thermal investigations and kinetic data of Zn(BF₄)₂.6H₂O. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95(1), 319-321.

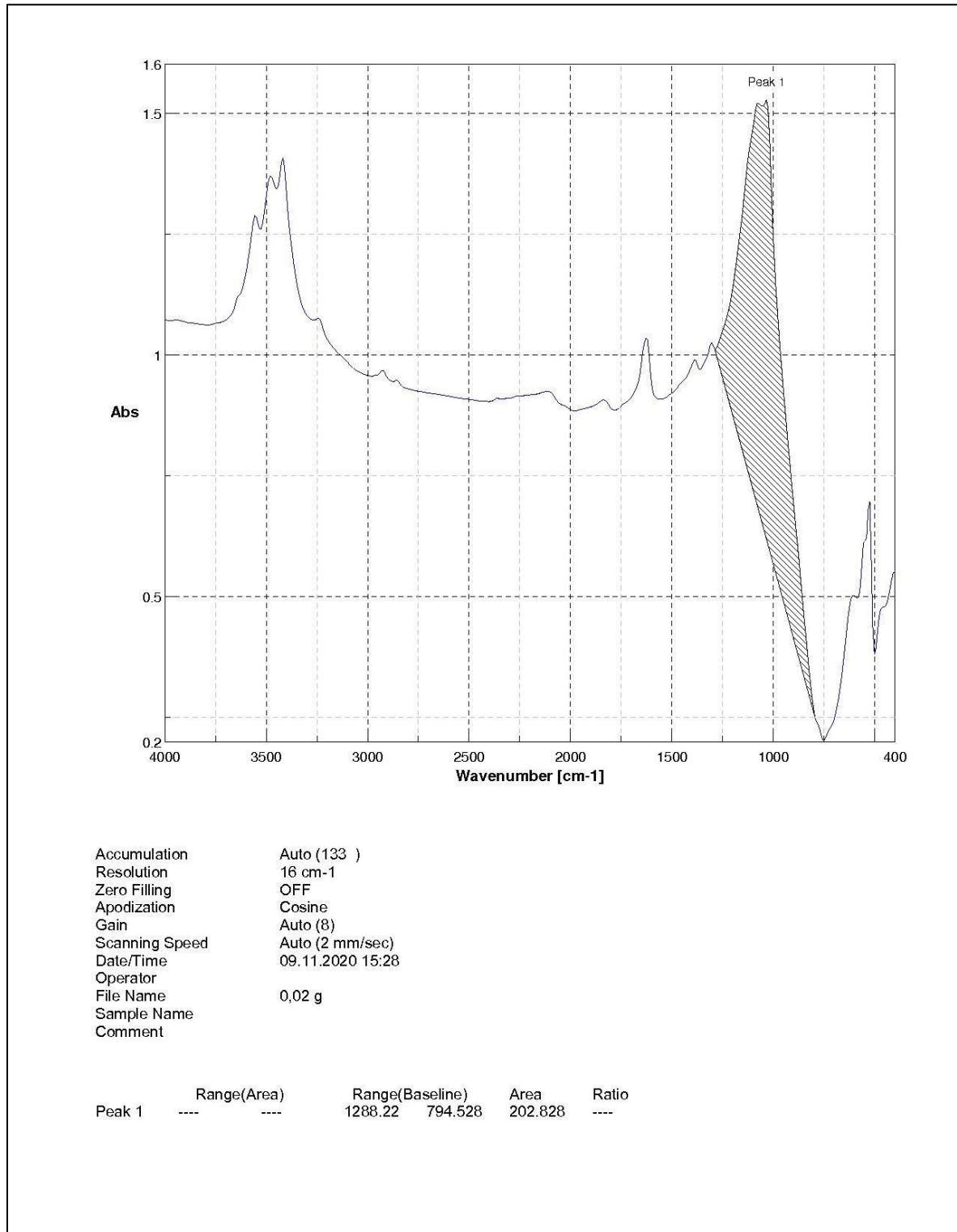
61. Canöz, B. (2017). *Mekanokimyasal Yöntem ile Enerjik Madde Olarak Kullanılabilen Magnezyum Diborür (MgB_2) Sentezi*. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
62. Ceyhan, A.A., Bağcı S., Baytar O. ve Şahin Ö. (2020). Amonyum floroborat üretimi ve üretim parametreleri. *Bor Dergisi*, 5(2), 63-72.
63. Hao, W. and Qiang, L. (2012). Application of mechanochemical synthesis of advanced materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 1(2), 130-137.
64. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(2), 1-184.
65. Dörtbölük, C. (2006). *Alüminyum matrisli kompozit malzemelerin toz metalurjisi yöntemiyle üretilmesi ve karakterizasyonu*. Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
66. Balcı, Ö. ve Ağaoğulları D. (2011). Çeşitli metal borürlerin mekanokimyasal sentezleme ve alaşımlama yöntemleri ile üretimi. *Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, 160, 26-30.
67. Balcı, Ö. ve Duman, İ. (2010). Elementer bor üretim proseslerine genel bakış. *Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, 156, 11-17.
68. Balcı, Ö. (2010). *Termal Dissosiasyon Yoluyla Gaz Fazdan Elementer Bor Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
69. Leoni, P., Sommovigo, M., Pasquali, M., Midollini, S., Braga, D. and Sabatino, P. (1991). Chemistry of phosphido-bridged palladium (I) dimers.. eta. 2-Pd-HP interactions: a new bonding mode for secondary phosphines. *Organometallics*, 12(5), 1702-1713.

EKLER

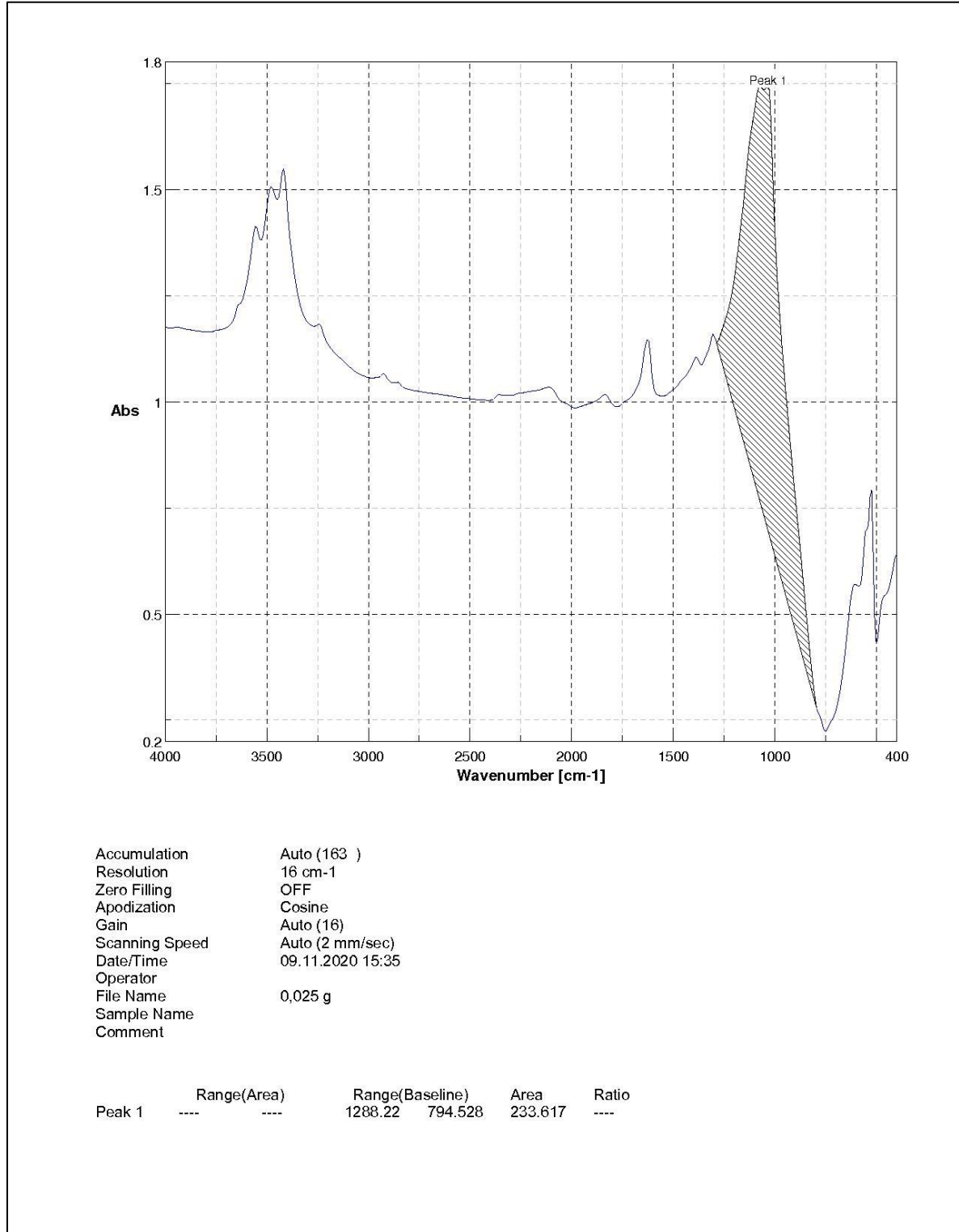
EK-1. Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

Şekil 1.1. 0,015 g NaBF₄ kullanılarak oluşturulan pellet

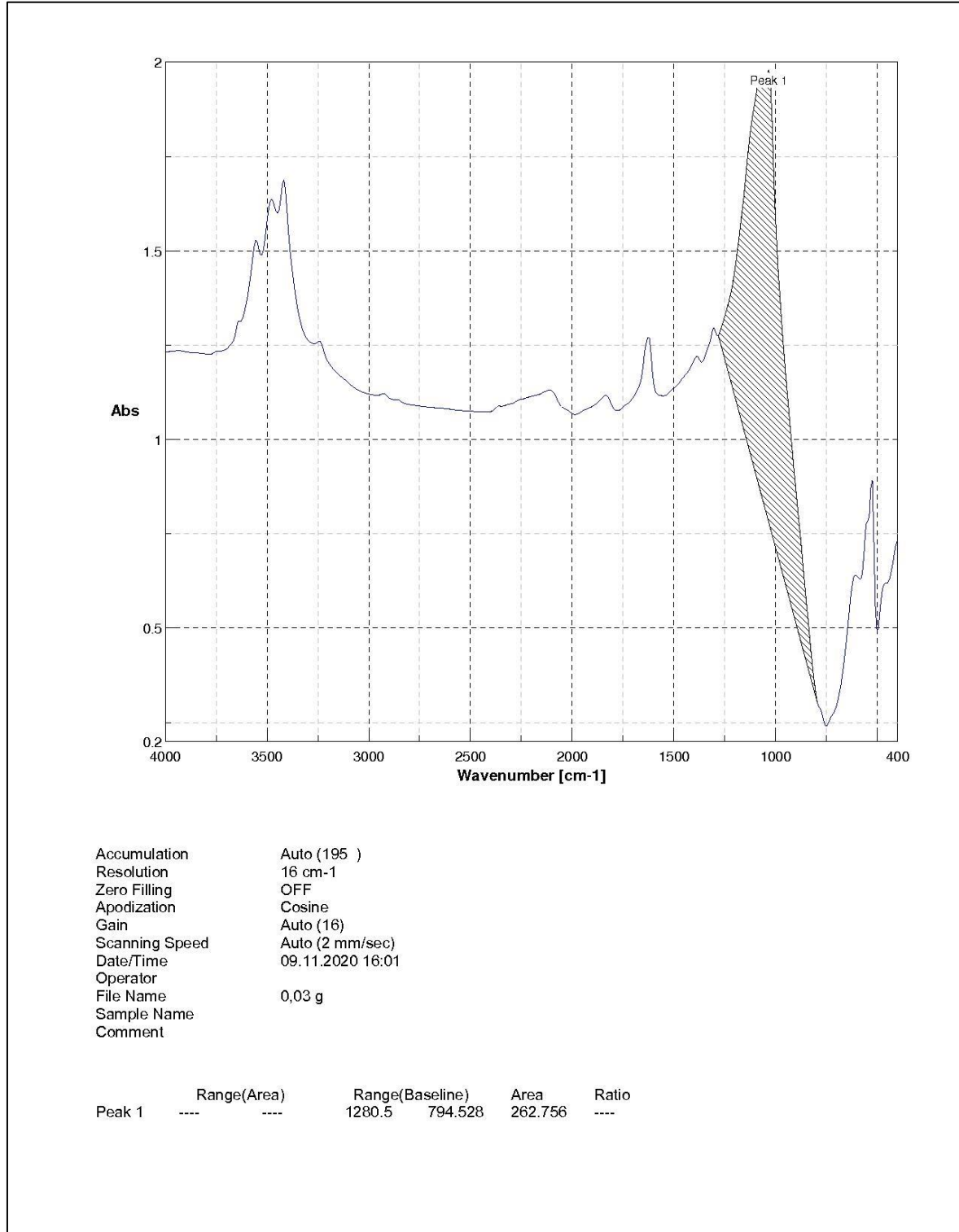
EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

Şekil 1.2. 0,02 g NaBF₄ kullanılarak oluşturulan pellet

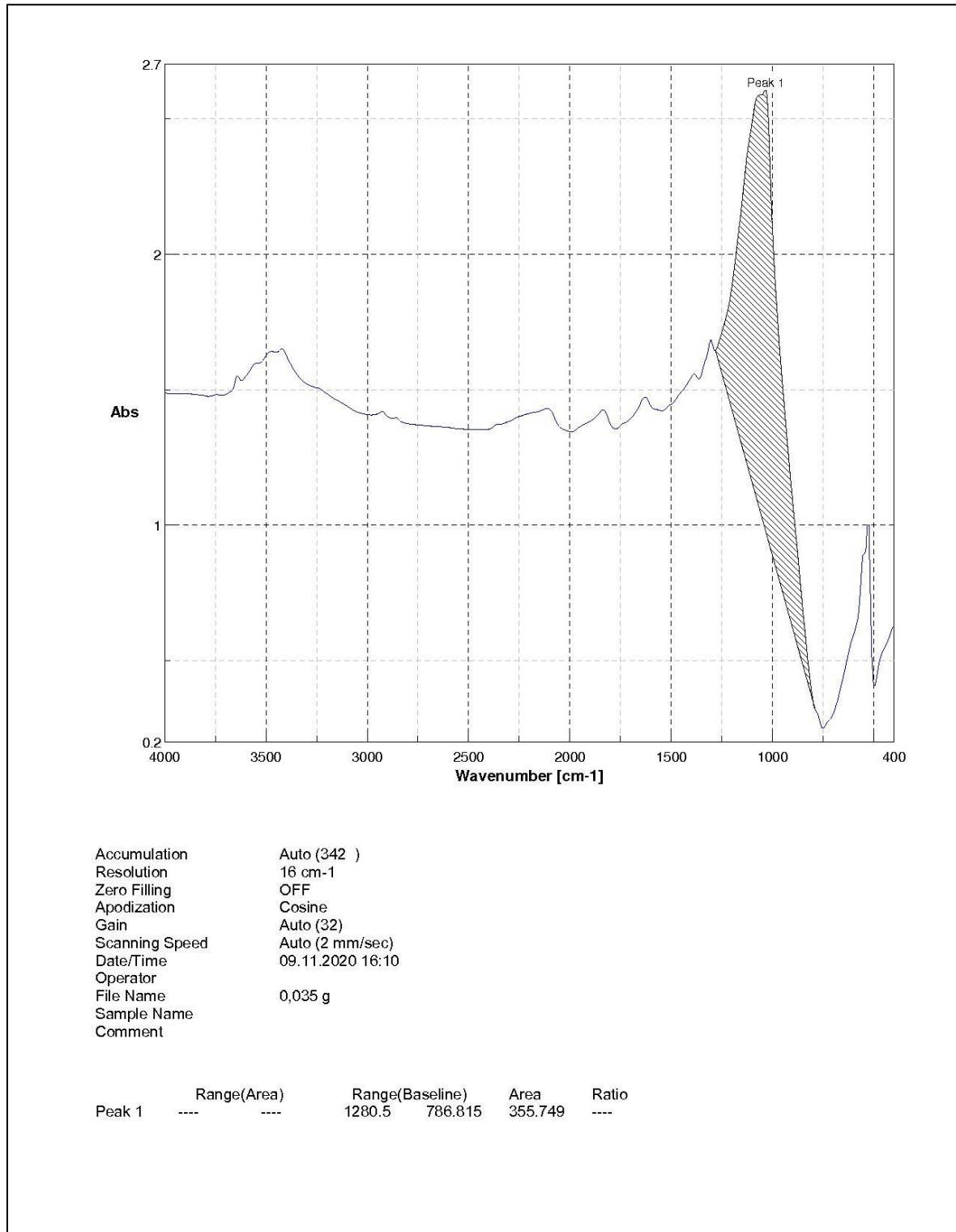
EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

Şekil 1.3. 0,025 g NaBF₄ kullanılarak oluşturulan pellet

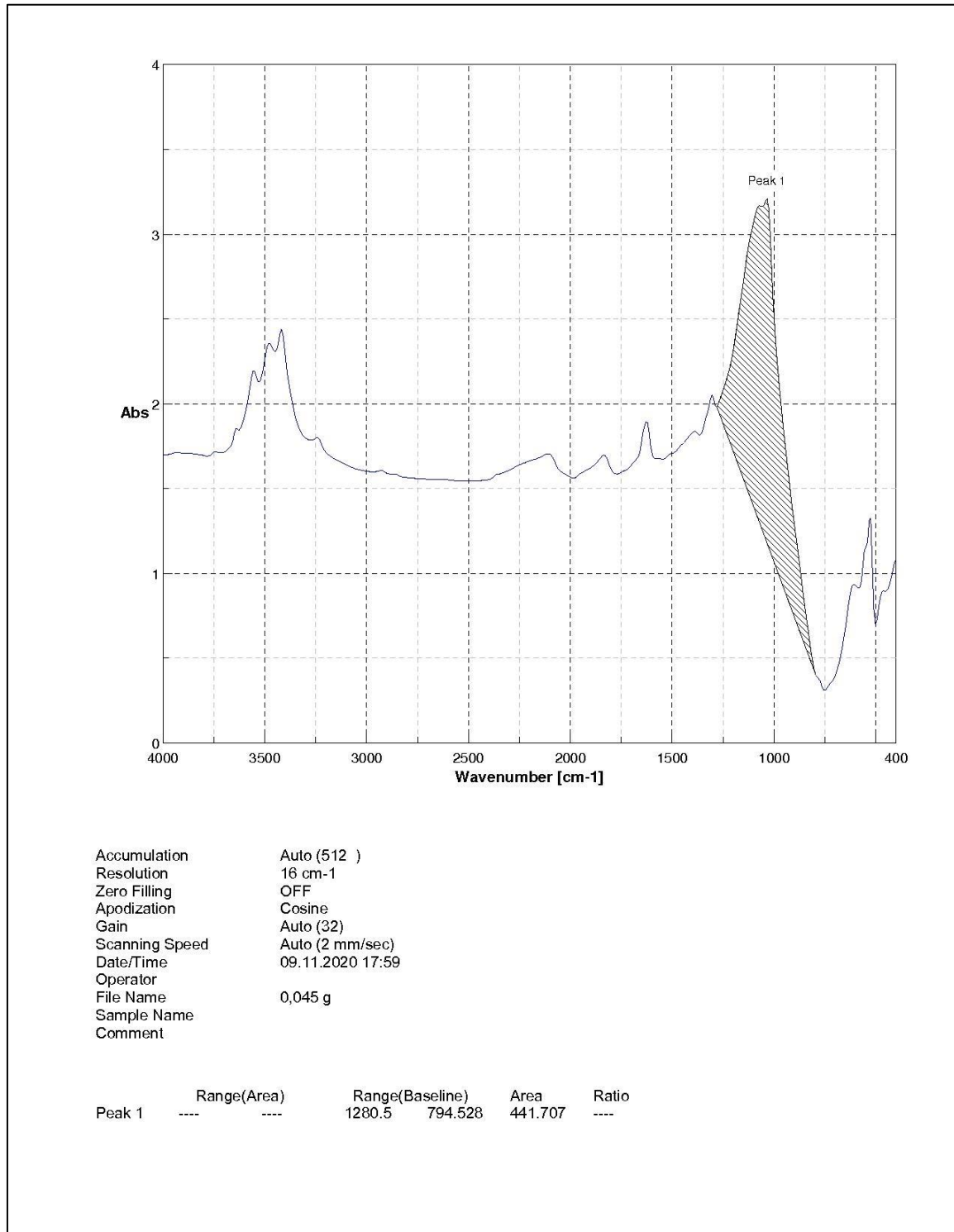
EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

Şekil 1.4. 0,03 g NaBF₄ kullanılarak oluşturulan pellet

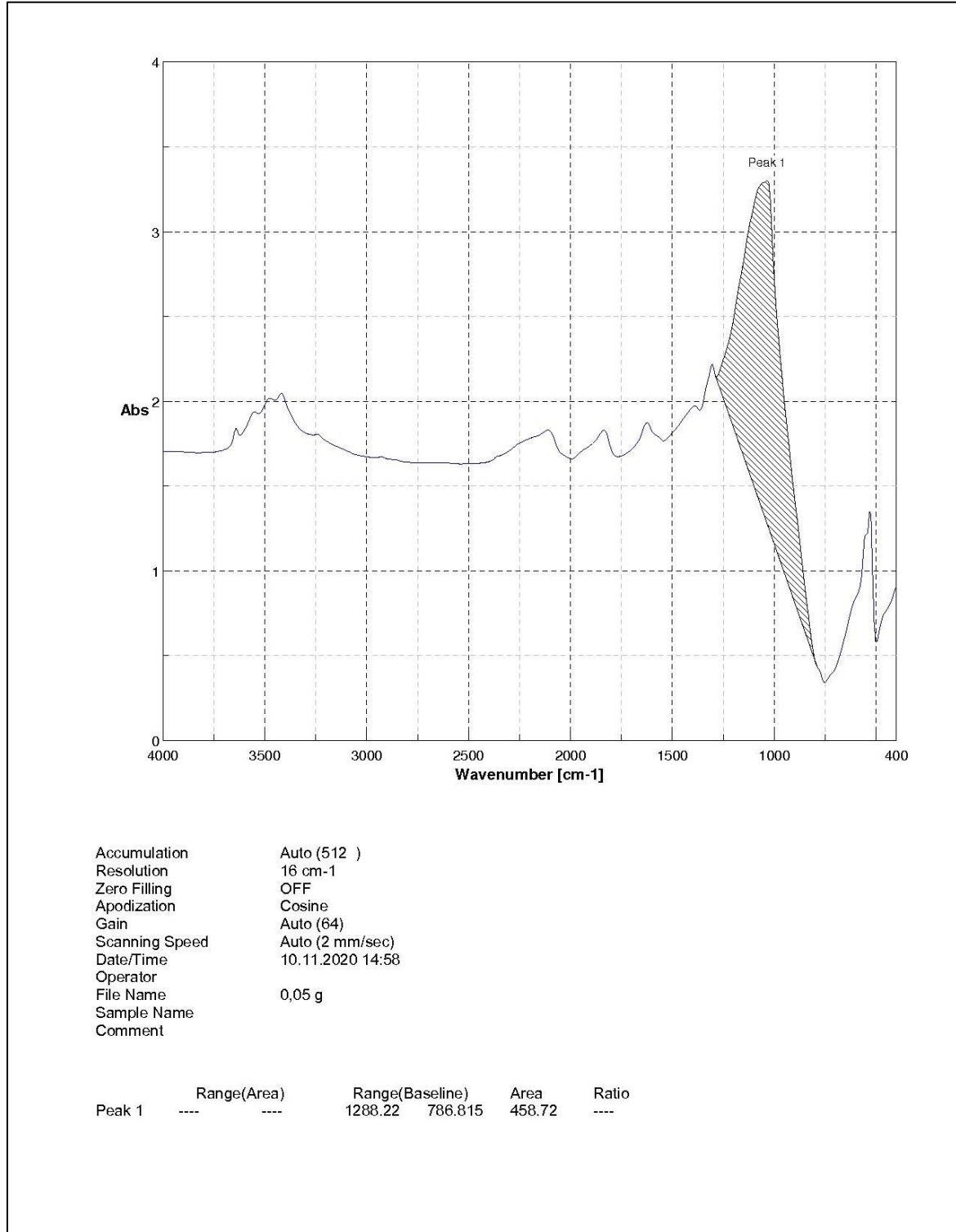
EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

Şekil 1.5. 0,035 g NaBF₄ kullanılarak oluşturulan pellet

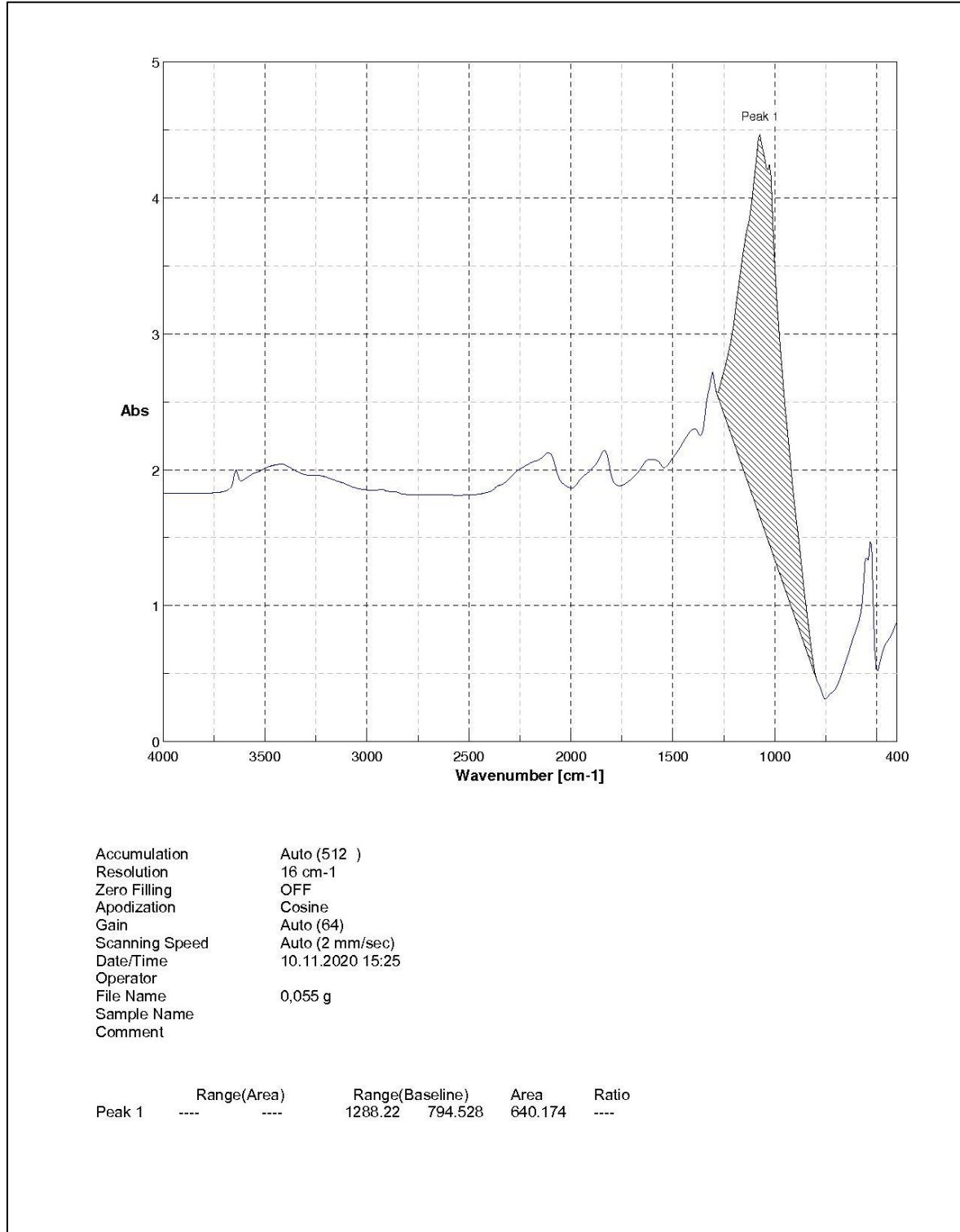
EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

Şekil 1.6. 0,045 g NaBF₄ kullanılarak oluşturulan pellet

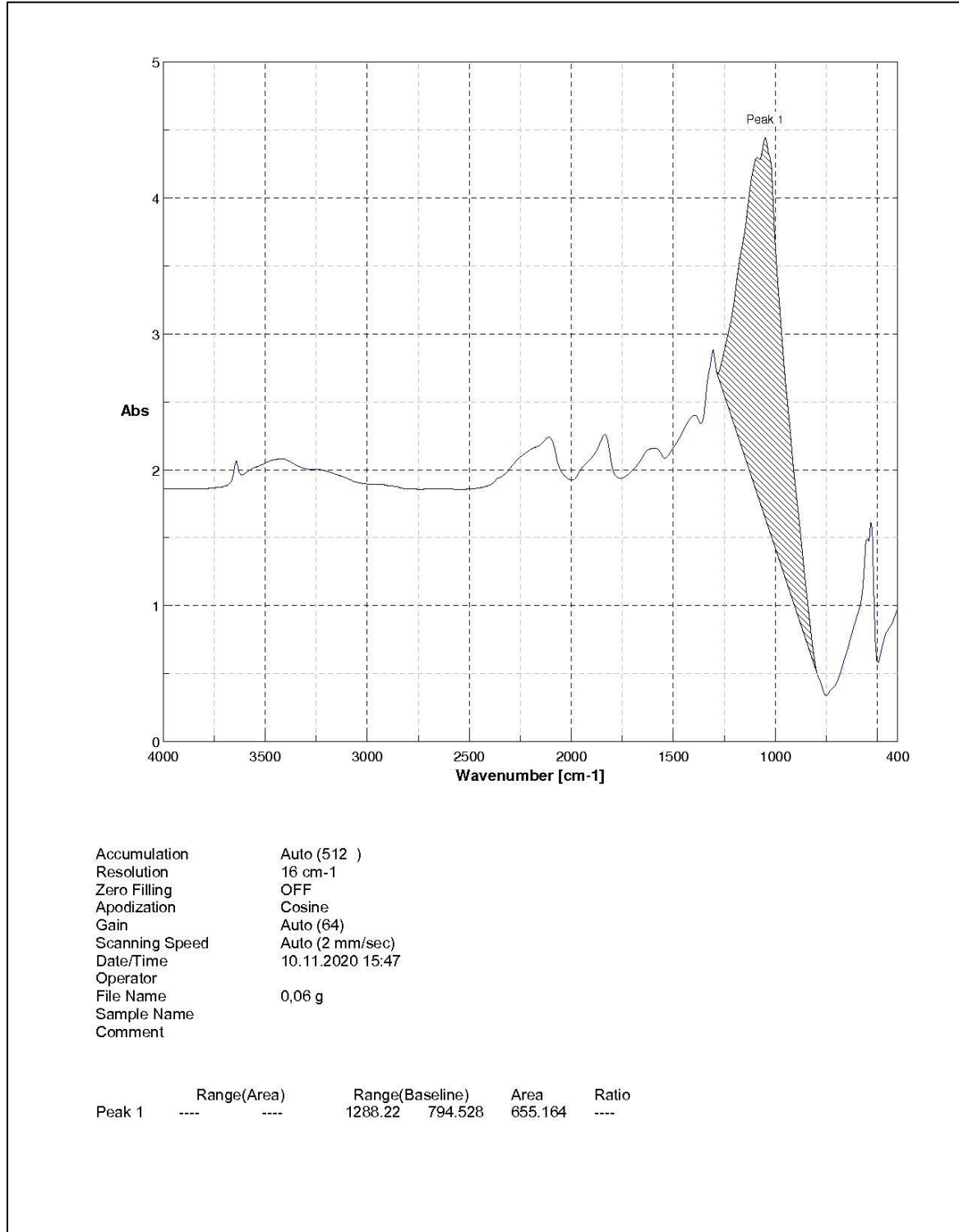
EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

Şekil 1.7. 0,05 g NaBF₄ kullanılarak oluşturulan pellet

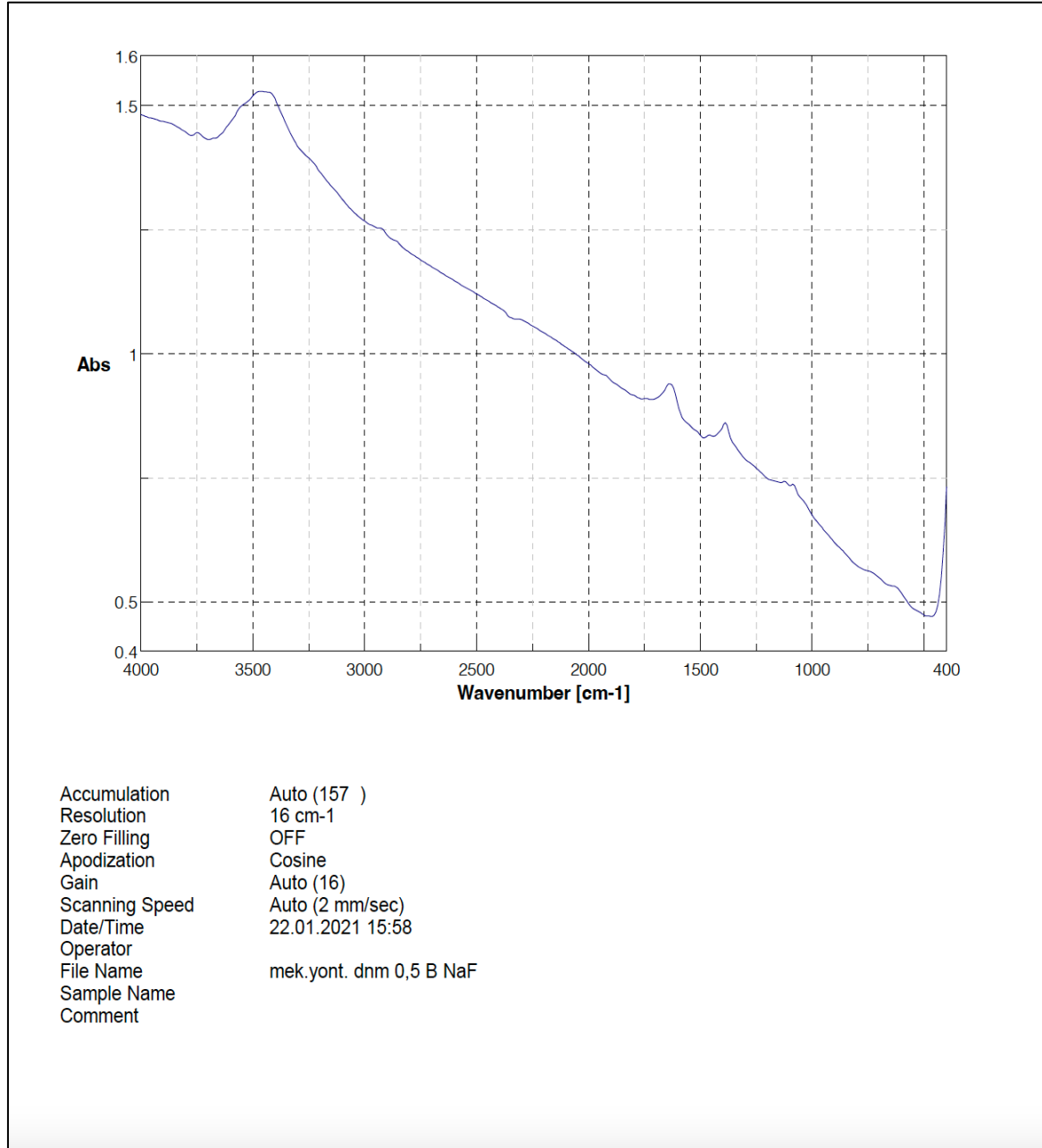
EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

Şekil 1.8. 0,055 g NaBF₄ kullanılarak oluşturulan pellet

EK-1. (devam) Kalibrasyon grafiği FTIR spektrumları

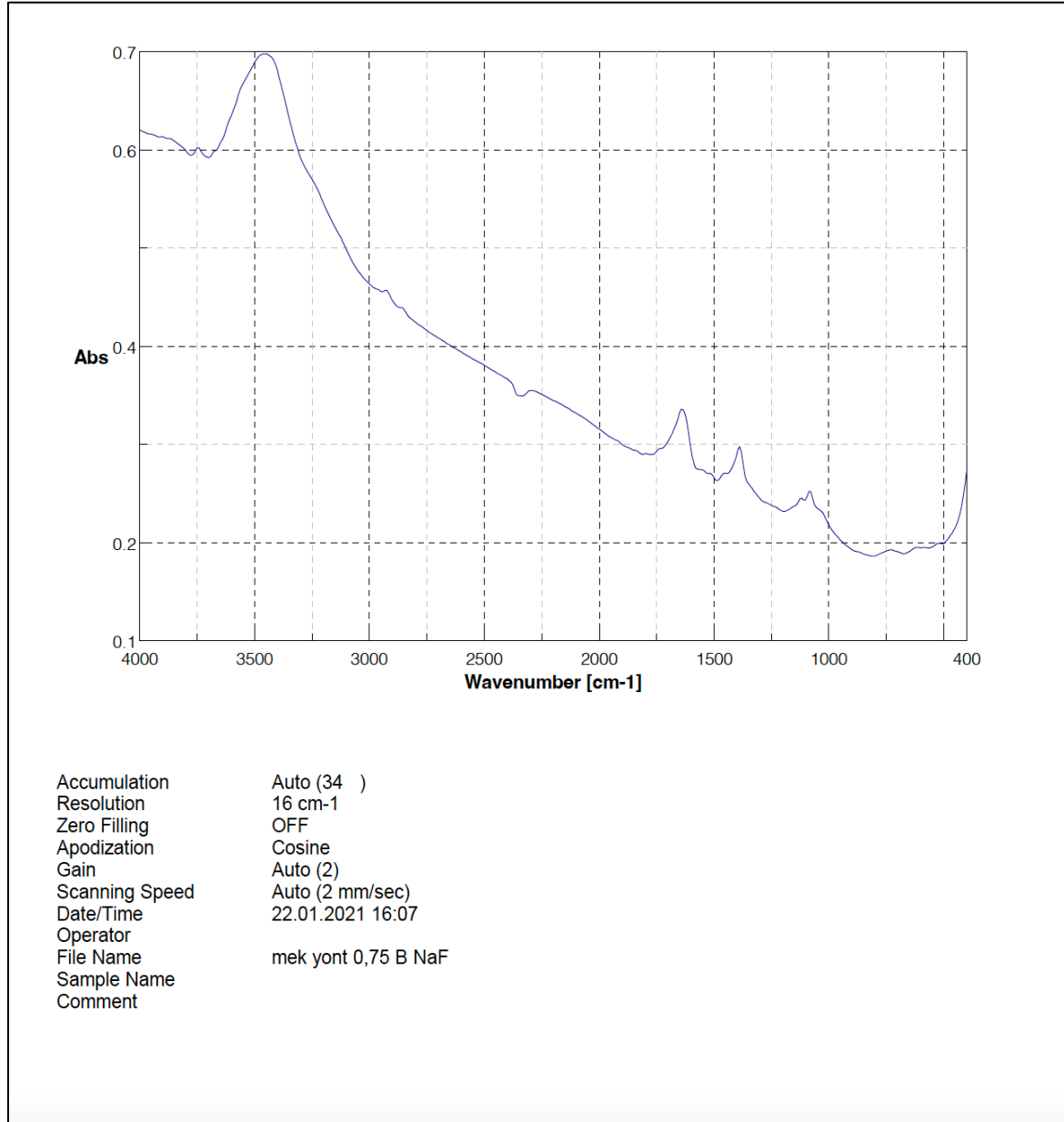
Şekil 1.9. 0,06 g NaBF₄ kullanılarak oluşturulan pellet

EK-2. İdeal mol oranı için FT-IR sonuçları



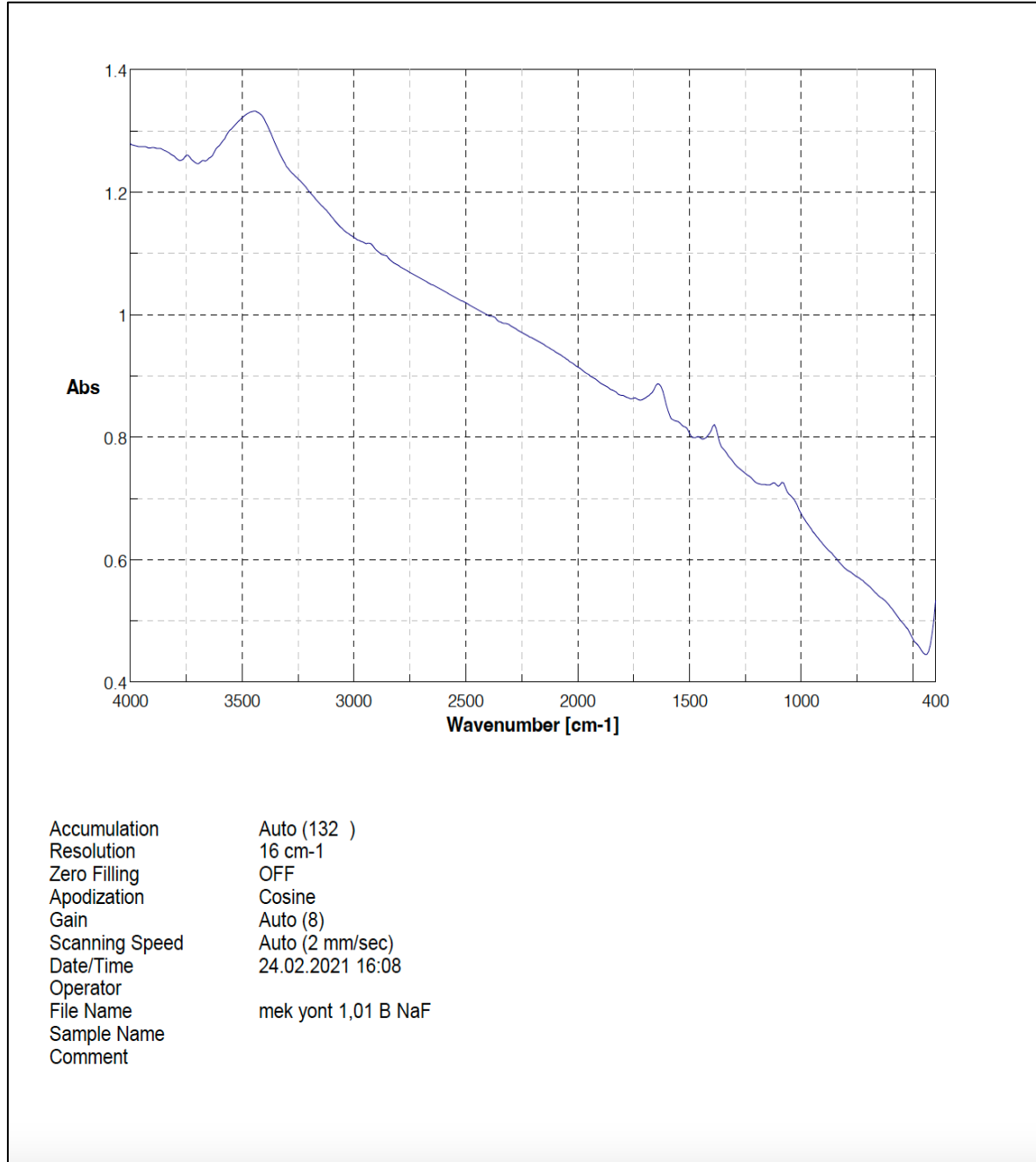
Şekil 2.1. nB/nNaF 0,5 olan örneğin FTIR sonucu

EK-2. (devam) İdeal mol oranı için FT-IR sonuçları



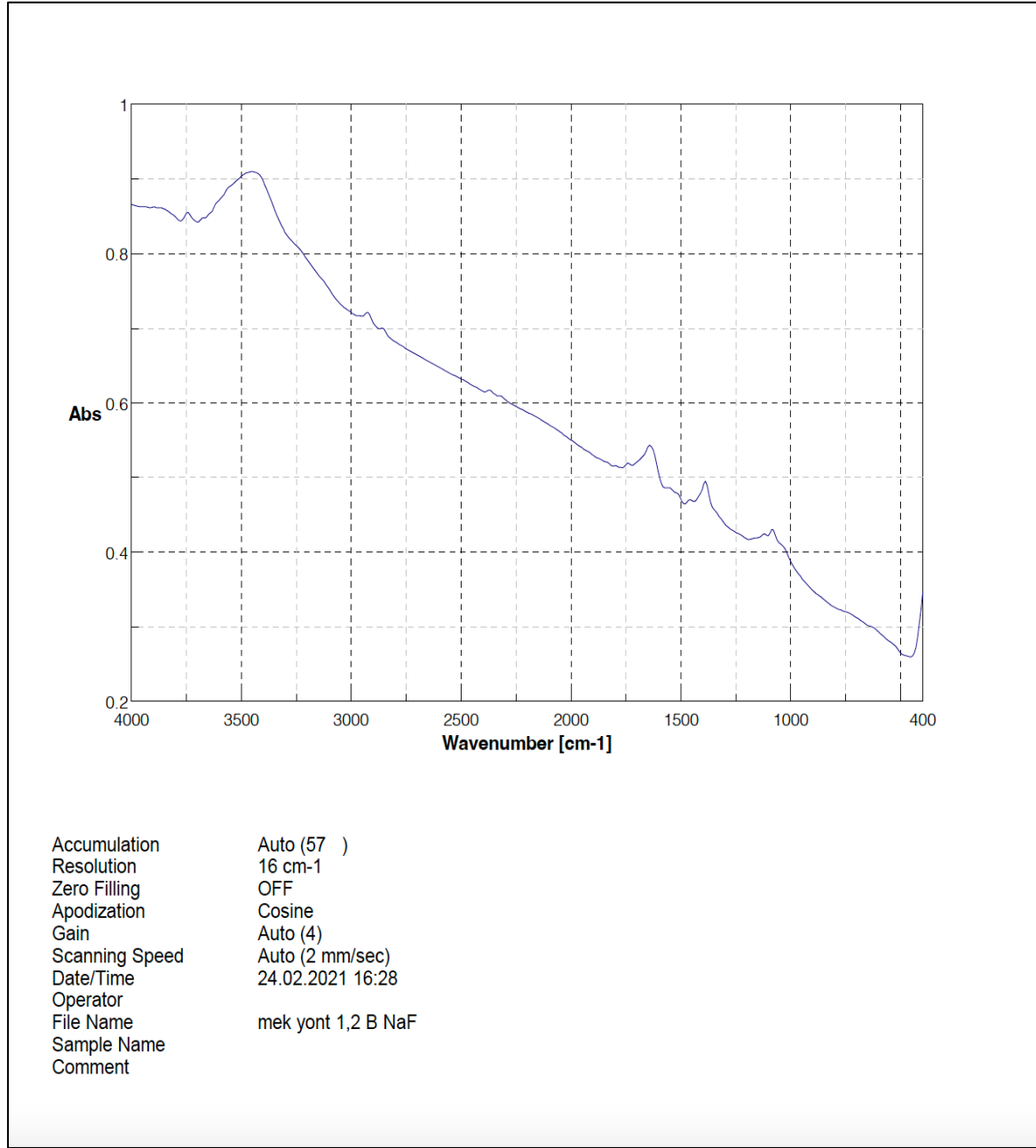
Şekil 2.2. nB/nNaF 0,75 olan örneğin FTIR sonucu

EK-2. (devam) İdeal mol oranı için FT-IR sonuçları



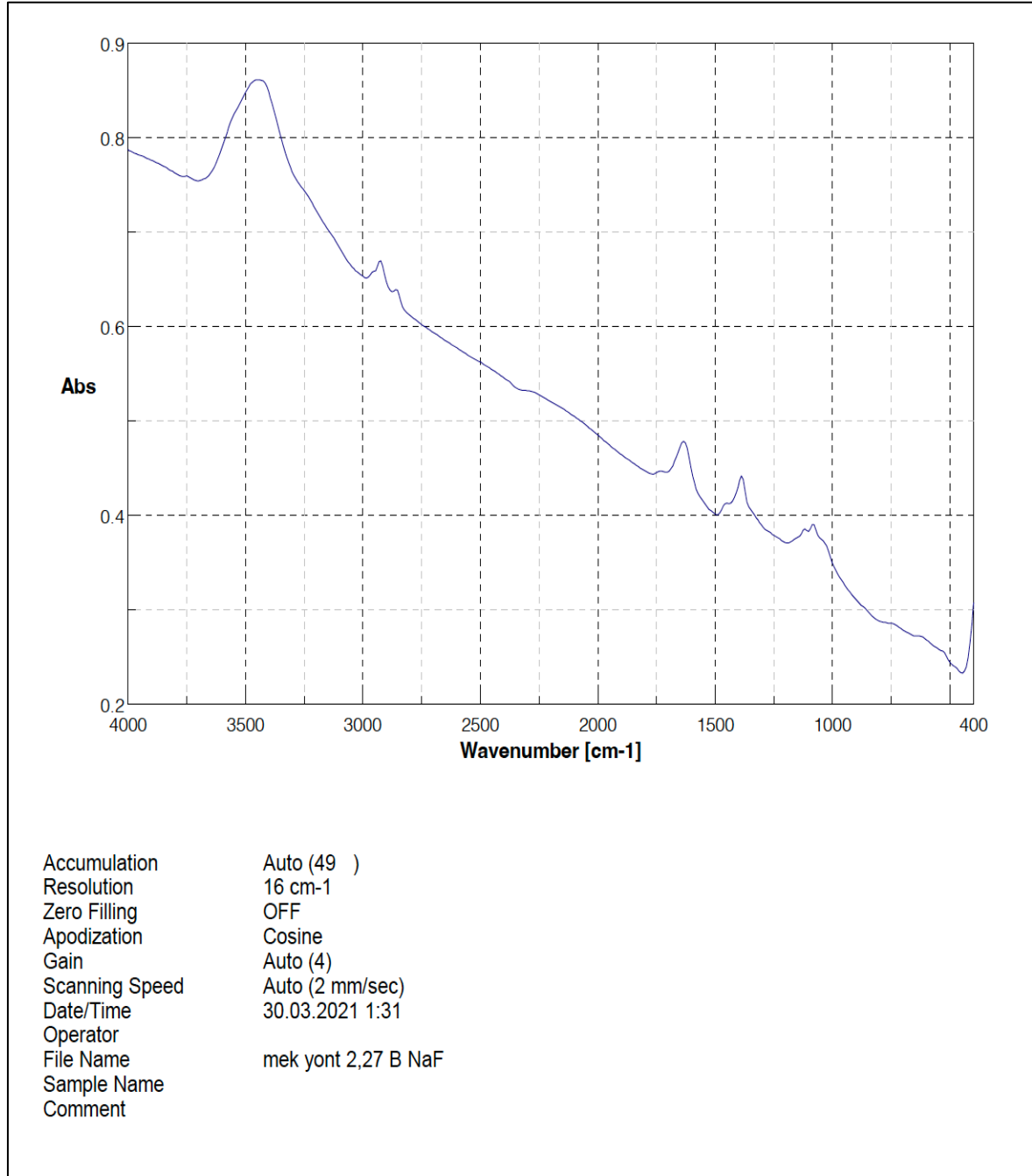
Şekil 2.3. nB/nNaF 1,01 olan örneğin FTIR sonucu

EK-2. (devam) İdeal mol oranı için FT-IR sonuçları



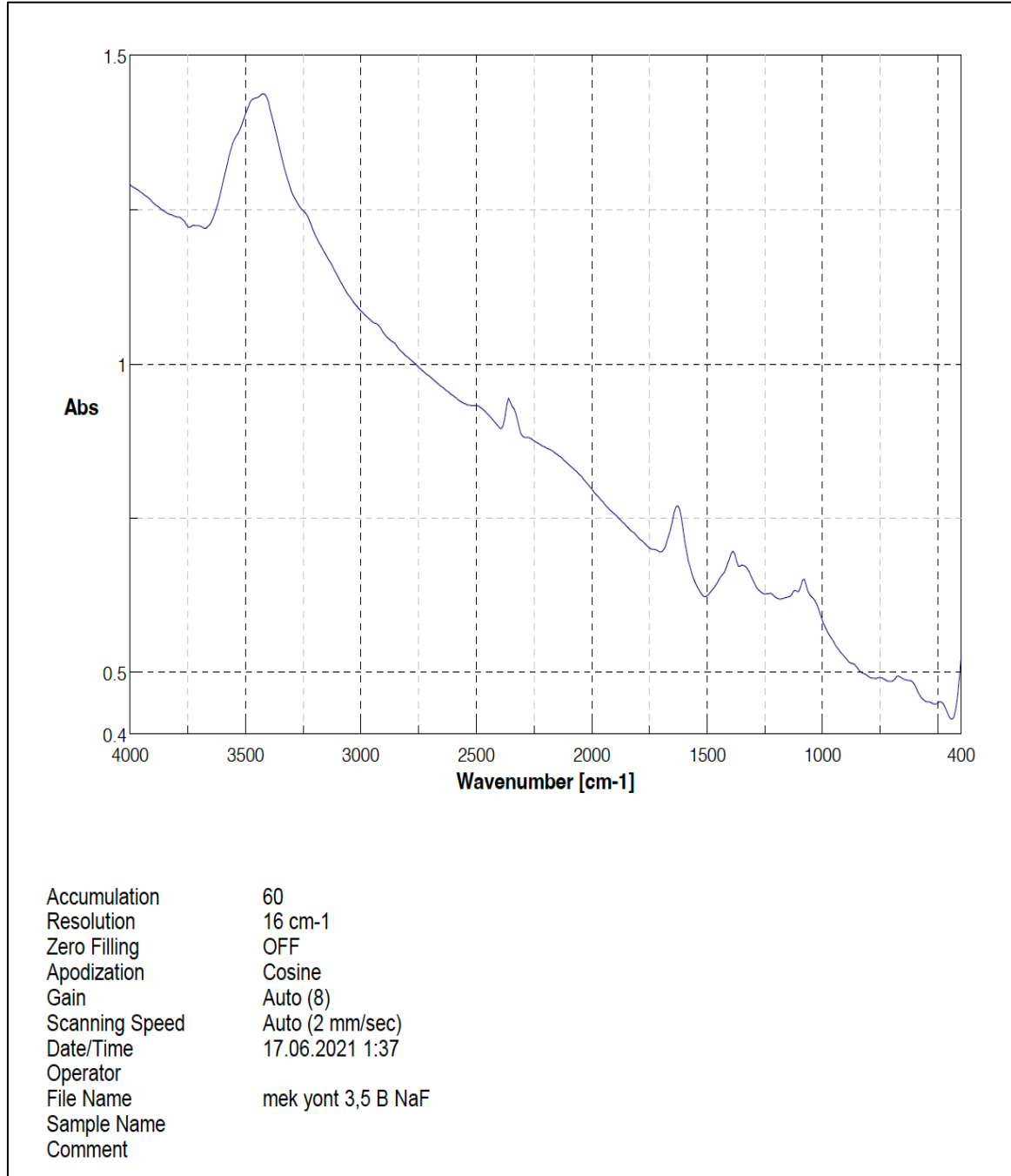
Şekil 2.4. nB/nNaF 1,2 olan örneğin FTIR sonucu

EK-2. (devam) İdeal mol oranı için FT-IR sonuçları



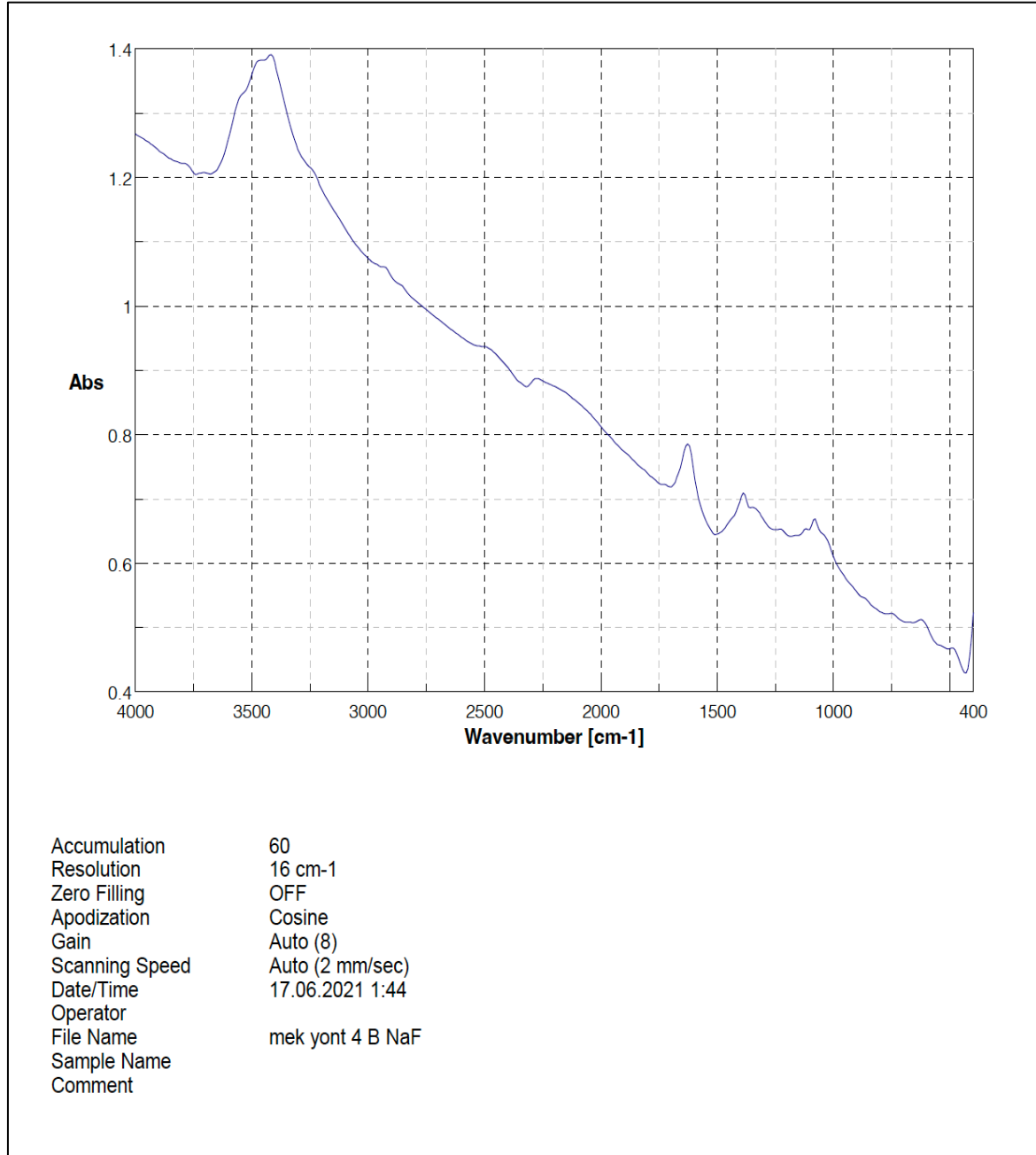
Şekil 2.5. nB/nNaF 2,27 olan örneğin FTIR sonucu

EK-2. (devam) İdeal mol oranı için FT-IR sonuçları



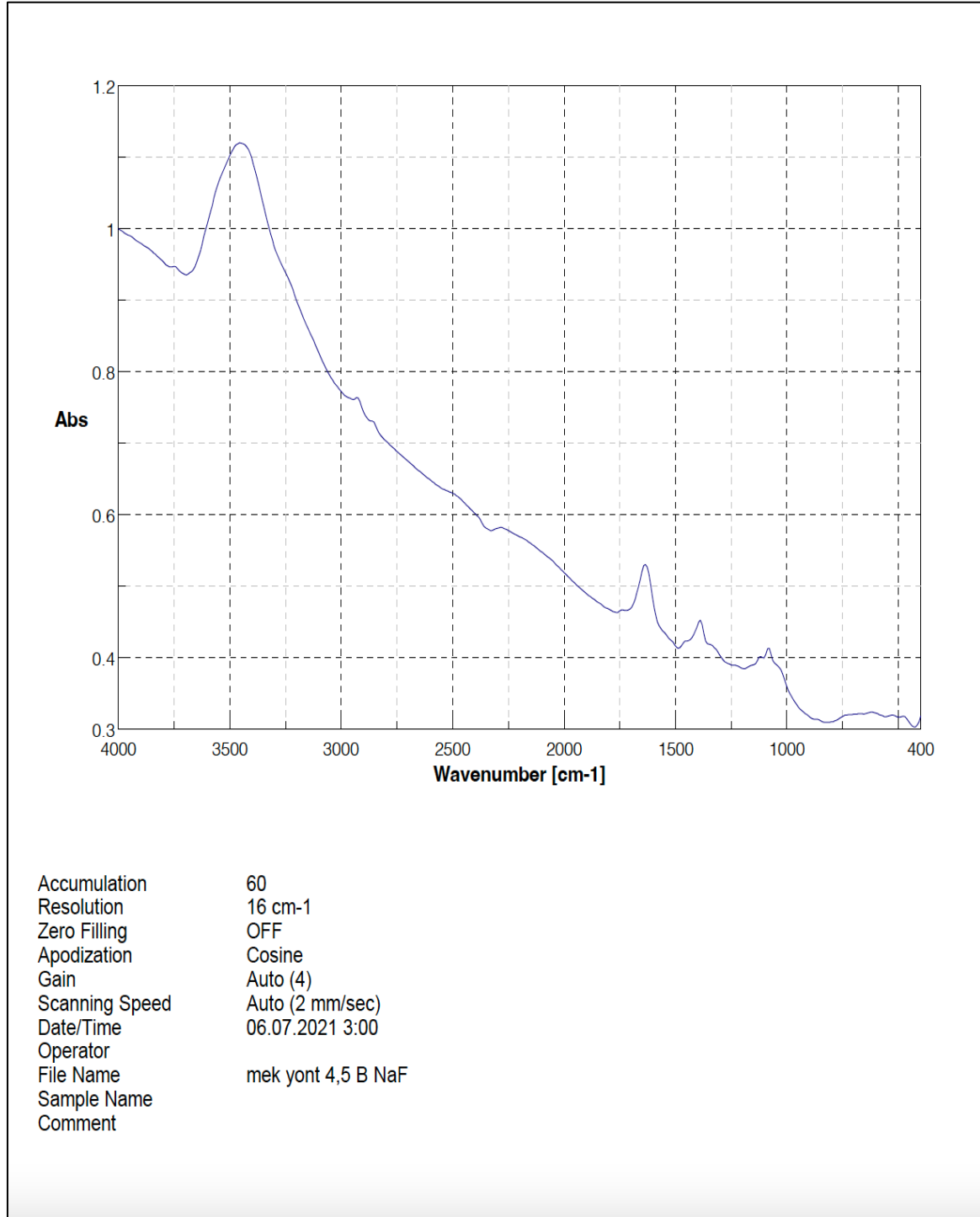
Şekil 2.6. nB/nNaF 3,5 olan örneğin FTIR sonucu

EK-2. (devam) İdeal mol oranı için FT-IR sonuçları



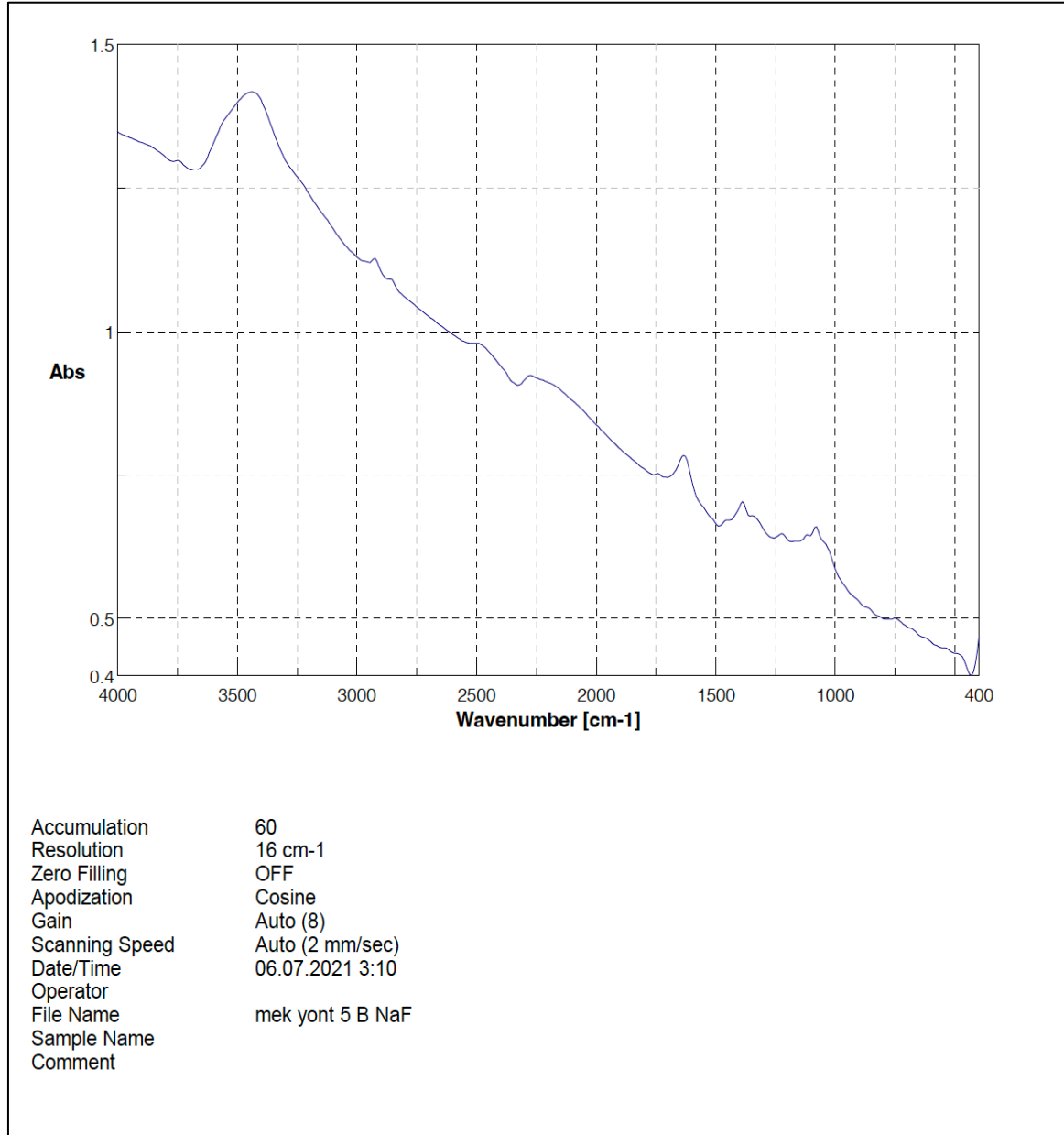
Şekil 2.7. nB/nNaF 4 olan örneğin FTIR sonucu

EK-2. (devam) İdeal mol oranı için FT-IR sonuçları



Şekil 2.8. nB/nNaF 4,5 olan örneğin FTIR sonucu

EK-2. (devam) İdeal mol oranı için FT-IR sonuçları



Şekil 2.9. nB/nNaF 5 olan örneğin FTIR sonucu

EK-3. İdeal mol oranı belirleme hesabı

n_B/n_{NaF} 2,02;1 öğütme süresi 2000 dakika olan örneğin verim hesabı;

n_B/n_{NaF}	Pik Alanı
2,02	6,19

Kalibrasyon grafiğinden alınan denkleme göre;

$$g \text{ NaBF}_4 = 9 \cdot 10^{-5} \cdot (\text{pik alanı}) + 0,005$$

$$g \text{ NaBF}_4 = 9 \cdot 10^{-5} \cdot (6,19) + 0,005 = 0,0055 \text{ g}$$

$$\text{Saflık yüzdesi: } \frac{0,0055}{0,04} \times 100 = \%13,75$$

Verim hesabı;



2 gram NaF ve 1,0288 g elementel bor kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda oluşması gereken teorik NaBF_4 (sodyum floroborat) miktarı:

$$m_{\text{NaBF}_4} = 2 \text{ g NaF} \times \frac{1 \text{ mol NaF}}{41,98 \text{ g NaF}} \times \frac{1 \text{ mol NaBF}_4}{4 \text{ mol NaF}} \times \frac{109,79 \text{ g NaBF}_4}{1 \text{ mol NaBF}_4} = 1,307 \text{ g}$$

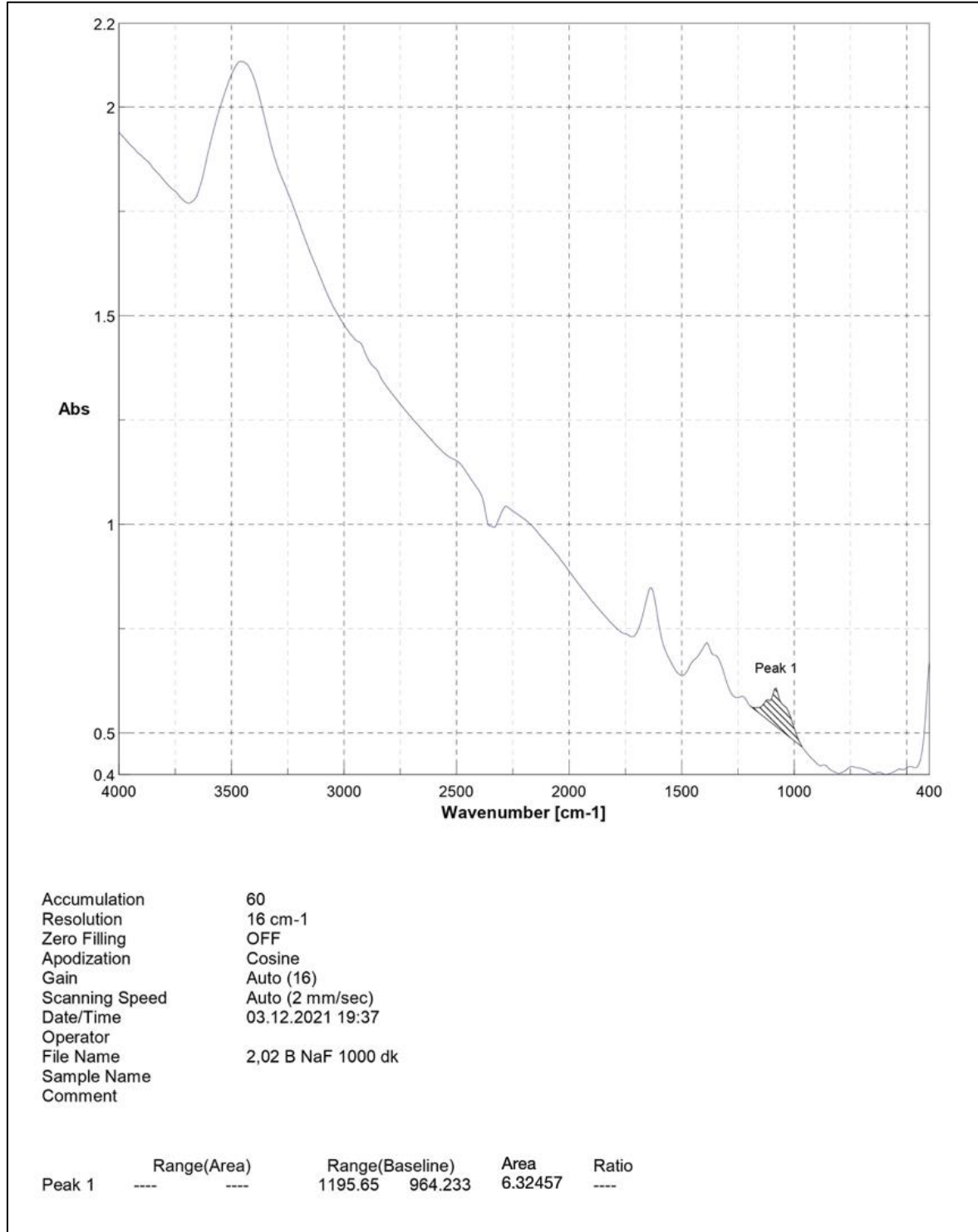
Toplam oluşan madde miktarı: 3,0288 g

$$3,0288 \text{ g oluşan madde} \times \frac{1}{0,04 \text{ g alınan madde}} \times 0,0055 = 0,4164 \text{ g NaBF}_4$$

$$\text{Verim} = \frac{\text{Deneyssel olarak bulunan maddemiktarı}}{\text{Teorik olarak oluşması beklenen madde miktarı}} \times 100$$

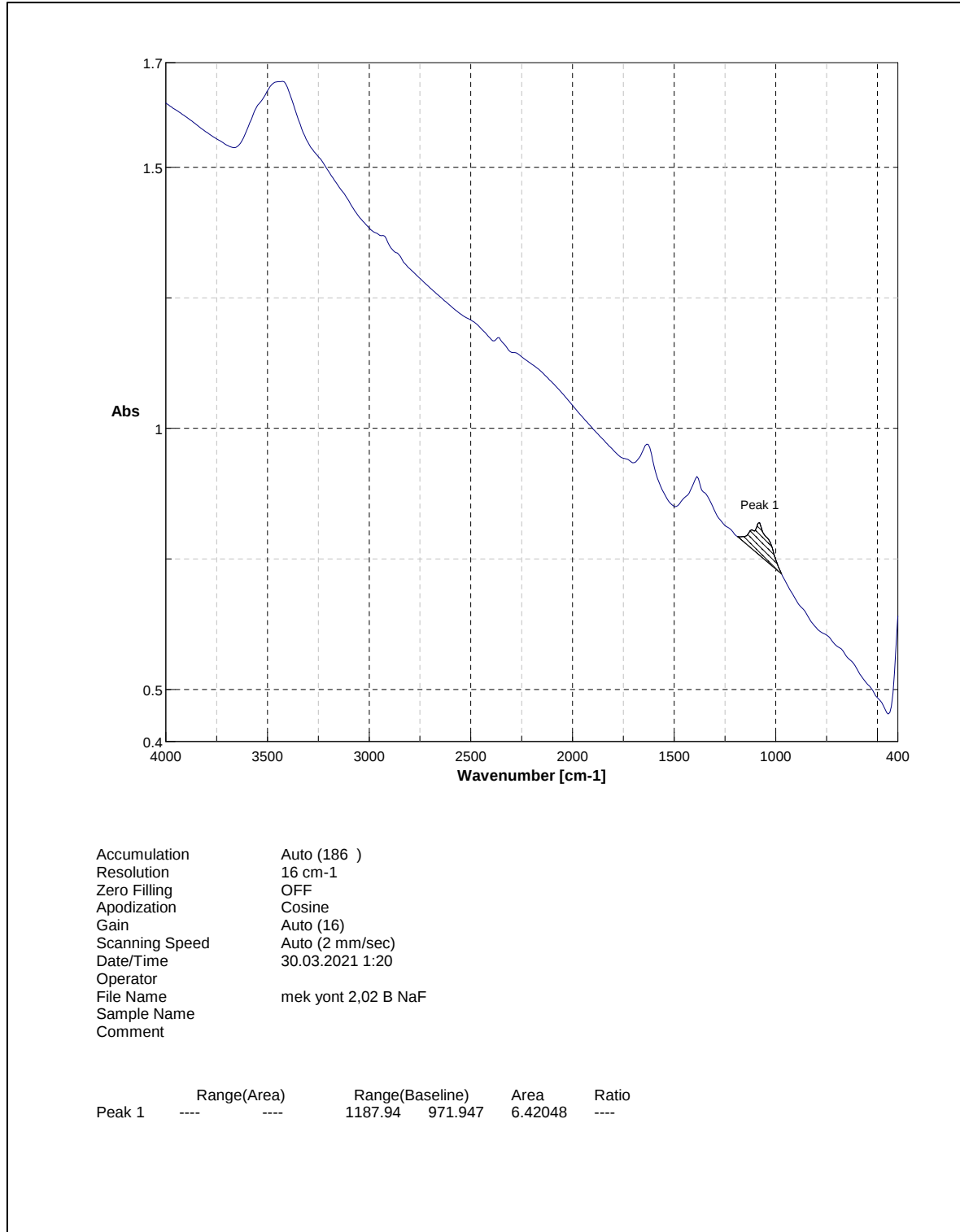
$$\text{Verim} = \frac{0,4164}{1,307} \times 100 = \%31$$

EK-4. İdeal tepkime süresi için FT-IR sonuçları



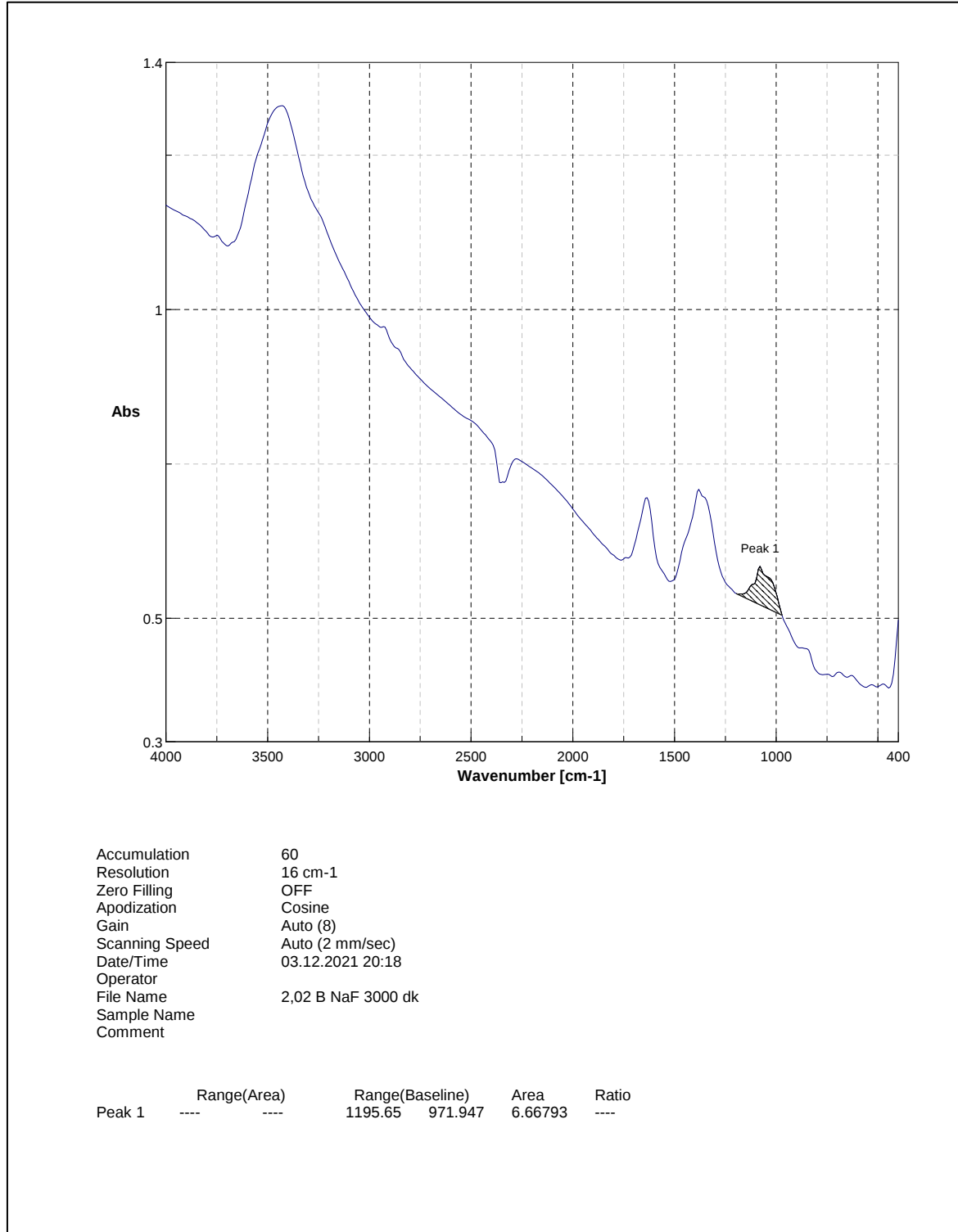
Şekil 4.1. 1000 dakika için

EK-4. (devam) İdeal tepkime süresi için FT-IR sonuçları



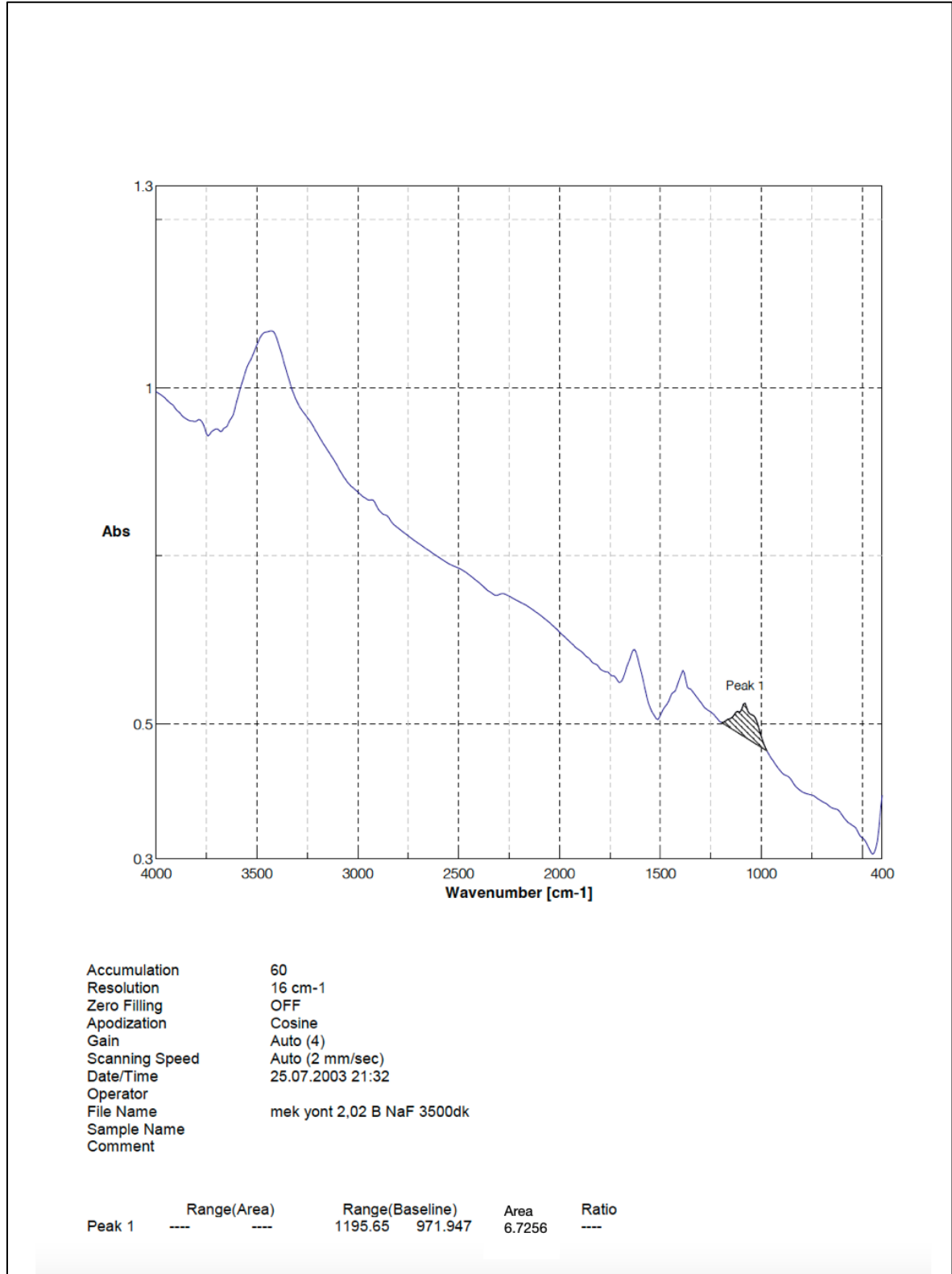
Şekil 4.2. 2000 dakika için

EK-4. (devam) İdeal tepkime süresi için FT-IR sonuçları



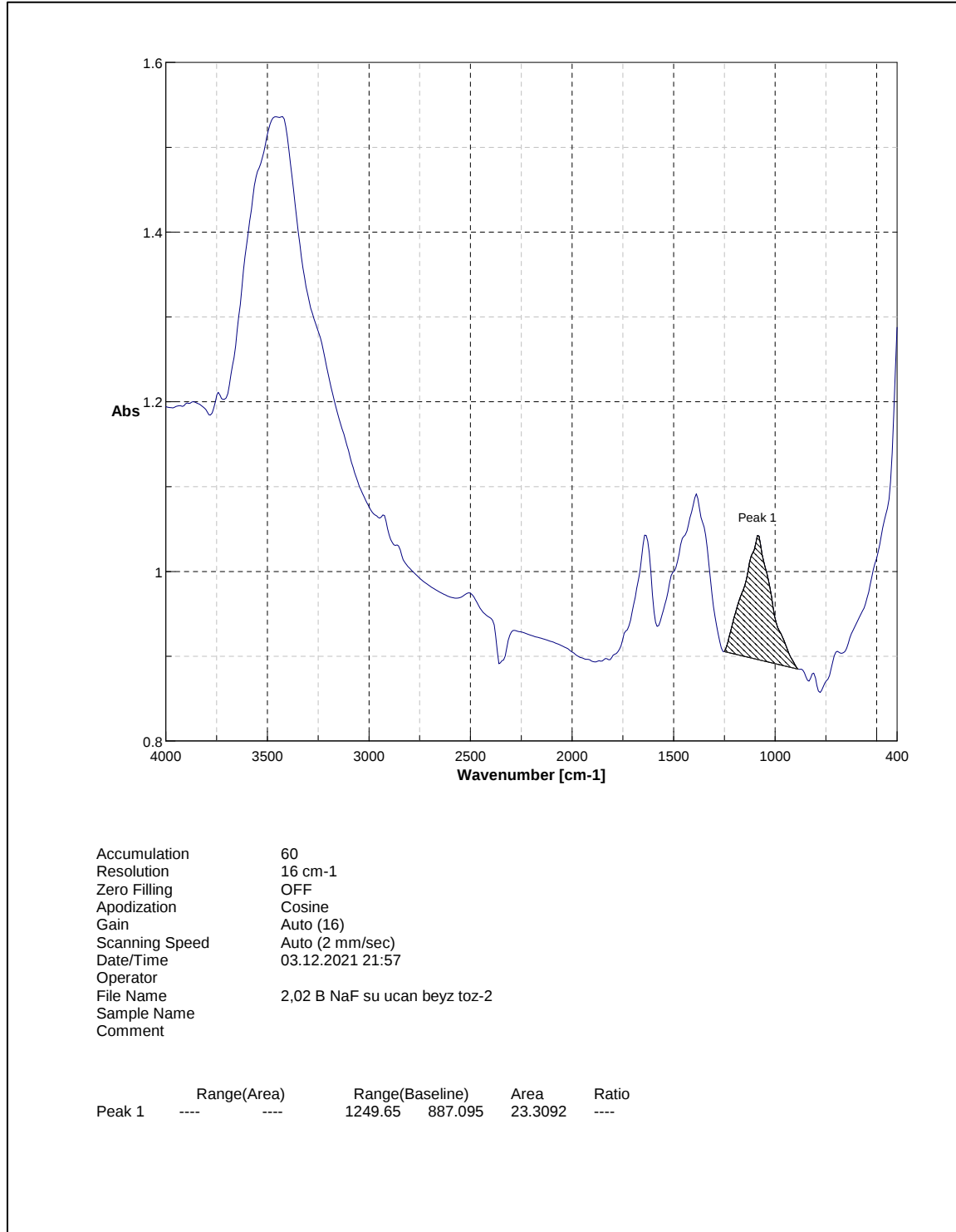
Şekil 4.3. 3000 dakika için

EK-4. (devam) İdeal tepkime süresi için FT-IR sonuçları



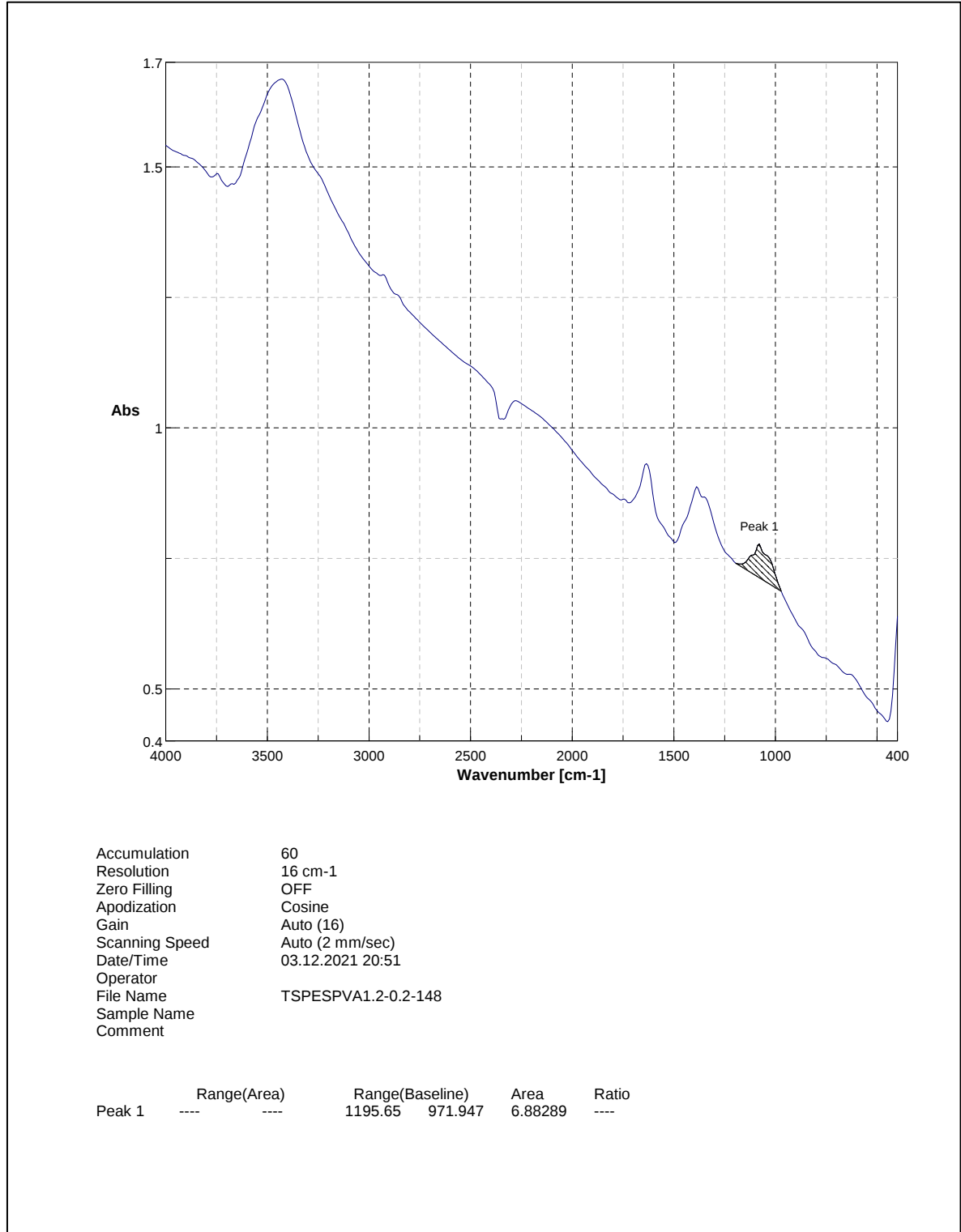
Şekil 4.4. 3500 dakika için

EK-4. (devam) İdeal tepkime süresi için FT-IR sonuçları



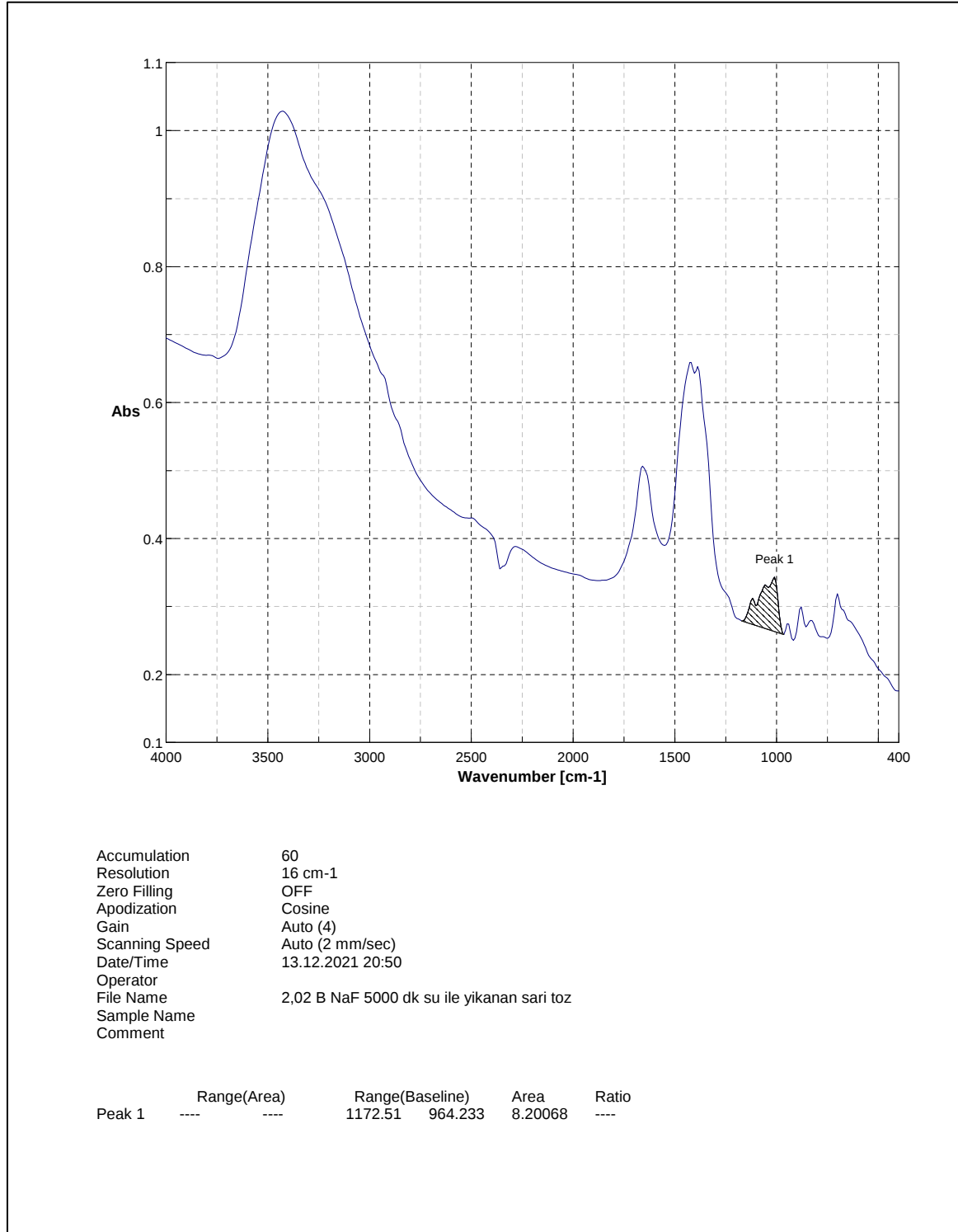
Şekil 4.5. 3500 dakika su ile yıkanan için

EK-4. (devam) İdeal tepkime süresi için FT-IR sonuçları



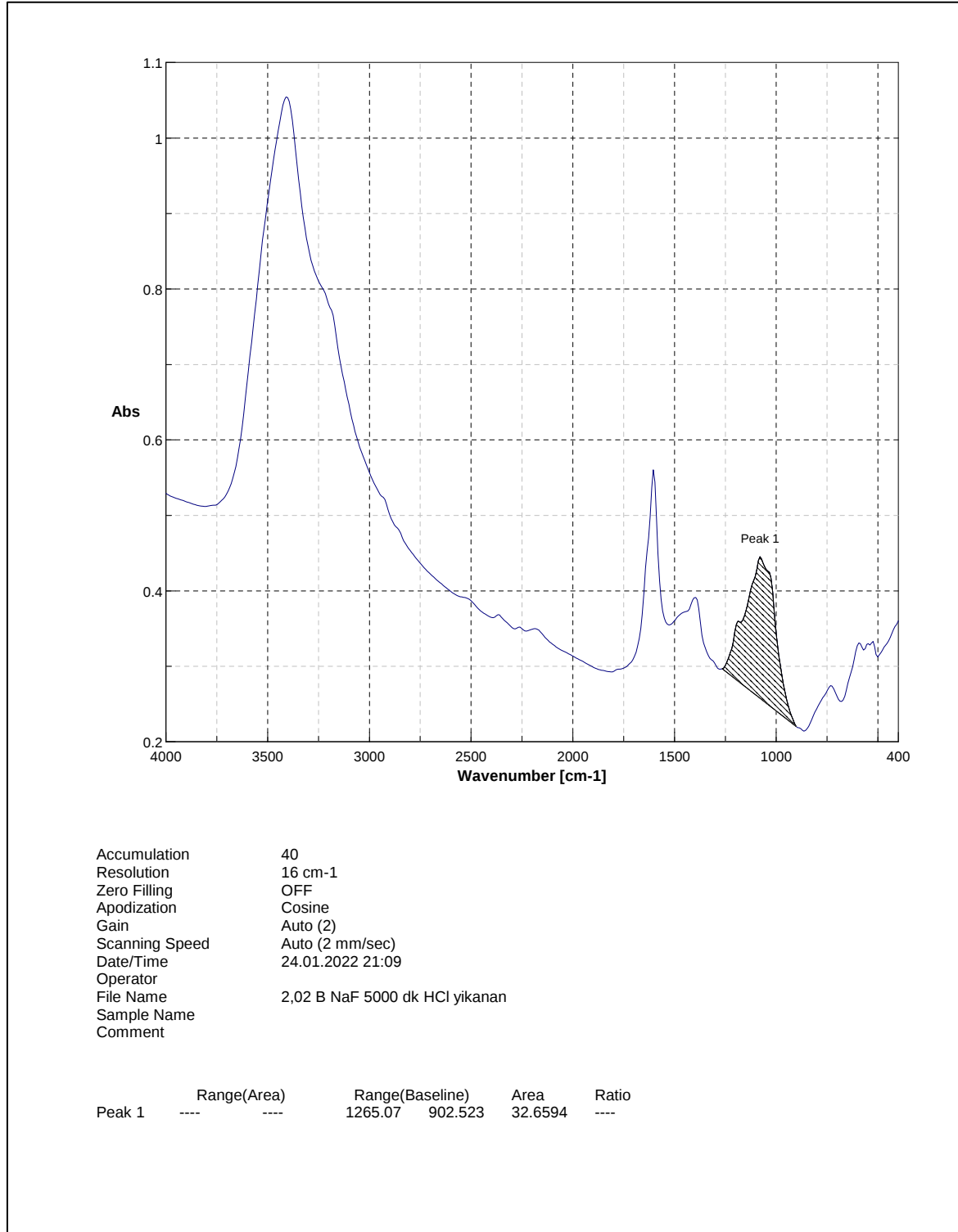
Şekil 4.6. 5000 dakika için

EK-4. (devam) İdeal tepkime süresi için FT-IR sonuçları



Şekil 4.7. 5000 dakika su ile yıkanan için

EK-4. (devam) İdeal tepkime süresi için FT-IR sonuçları



Şekil 4.8. 5000 dakika HCl ile yıkanan için

EK-5. İdeal tepkime süresinin verim hesabı

n_B/n_{NaF} 2,02;1 öğütme süresi 5000 dakika olan örneğin verim hesabı;

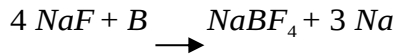
B/NaF	Öğütme süresi(dk)	Pik Alanı
2,02	5000	32,6594

$$g \text{ NaBF}_4 = 9 \cdot 10^{-5} \cdot (\text{pik alanı}) + 0,005$$

$$g \text{ NaBF}_4 = 9 \cdot 10^{-5} \cdot (32,6594) + 0,005 = 0,0079 \text{ g}$$

$$\text{Saflık yüzdesi: } \frac{0,0079}{0,04} \times 100 = \%19,75$$

Verim hesabı;



2 gram NaF ve 1,0288 g elementel bor kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda oluşması gereken teorik NaBF_4 (sodyum floroborat) miktarı:

$$m_{\text{NaBF}_4} = 2 \text{ g NaF} \times \frac{1 \text{ mol NaF}}{41,98 \text{ g NaF}} \times \frac{1 \text{ mol NaBF}_4}{4 \text{ mol NaF}} \times \frac{109,79 \text{ g NaBF}_4}{1 \text{ mol NaBF}_4} = 1,307 \text{ g}$$

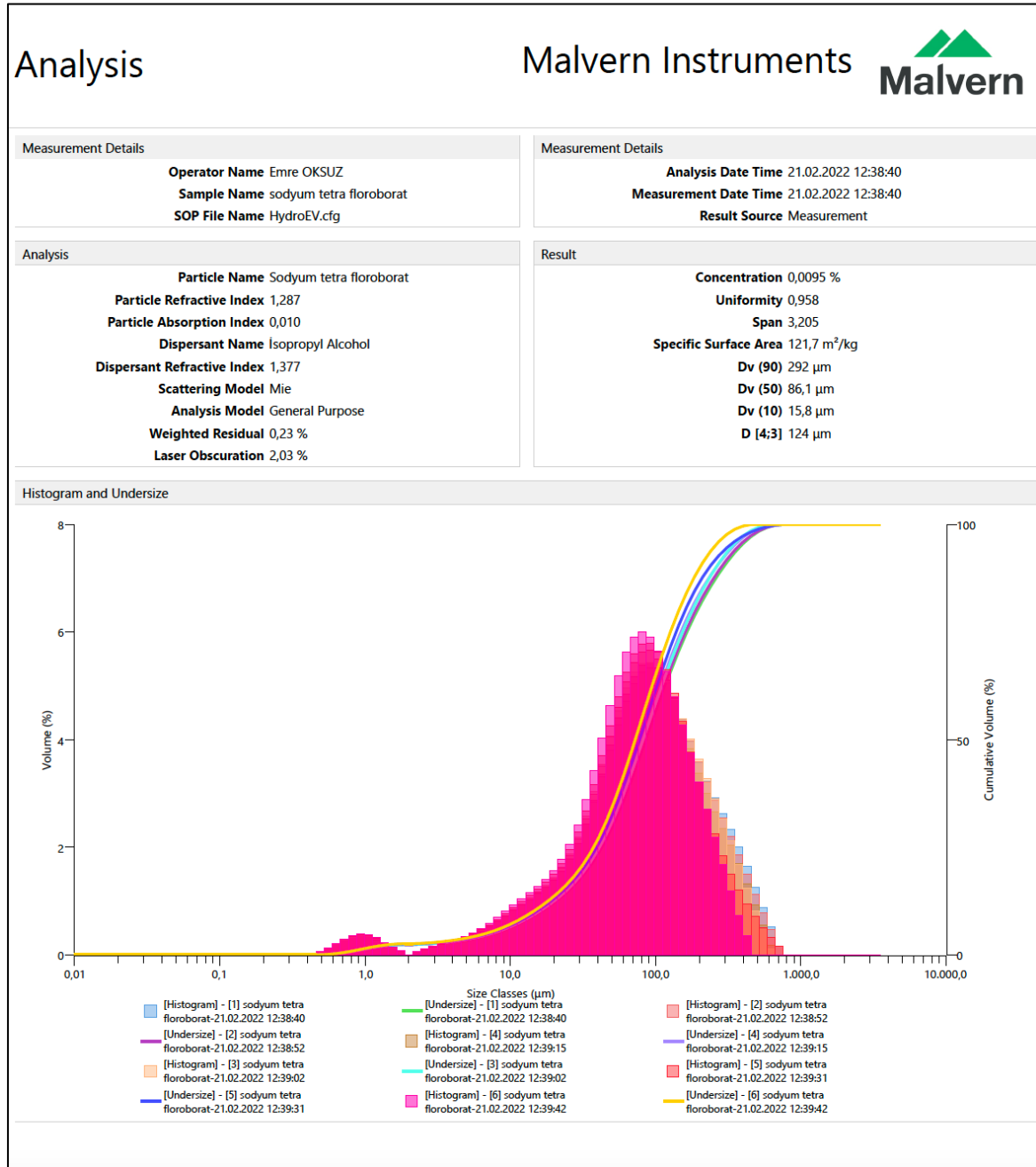
Toplam oluşan madde miktarı: 3,0288 g

$$3,0288 \text{ g oluşan madde} \times \frac{1}{0,04 \text{ g alınan madde}} \times 0,0079 = 0,598 \text{ g NaBF}_4$$

$$\text{Verim} = \frac{\text{Deneyisel olarak bulunan maddemiktarı}}{\text{Teorik olarak oluşması beklenen madde miktarı}} \times 100$$

$$\text{Verim} = \frac{0,598}{1,307} \times 100 = \%45,7$$

EK-6. Mekanokimyasal ve yaş yöntem ile sentezlenen sodyum floroboratın partikül boyut ölçüm sonuçları



Şekil 6.1. Mekanokimyasal yöntem

EK-6. (devam) Mekanokimyasal ve yaş yöntem ile sentezlenen sodyum floroboratın partikül boyut ölçüm sonuçları

Analysis

Malvern Instruments

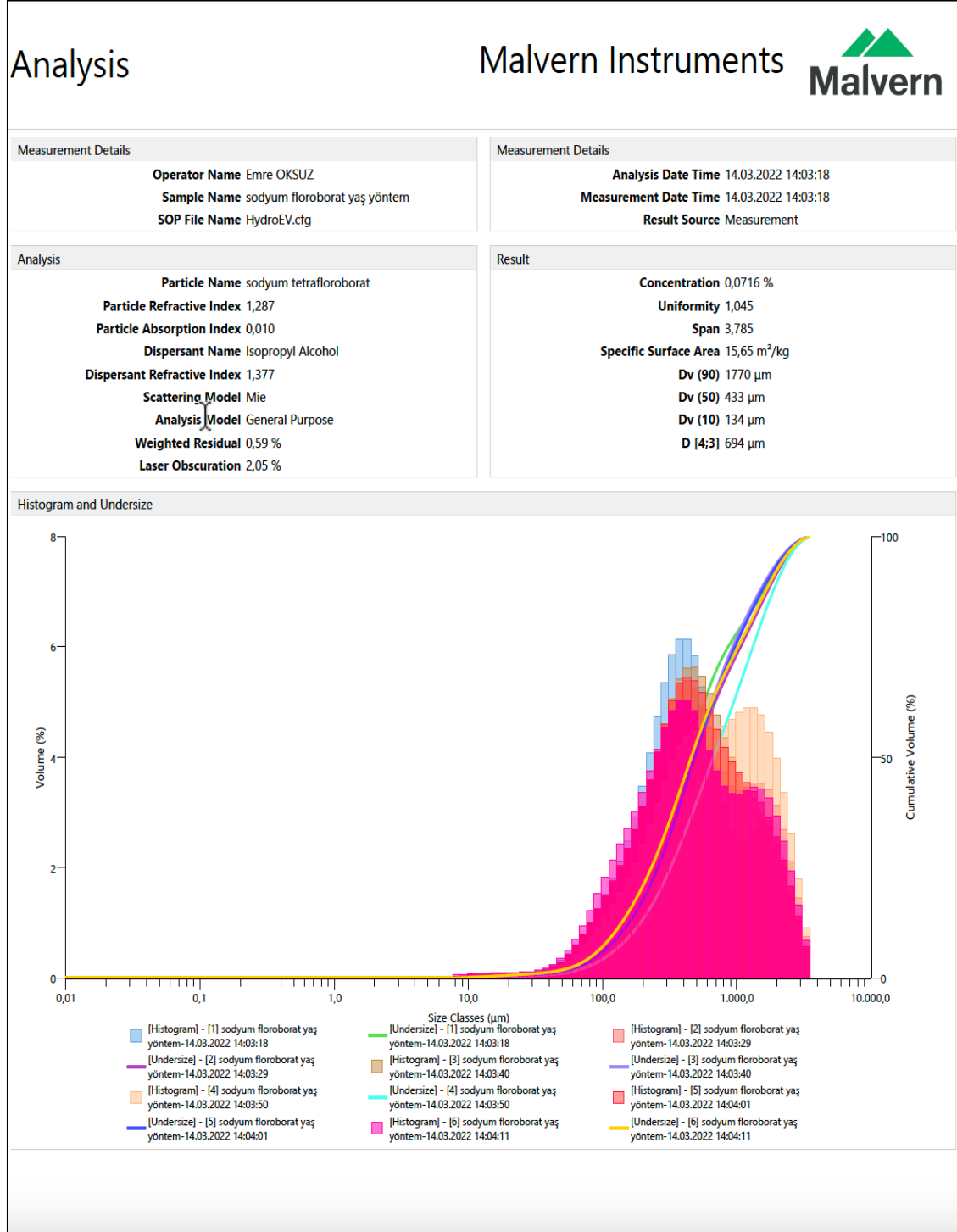


Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	0,00	2,13	2,41	31,1	18,43	454	97,19
0,0114	0,00	0,166	0,00	2,42	2,47	35,3	20,86	516	98,45
0,0129	0,00	0,188	0,00	2,75	2,57	40,1	23,70	586	99,32
0,0147	0,00	0,214	0,00	3,12	2,71	45,6	27,02	666	99,84
0,0167	0,00	0,243	0,00	3,55	2,90	51,8	30,82	756	100,00
0,0189	0,00	0,276	0,00	4,03	3,13	58,9	35,10	859	100,00
0,0215	0,00	0,314	0,00	4,58	3,40	66,9	39,81	976	100,00
0,0244	0,00	0,357	0,00	5,21	3,72	76,0	44,85	1110	100,00
0,0278	0,00	0,405	0,00	5,92	4,10	86,4	50,10	1260	100,00
0,0315	0,00	0,460	0,00	6,72	4,54	98,1	55,43	1430	100,00
0,0358	0,00	0,523	0,07	7,64	5,07	111	60,69	1630	100,00
0,0407	0,00	0,594	0,20	8,68	5,70	127	65,75	1850	100,00
0,0463	0,00	0,675	0,41	9,86	6,42	144	70,51	2100	100,00
0,0526	0,00	0,767	0,69	11,2	7,24	163	74,88	2390	100,00
0,0597	0,00	0,872	1,03	12,7	8,17	186	78,85	2710	100,00
0,0679	0,00	0,991	1,38	14,5	9,20	211	82,43	3080	100,00
0,0771	0,00	1,13	1,72	16,4	10,34	240	85,66	3500	100,00
0,0876	0,00	1,28	2,00	18,7	11,60	272	88,58		
0,0995	0,00	1,45	2,21	21,2	12,99	310	91,20		
0,113	0,00	1,65	2,34	24,1	14,56	352	93,53		
0,128	0,00	1,88	2,41	27,4	16,35	400	95,54		

Şekil 6.2. Mekanokimyasal yöntem

EK-6. (devam) Mekanokimyasal ve yaş yöntem ile sentezlenen sodyum floroboratın partikül boyut ölçüm sonuçları



Şekil 6.3. Yaş yöntem

EK-6. (devam) Mekanokimyasal ve yaş yöntem ile sentezlenen sodyum floroboratın partikül boyut ölçüm sonuçları

Analysis

Malvern Instruments



Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	0,00	2,13	0,00	31,1	0,78	454	52,32
0,0114	0,00	0,166	0,00	2,42	0,00	35,3	0,91	516	58,16
0,0129	0,00	0,188	0,00	2,75	0,00	40,1	1,08	586	63,44
0,0147	0,00	0,214	0,00	3,12	0,00	45,6	1,31	666	67,99
0,0167	0,00	0,243	0,00	3,55	0,00	51,8	1,63	756	71,80
0,0189	0,00	0,276	0,00	4,03	0,00	58,9	2,07	859	74,95
0,0215	0,00	0,314	0,00	4,58	0,00	66,9	2,68	976	77,65
0,0244	0,00	0,357	0,00	5,21	0,00	76,0	3,48	1110	80,15
0,0278	0,00	0,405	0,00	5,92	0,00	86,4	4,49	1260	82,66
0,0315	0,00	0,460	0,00	6,72	0,00	98,1	5,75	1430	85,31
0,0358	0,00	0,523	0,00	7,64	0,00	111	7,26	1630	88,11
0,0407	0,00	0,594	0,00	8,68	0,00	127	9,04	1850	90,95
0,0463	0,00	0,675	0,00	9,86	0,00	144	11,15	2100	93,67
0,0526	0,00	0,767	0,00	11,2	0,06	163	13,62	2390	96,07
0,0597	0,00	0,872	0,00	12,7	0,13	186	16,55	2710	97,99
0,0679	0,00	0,991	0,00	14,5	0,21	211	20,02	3080	99,32
0,0771	0,00	1,13	0,00	16,4	0,30	240	24,10	3500	100,00
0,0876	0,00	1,28	0,00	18,7	0,38	272	28,84		
0,0995	0,00	1,45	0,00	21,2	0,48	310	34,20		
0,113	0,00	1,65	0,00	24,1	0,57	352	40,05		
0,128	0,00	1,88	0,00	27,4	0,67	400	46,19		

Şekil 6.4. Yaş yöntem



GAZİ GELECEKTİR..