



**FLOROBORİK ASİT REAKTİFİ İLE MAGNEZYUM VE KALSİYUM
FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİ**

Gülden GÜNGÖR

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2021

Gülden GÜNGÖR tarafından hazırlanan ‘‘KALSIYUM FLOROBORAT VE MAGNEZYUM FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ’’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Metin GR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan: Prof. Dr. Atilla MURATHAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

ye: Doç. Dr. İbrahim BİLİCİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Hitit Üniversitesi

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

.....

Tez SavunmaTarihi: 06/01/2021

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

.....

Prof. Dr. Cevriye GENCER

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Gülben GÜNGÖR

06.01.2021

FLOROBORİK ASİT REAKTİFİ İLE MAGNEZYUM VE KALSİYUM FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Gülden GÜNGÖR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2021

ÖZET

Özel bor ürünleri günümüzde geniş kullanım alanına sahip teknolojinin vazgeçilmez ürünlerinden biri haline gelmiştir. Bor hidrürler, boratlar, boranlar, elementel bor ve floroboratlar bunlardan bazılarıdır. Floroboratlar; tekstilde alev geciktirici, organik reaksiyonlarda katalizör, böcekler ve mantarlara karşı pestisit olarak, camların optik özelliği artırmak için ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada metal floroboratlardan kalsiyum floroborat için; reaktant olarak kalsiyum oksit ve floroborik asit, magnezyum floroborat için; magnezyum karbonat ve floroborik asit kullanılarak yaş yöntemiyle sentezlenmiştir. Reaktant mol oranı, sıcaklık parametreleri ve reaksiyon süresi incelenmiş, optimum sentez şartları belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında FTIR ve BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılmıştır. Öncelikle sabit sıcaklıkta farklı mol oranlarında deneylere devam edilerek optimum mol oranı belirlenmiş ve kalsiyum floroborat (nCaO/nHBF_4) 1:4, magnezyum floroborat ($\text{nMgCO}_3/\text{nHBF}_4$) 1:3 olarak bulunmuştur. Kalsiyum floroborat sentezinde belirlenen optimum mol oranı sabit tutularak farklı sıcaklıklarda (30°C, 50°C, 70°C, 90°C, 100°C) deneylere devam edilmiş en yüksek verim 90°C’de elde edilmiştir. Optimum reaksiyon süresinde 90 dakika olarak belirlenmiştir. 1:4 mol oranı, 90°C ve 100 dakika şartlarında %97 verimle kalsiyum floroborat sentezlenmiştir. Magnezyum floroborat sentezinde belirlenen optimum mol oranı sabit tutularak farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C, 60°, 70°C) deneylere devam edilmiş en yüksek verim 50°C’de elde edilmiştir. Optimum reaksiyon süresinde 90 dakika olarak belirlenmiştir. 1:3 mol oranı, 50°C ve 90 dakika şartlarında %98 verimle magnezyum floroborat sentezlenmiştir. Sentezlenen kalsiyum floroborat ve magnezyum floroboratin alev geciktirici özelliğini tespit etmek için farklı derişimlerde kalsiyum ve magnezyum floroborat çözeltileri hazırlanıp kumaşlara emdirilmiş ve LOI testi yapılmıştır. LOI testi sonucunda kalsiyum ve magnezyum floroboratin çok iyi bir alev geciktirici özellik gösterdiği gözlenmiştir. Reaksiyon derecesi her iki floroboratin da 1. dereceden bulunmuştur. Aktivasyon enerjileri belirlenmiş kalsiyum floroborat için 19,14 kJ/mol.K, magnezyum floroborat için 6,75 kJ/mol.K olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu : 91213

Anahtar Kelimeler : Kalsiyum floroborat, magnezyum floroborat, magnezyum karbonat, kalsiyum oksit, floroborik asit, BF_4^- iyon seçici elektrot, alev geciktirici

Sayfa Adedi : 105

Danışman : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

SYNTHESIS OF MAGNESIUM AND CALCIUM FLUOROBORATE WITH FLUOROBORIC ACID AND USABILITY AS FLAME RETARDANT

(M. Sc. Thesis)

Gülden GÜNGÖR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2021

ABSTRACT

Special boron products have common usage and they have become irreplaceable products in technology nowadays. Some of special boron products are boron hydrides, borates, borons, elemental boron and fluoroborates. Fluoroborates are used in textile industry as a flame retardant, catalyst in organic reactions, pesticides towards insects and fungus, in glasses to increase the optical properties and also many other fields. In this study, calcium fluoroborate and magnesium fluoroborate, which is one of metal fluoroborates, were synthesized by the wet method with the use of calcium oxide and fluoroboric acid and magnesium carbonate and fluoroboric acid as reactants respectively. Reactant mole ratio, temperature and reaction time were investigated as parameters and optimum synthesis conditions are determined. In characterization study, FTIR and BF_4^- ion selective electrode were used. Firstly, optimum mole ratio (nCaO/nHBF_4) and ($\text{nMgCO}_3/\text{nHBF}_4$) was determined at constant temperature and found as 1:4 and 1:3. Then experiments were continued at constant mole ratio and different temperatures (30°C, 50°C, 70°C, 90°C, 100°) for calcium fluoroborate and (30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C) for magnesium fluoroborate. Calcium fluoroborate was synthesized with 97% yield at 90°C and optimum period was determined as 100 minutes. Magnesium fluoroborate was synthesized with 98% yield at 50°C and optimum period was determined as 90 minutes. Calcium fluoroborate and magnesium fluoroborate solutions were prepared at different concentrations. The solutions were impregnated to fabrics and then LOI test was performed to determine flame retardant characteristic of calcium fluoroborate and magnesium fluoroborate. It is observed that calcium fluoroborate and magnesium fluoroborate is very good flame retardant. Reaction rates were determined as first order equation for each product. Activation energy was determined and found as 19.14 kJ/mol.K for calcium fluoroborate and 6.75 kJ/mol.K for magnesium fluoroborate.

Science Code : 91213

Key Words : Calcium fluoroborate, magnesium fluoroborate, magnesium carbonate, calcium oxide, fluoroboric acid, BF_4^- ion selective electrode, flame retardant

Page Number : 105

Supervisor : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca engin bilgisiyle bana yol gösteren, sadece akademik anlamda değil ahlaki anlamda da kendime örnek aldığım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımda, laboratuvar cihazlarının kullanımında yardımcı olan, fikirlerini ve değerli tecrübelerini benimle paylaşıp yol gösteren ayrıca çalışmalarım boyunca güzel arkadaşlığıyla, manevi yönden yanımda olduğunu hep hissettiren Dr. Duygu YILMAZ AYDIN'a çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarımıda yardımcı olan lisans öğrencileri Reşit HACIALİOĞLU ve Merve ÇAKIR'a çok teşekkür ederim. Eğitim hayatımın ve yaşamımın her döneminde maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan, bana her konuda güvenen değerli annem ve babama çok teşekkür ederim. Son olarak 2017-30-06-30-002 proje kodlu "Bazı metal floroboratlarda sentezi ve alev geciktirici özelliklerinin belirlenmesi" projesinden yararlandığım Bor Araştırma Enstitüsü Kurumuna 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. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Bor Metali, Tarihçesi ve Özellikleri	5
2.2. Dünyada Bor	7
2.3. Türkiye’de Bor.....	8
2.4. Borun Türkiye’deki Önemi.....	10
2.5. Borun Kullanım Alanları	11
2.5.1. Cam sanayi	11
2.5.2. Seramik sanayi.....	12
2.5.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi	12
2.5.4. Plastikler	13
2.5.5. Alev geciktiriciler	14
2.5.6. Savunma sanayi	14
2.5.7. Flakslama uygulamaları.....	15
2.5.8. Elektro kaplama.....	15
2.5.9. Elektronik, bilgisayar ve ileri teknoloji	15

	Sayfa
2.5.10. Tekstil sanayi.....	16
2.5.11. Metalurji	16
2.5.12. Bor fiberleri	17
2.5.13. Yakıt sanayi	18
2.5.14. Nükleer sanayi	18
2.5.15. Diğer kullanım alanları.....	19
2.5.16. Özel bor ürünleri.....	19
2.5.17. Floroboratlar	30
2.6. Alev Geciktiriciler	33
2.7. Yanma Önleyici Test Metotları	39
2.7.1. Limit oksijen indeksi (LOI) test metodu	39
2.8. Literatür Araştırması.....	41
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ	49
3.1. Deneysel Çalışmalar	49
3.1.1. Yaş yöntemle kalsiyum ve magnezyum floroborat sentezi	49
3.2. Karakteristik Analiz Yöntemleri.....	51
3.2.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrum.....	51
3.2.2. Floroborat (BF ₄ ⁻) iyon seçici elektrot	53
3.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi	58
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	61
4.1. Yaş Yöntemle Kalsiyum Floroborat Sentezi	61
4.1.1. BF ₄ ⁻ iyon seçici elektrot sonuçlarının incelenmesi.....	61
4.1.2. FT-IR analizi sonuçlarının değerlendirilmesi.....	67
4.2. Yaş Yöntemle Magnezyum Floroborat Sentezi.....	68
4.2.1. BF ₄ ⁻ iyon seçici elektrot sonuçlarının incelenmesi.....	68

	Sayfa
4.2.2. FT-IR analizi sonuçlarının değerlendirilmesi.....	74
4.3. LOİ Testi Sonuçları	75
4.4. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi	77
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR	85
EKLER.....	93
EK-1. BF_4^- iyon Seçici Elektrodun Kalibrasyonu İçin Kullanılan Stok Çözeltisi Hazırlama	94
EK-2. Kalsiyum Floroborat İçin Elde Edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'ye Karşı t Grafikleri	95
EK-3. Magnezyum Floroborat İçin Elde Edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a Karşı t Grafikleri	98
EK-4. Reaktiflerin ve Kalsiyum Floroborat ve Magnezyum Floroboratın Katolog Fiyatları.....	100
EK-5. Maliyet Analizi.....	102
ÖZGEÇMİŞ	105

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri	6
Çizelge 2.2. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı.....	7
Çizelge 2.3. Eti Maden rezerv miktarları.....	10
Çizelge 2.4. Floroborik Asitin Fiziksel Özellikleri.....	30
Çizelge 2.5. LOI'ye göre alev geciktirici sınıflandırması.....	40
Çizelge 3.1. Reaktif malzemeler ve özellikleri.....	49
Çizelge 4.1. Kalsiyum floroborat sentezinde kullanılan reaksiyon şartları	61
Çizelge 4.2. Magnezyum floroborat sentezinde kullanılan reaksiyon şartları.....	69
Çizelge 4.3. LOI testinde kullanılan kumaşın özellikleri	75
Çizelge 4.4. Farklı derişimlerde kalsiyum floroborat çözeltisi emdirilen çadır kumaşı numunesinin LOI testi sonuçları.....	76
Çizelge 4.5. Farklı derişimlerde magnezyum floroborat çözeltisi emdirilen çadır kumaşı numunesinin LOI testi sonuçları	77

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Floroborat anyonun molekül geometrisi.....	30
Şekil 3.1. FT-IR spektrometrenin şematik gösterimi.....	51
Şekil 3.2. $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği	59
Şekil 4.1. Reaktant mol oranının ($n\text{HBF}_4/n\text{CaO}$) verim üzerine etkisi (50°C sabit şartlarda).....	62
Şekil 4.2. Verimin sıcaklıkla değişimi.....	63
Şekil 4.3. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (30°C sabit şartlarda)	64
Şekil 4.4. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (50°C sabit şartlarda)	65
Şekil 4.5. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (70°C sabit şartlarda)	65
Şekil 4.6. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (90°C sabit şartlarda)	66
Şekil 4.7. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (100°C sabit şartlarda)	67
Şekil 4.8. Sentezlenen kalsiyum floroboratın FTIR spektrumu.....	68
Şekil 4.9. Reaktant mol oranının ($n\text{HBF}_4/n\text{MgCO}_3$) verim üzerine etkisi (50°C sabit şartlarda).....	69
Şekil 4.10. Verimin sıcaklıkla değişimi.....	70
Şekil 4.11. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (30°C sabit şartlarda)	71
Şekil 4.12. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (40°C sabit şartlarda)	72
Şekil 4.13. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (50°C sabit şartlarda)	72
Şekil 4.14. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (60°C sabit şartlarda)	73
Şekil 4.15. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (70°C sabit şartlarda)	74
Şekil 4.16. Sentezlenen magnezyum floroboratın FT-IR spektrumu	75
Şekil 4.17. Kalsiyum floroborat için elde edilen $\ln k$ 'ye karşı $1/T$ grafiği	78
Şekil 4.18. Magnezyum floroborat için elde edilen $\ln k$ 'ye karşı $1/T$ grafiği.....	78

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. LOI test cihazı.....	40
Resim 3.1. Pellet hazırlarken kullanılan ekipmanlar (presleme cihazı, pres kalıbı).....	52
Resim 3.2. FT-IR spektrometre	53
Resim 3.3. İyon metre, BF_4^- iyon seçici elektrot ve referans elektrot	58
Resim 4.1. Üretilen $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri	63
Resim 4.2. Üretilen $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristalleri	71
Resim 4.3. LOI testi için kullanılan kumaş örnekleri	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

°C	Sıcaklık, Celcius
Ea	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
K	Sıcaklık, Kelvin
ml	Mililitre

Kısaltmalar

Açıklamalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
BF ₄ ⁻	Floroborat iyonu
Ca(BF ₄) ₂	Kalsiyum floroborat
CaO	Kalsiyum oksit
FT-IR	Fourier transform infrared spektrumu
HBF ₄	Floroborik asit
LOI	Limited oxygen index
Mg(BF ₄) ₂	Magnezyum floroborat
MgCO ₃	Magnezyum karbonat
Ppm	Parts per million
TGA	Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Bor mineralleri tarih boyunca kullanılmaktadır. Günümüzde, bilimsel ve teknolojik gelişmelere baktığımızda bor ürünlerinin tekstil ve cam endüstrisi, nükleer alanda kullanıldığı görülmektedir. Bu bakımdan, bor mineralleri pek çok sektör ve teknolojik alanda önemli bir hale gelmiştir. Ülkemizde bulunan bor kaynaklarının zenginliği göz önüne alındığında bunun değerlendirilmesinin önemi, açıkça görülmektedir [1].

Ülkemiz bor cevher yatakları açısından dünyadaki en büyük rezerve sahip olmasına rağmen bor cevherlerinin üretiminde, Amerika'dan sonra ikinci sırada yer almaktadır. Bu rezervlerin çoğu batı bölgesinde yer almaktadır. Dünyada bor cevheri yataklarının yaklaşık olarak %73'ü Türkiye'de bulunmakta ve dünyadaki üretimin %50'sinin ülkemizde gerçekleştiği düşünülen bor ve bileşiklerinin teknolojik açıdan önemli olduğu açık bir gerçektir [2,3].

Ülkemiz genel olarak, dünyadaki bor ticaretinde ham bor satışında yer almaktadır. Dünyada tinkal ve kolemanit ham bor olarak bulunmakta ve bunun hemen hemen tek kaynağı ülkemizdir. Diğer ülkeler dünya pazarına ham bor sürememekte ve bu da satış gelirlerine yansımaktadır. Tüvenan cevherinin üretim miktarının büyüklüğü önem taşımamaktadır. Asıl önemli olan yıllık 12 Milyon Ton dolayında olan %100 B₂O₃ eşdeğeri dünya bor pazarının ne kadarında yer alınabildiğidir. Ham cevher üretiminin artması pazardan daha fazla pay alındığı anlamına gelmemektedir. Bor, ilave edildiği malzemenin katma değerini önemli ölçüde yükseltmektedir. Gelişen teknolojiler ile borun kullanımı ve bora olan bağımlılık artmakta ve bu sayede de borun önemi giderek artmaktadır. Doğalgaz ve petrolün olduğu kadar büyük bir öneme sahip olan bor deterjan sanayinden uzay teknolojisine kadar pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu nedenle de borun geleceğin stratejik maddesi olarak tanımlanması yanlış olmayacaktır. Bor bileşiklerinin süper iletkenlik derecelerinin, tahmin edilenden çok daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Magnezyum-Bor bileşeninin, yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenlik sağlaması sayesinde, bilgisayarlardaki bileşenlerin hızını dört katına kadar arttırabileceği söylenmektedir. Bilim adamlarının tahmininden daha yüksek sıcaklıklarda bile, hemen hemen hiç direnç ile karşılaşmadan elektiriği taşıyabilen bor bileşiklerinin, özellikle süper hızlı bilgisayarların üretiminde kullanılabileceği söylenmektedir [4].

Türkiye dünya bor dünya piyasasında en büyük rezerve sahip olmakla birlikte ve fiyatları belirleyebilecek imkana sahiptir. Ancak, dünyada madence zengin olan bu ülkeler bu madenlerden yeterli olarak yararlanamamakta, daha ziyade, bu madeni teknolojik alanda kullanan ülkeler dünya piyasalarını kontrol etmektedir. Ülkemiz sanayileşmesini tamamlamadığı için bu ürünlerin eldesini sağlayabilecek teknolojileri de geliştirememiştir. Gelecekte ihtiyaç duyacağımız bu cevherleri, günümüzde, hammadde olarak ihraç etmekteyiz bu yüzden yeterli katma değer sağlanamamaktadır. Bu değer in yurdumuz içerisinde kalması için gerekli Ar-Ge çalışmaları ve teknolojik yatırımların yapılması büyük önem taşımaktadır. Türkiye, büyük bir değere sahip bor madeninin dünyadaki en büyük rezervine sahip ülkedir. Dünyaki rezervler ve bu rezervlerin tüketim hızlarının artışı göz önüne alındığında yaklaşık 80 yıl sonra ülkemizdeki borun dünyadaki tek bor kaynağı olabilme olasılığı çok yüksektir. Fakat bu avantajı tam olarak değerlendirememekte rafine bor ürünleri ve bor uç ürünleri ihracatında potansiyelinden düşük bir gelir elde edebilmektedir. Dünya piyasasında yıllık ihracatı 90 Milyar ABD Doları civarlarında olan bor uç ürünleri pazarında Türkiye'nin payı %1'i bile bulamamaktadır. Ancak ülkemizde borun sanayide çeşitli kullanım alanları ile ilgili teknolojik bilgi birikimi oluşmaktadır [5].

Bor kimyasalları düşük bir ergime sıcaklığına sahip olmaları, camsı yapının oluşmasını kolaylaştırma ve ısıya karşı dayanıklılık sağlamak gibi özelliklere sahip olmanın yanında, alev geciktiricilik, ağartıcılık ve lekeleri çıkartma, anti-korozif, antiseptik ve antibakteriyel özellikler, asiditenin ve alkalinitenin dengelenmesi, iyi bir iletkenlik ve nötron absorblama kapasiteleri ile metabolizma üzerinde etkileri gibi özellikleri geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır [6].

Özel bor ürünlerinden birisi de floroborik asidin tuzları olan floroboratlardır. Floroboratlara ticari olarak borik asit veya floroborik asidin oksit, hidroksit, karbonat, bikarbonat, florür, biflorür ile tepkimesinden elde edilmektedir. Floroborik asitten daha az koroziftirler; fakat olası HF ve florür varlığı göz ardı edilmemelidir. Cam malzemeler kullanılmamalıdır. Floroboratlara ticari olarak çeşitli endüstriler için önemlidir.

Metal floroboratlara kaplamalarda, oksit eriticisi temizleyicisi, alüminyum üretiminde tane küçültücü, organik sentez reaksiyonlarında bir reaktif, tekstil endüstrisinde, lityum iyon pillerinde elektrolit malzemesi olarak kullanılır. Ana grup metaller, geçiş metaller ve diğer

ağır metal floroborat tuzları ve amonyum floroboratlar farklı alanlarda kullanılır. Floroboratlar, farklı reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır. Bakır (II) floroborat, organik reaksiyonlarda en faydalı katalizörlerden biridir [7,8]. Floroboratlar elektrolit olarak kullanılır [9]. Floroboratlar, malzemelere alev geciktirici özellikler verir. Sentetikte lifler, polimerler [10] ve tekstil malzemeleri vb. [11] alev geciktirici olarak kullanılırlar. Floroborat tuzları, daha önce alev geciktirici olarak kullanılan diğer boratlardan ve alev geciktirici maddeler olarak kullanılan bileşiklerden farklı olan kendilerine has özelliklere sahiptir. Floroboratlardan hem amonyum floroborat (NH_4BF_4) hem de potasyum floroboratın (KBF_4) alev geciktiriciler olduğu bilinmektedir.

Türkiye dünya piyasasında önemli bir yere sahip olabilmek için bor uç ürünlerinin üretimi sağlamalıdır. Bu çalışmanın amacı bu ürünlerden olan kalsiyum ve magnezyum floroboratın yaş yöntemle sentezlenmesi ve alev geciktirici özelliklerinin incelenmesidir. Karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve üretilen maddeler LOI testine tabi tutularak alev geciktirici özelliği incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Bor Metali, Tarihçesi ve Özellikleri

Bor içeren doğal mineraller genellikle boratlar olarak adlandırılmakta ve yüzyıllardır kullanılmaktadır [12].

Borun erken tarihi ile ilgili bilgilerin çoğu tahminler üzerine kurulmuştur. Bor ürünlerinin kullanımının 4000 yıl önce Babil toplumunda başladığı düşünülmektedir. Babillerin, bazı bor tuzlarını Uzak Doğudan getirerek altın işlemede kullandıkları tahmin edilmektedir. Çinliler, Tibetliler, Mısırlılar ve Arapların bor malzemelerini çeşitli alanlarda kullandıkları bilinmektedir. Arapların *buraq* olarak adlandırdıkları maddenin günümüzde boraks olarak tanıdığımız mineral olduğu kabul edilmektedir. Eski Mısır'da mumyalama işlemlerinde Natron olarak adlandırılan ve borat mineralleri içeren bir maddenin kullanıldığı bilinmektedir. Bor camları ise Çin ve Roma İmparatorlukları'nda kullanılırdı. Marco Polo 13. yüzyılda Moğolistan'dan İtalya'ya boraksı getirmiştir. Georgius Agricola 1556 yılında yayınladığı "De Re Metallica" başlıklı eserinde, boraks mineralinin metal oksitlerin çözülmesinde ("*flux*") kullanıldığını öne sürmektedir [13].

Türkiye'de boratların 13. yüzyıldan beri kullanıldıkları bilindiği halde yakın zamana kadar çok az miktarda kullanılmıştır. 1772'de İtalya'daki Tuscany bölgesinde bulunan sıcak su kaynaklarında doğal borik asit olarak adlandırılan sasolit minerali keşfedilmiştir. 1836'da Arjantin ve Şili'de çeşitli boratlar bulunmuş ve bu yataklar 19. yüzyıl sonlarına kadar dünyadaki bor elde edilebilen en büyük bor kaynakları olmuştur. 1864 yılına gelindiğinde ise ABD'ye ait Californiya ve Nevada eyaletlerinde yeni bor madeni yatakları keşfedilmiştir [14].

Bor, periyodik tabloda üçüncü grubun başında bulunmakta ve atom numarası 5, kütle numarası 10 ve 11 olan iki kararlı izotopa sahiptir [5].

Bor, yerküremizdeki 92 elementten bir tanesidir ve toprakta, suda, bitki ve canlılarda belirli miktarda bulunmaktadır. Bor elementi doğada serbest halde bulunmamaktadır, oksijen ya da

diğer elementler ile genellikle borun tuzlarını oluşturmaktadır. Bor kristal veya amorf yapıda olup konsantrasyonu miktar olarak ortalama 10 ppm'dir [6].

Bor yarı metal özelliğinde olup elektiriği iyi iletmez. Borun konsantrasyon sıcaklığı arttıkça kristalin örgü yapısındaki titreşimleri de artmaktadır. Böylece direncin artması serbest hale geçen elektronların sayısı da artar ve dolayısıyla iletkenliği de artmaktadır. Borun fiziksel özellikleri Çizelge 2.1.'de verilmektedir [15].

Çizelge 2.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri [11]

Maddenin Hali	Katı
Kütle numarası	10
Yoğunluğu	2.34 g/cm ³
Sıvı Halinin Yoğunluğu	2.08 g/cm ³
Erime Noktası	2076°C, 3769°F, 2349°K
Kaynama Noktası	3927°C, 7101°F, 4200°K
Buharlaşma Isısı	408 kJ/mol
Erime Isısı	50.2 kJ/mol
Isı Kapasitesi	11.087 (25°C) J/mol. K
Vickers Sertliği	5000 HV
Mohs Sertliği (elmas-15)	11
Knoop Sertliği	2100-2580 HK
Yükseltgenme sayısı	+3
Atom yarıçapı pm.	80
Atom Hacmi	4.5
İyonlaşma Potansiyeli	8.3
İyon Yarıçapı	20
Elektron Dağılımı	1s ² s ² p ¹

Bor madenini dış görünüş olarak beyaz bir kayayı anımsatmakta olup yapı olarak çok serttir ve ısıya dayanımı oldukça yüksektir. Doğada diğer elementler ile bileşikler oluşturarak bulunmaktadır. Amorf haldeki bor elementi koyu kahverengi renkte çok sert ve gevrek olan kristal formu ise sarımsı bir kahverengidir. Elmaştan sonra doğada bulunan ikinci en sert elementtir. Bor toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan yeryüzünün en çok bulunan 51. elementidir. Toprak içinde yaklaşık olarak 10-20 mg/kg, deniz suyunun içerisinde 0,5-9,6 mg/L, tatlı suların içinde ise 0,001-1,5 mg/L civarında bulunmaktadır. Konsantrasyonu ve ekonomik olarak değerli olan bor yataklarının, borun oksijen ile yaptığı bileşikler halinde daha çok Türkiye ve ABD'de bulunduğu bilinmektedir [16].

Bor elementinin kimyasal aktifliği kristal yapısı, saflığı ve sıcaklığı ile ilişkilidir. Normal şartlar altında bor inert bir maddedir, sadece flor gazı ile oda sıcaklığında reaksiyona vermekte olup oksijenden yüzeysel olarak etkilenmektedir. Karbon ve silisyum elementlerine benzerliği fazladır ve oksijene ilgisi oldukça yüksektir. Bor elementi oksijene yüksek ilgisi olması nedeniyle yerkabuğunda serbest halde bulunmamaktadır. Borun B^{10} ve B^{11} olarak doğada iki farklı izotopu bulunmaktadır ve bunların doğada bulunma oranları yaklaşık olarak %20 ve %80 civarındadır. Tabiatta 230 çeşit bor minerali bulunmakta olup soğuk suda az çözünmektedir. Kalsiyum ile birlikte bulunan formu kolemanit, kalsiyum ve sodyum ile bulunan formu üleksit ve sodyum ile bağlı olan formu ise boraks olarak bilinmektedir [15].

2.2. Dünyada Bor

Dünya fiili bor üretimi 2016 yılında yaklaşık olarak 4,2 milyon ton (2 milyon ton B_2O_3 bazında) civarlarında gerçekleştirilmiştir. Türkiye fiili bor üretiminde %50 'lik pay ile birinci sırada yer almaktadır ve ana rakibi %25 pay ile (ABD), diğer rakipler ise %25 payla Asya ve Güney Amerika bunları izlemektedir. Dünyada bor ürünlerinin tüketimi, 2000'de 3,1 milyon ton, 2014'te yaklaşık 4,3 milyon ton, 2015'te 3,8 milyon ton, 2016'da ise 3,77 milyon ton olarak gerçekleştirilmiştir [3]. Dünyadaki borun ülkelere göre rezerv dağılımı Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı [3]

ÜLKE	TOPLAM REZERV (Bin ton B_2O_3)	TOPLAM REZERV (% B_2O_3)
Türkiye	950 000	72,9
Rusya	100 000	7,7
ABD	80 000	6,1
Çin	47 000	3,6
Şili	41 000	3,1
Peru	22 000	1,7
Sırbistan	21 000	1,6
Bolivya	19 000	1,5
Kazakistan	15 000	1,2
Arjantin	9 000	0,7
Toplam	1 304 000	100,0

Ülkemiz bu ülkelerin içerisinde miktar ve rezerv kalitesi yönünden ilk sırada yer almaktadır. İkinci sırada ise Rusya yer alır. Bu değerler ülkemizin dünyadaki en fazla bor rezervine sahip ülke olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Bu ülkelerin bor rezervleri ekonomik açıdan karşılaştırıldığında ülkemizde bulunan rezervlerin tahmini olarak 80 yıl sonra bütün dünyanın ihtiyacını tek başına karşılayabilecek bir tekel olabileceği görülmektedir.

2.3. Türkiye’de Bor

Borun Türkiye ‘deki tarihçesi, 1850 yıllarında Camille Desmazes isimli bir Fransız mühendisi ve İstanbul Bebek’te mermerci olarak çalışan Polonyalı Henri Groppler’in yaptığı faaliyetleri ile başlamıştır. Groppler, eski ortağı Desmazes’e alçı taşından yapıldığı tahmin edilen birkaç heykel hediye etmiştir. Fakat, Desmazes heykelleri analiz ettirmiş ve bunların yüksek miktarda bor içerdiklerini anlamıştır. Heykellerin yapımında kullanılan malzeme, Balıkesir Bölgesi’nden geldiği için, Desmazes ve Groppler bu bölgede araştırmalar yapmış ve Balıkesir Susurluk/Sultançayır mevkieinde yüksek miktarda bor madeni bulunduğunu tespit etmişlerdir. “Pandermit” olarak adlandırdıkları bu bor minerali bugünkü bilinen bilgilere göre “priseit” (ingilizce *priceite*), yani kalsiyum borat hidrat $[Ca_2B_5O_7(OH)_5 H_2O]$ ‘tır. 1856 yılında, Desmazes, Padişah Abdülmecid’ten bölgede 20 yıl süreli madencilik yapma izni almış ve böylece “Compaigne Industrielle Desmazes” Şirketi kurulmuştur. Desmazes, bu yolda Türk topraklarından kazandığı borat madenini deve katarları ile Bandırma üzerinden Fransa’ya aktarmış ve Paris’in yakınında bulunan Maisons-Laffitte şehrinde kurduğu bir fabrikada işleme sokmuştur. Osmanlı Devletinde o zamanlar yabancılara verilen haklar yerel halk ile iş adamları arasında huzursuzluk yaratmış olsa da, yabancı firmaların faaliyetleri durdurulamamıştır. Cumhuriyetin kuruluşu ile başlatılan ulusallaştırma hareketleri ile bu tür imtiyazlar ortadan kaldırılmaya çalışılmış ve madenciliğin Türkiye ekonomisi için önemi vurgulanmıştır. 1935 yılında, 2805 sayılı Kanuna göre ülkemizdeki yer altı kaynaklarının işletilmesi için Etibank kurulmuştur. Türkiye’nin bor madenleri konusunda önemli bir rol oynaması ise, 1956 yılında Kütahya’nın Emet ilçesinde zengin borat yataklarının bulunması ile başlamıştır. MTA tarafından keşfedilen maden yatakları ise 1958 yılında Etibank tarafından işletilmeye başlanmıştır. Yurt dışına başlayan ihracatlar Borax Consolidated şirketinin ihracat tekelinin kırılmasını sağlamıştır. Ayrıca, 1959-1960 yıllarında, Türk vatandaşlarının yapmış olduğu aramalar neticesinde Eskişehir’in Kırka ilçesinde zengin bor madeni yatakları bulunmuştur.

Bunun üzerine, 1962 yılında, vatandaşların elindeki tüm ruhsatlar Borax Consolidated, Ltd. tarafından satın alınmıştır. Borax Consolidated Kırka'da yaptığı başka aramalar sonucunda yüksek miktarda boraks rezervi bulunduğunu açıklamış ve 45 yıllık imtiyaz talebinde bulunmuştur. Bu ve bunun gibi bazı diğer gelişmeler üzerine halk arasında Kırka'daki bor yataklarının yabancı şirketler tarafından ele geçirilmek istediklerine dair iddialar ortaya atılmıştır. Nihayet Bakanlar Kurulu kararı ile, Borax Consolidated şirketinin ruhsatları, sözü geçen sahanın devir işlemlerinde kanuna aykırı girişimlerde bulunulduğu sebep gösterilerek iptal edilmiş ve bu yatakların işletme imtiyazı 1968 yılında Etibank'a geçmiştir. Böylece, 1968 yılından itibaren Kırka Bölgesi'nde bulunan boraks yatakları ve bunların işletilmesi Türkiye'nin kontrolü altına girmiştir. Emet Bölgesi'nde yapılan keşiflerden 10 yıl önce, 1946 yılında, Balıkesir'in Bigadiç ilçesinde, Çamköy yakınlarında Muharrem Girgin isimli bir amatör madenci tarafından kolemanit madeni bulunmuş ve buradan bulunan numunelerin bor madeni olduğu Kimyager Dr. Hüsamettin Yakal tarafından tespit edilmiştir. Bazı kaynaklara göre Muharrem Girgin, Türkiye'de bor madenini keşfeden ilk Türk vatandaşdır. Bu keşifler üzerine Alman ve Avusturyalı jeologlar olan Dr. Adolf Helke ve Dr. Heinz Meixner, konuya ilgi göstermişler ve Bigadiç bor yatakları hakkında bilimsel araştırmalar yapmışlardır. Bigadiç Bölgesi'nde bor mineralleri olarak kolemanit, meyerhofferit, inyoit, priceit, terşit, üleksit, hidroborasit ve hovlit mevcut olduğunu tespit etmişlerdir. 1950 yılında Girgin ve 3 Türk arkadaşı Faraş Çamköy şirketini kurmuşlardır. Bölge hızla gelişmeye başlamış ve kısa sürede 4 Türk ve 1 Fransız şirketi tarafından 17 maden ocağı işletilmiştir. Bu şirketlerin büyük bir kısmı bölgede 1978 yılına kadar faaliyet göstermiştir. 1978 yılında, bor maden yataklarının devlet tarafından işletileceğini belirleyen 2172 sayılı kanun ile kamuya geçmişlerdir [13].

Ülkemizde bor yatakları Bursa-Kestelek, Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç ve Kütahya-Emet'te bulunmaktadır. 2840 sayılı kanuna göre ülkemizde bulunan bor madenlerinin üretilme, işletilme ve pazarlanma görevini Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü üstlenmiştir. Eti Maden'in belirtilen bu 4 bölgede işletmesi bulunmaktadır. Ülkemizde rezerv olarak en çok bulunan tinkal ve kolemanittir.

Çizelge 2.3. Eti Maden rezerv miktarları [3]

Cevher	Toplam (ton)
EMET (Kolemanit)	1,812 660 631
KIRKA (Tinkal)	827 496 297
BİGADIÇ (Kolemanit-Üleksit)	629 788 478
KESTELEK (Kolemanit)	5,254 923
TOPLAM	3,275 200 329

2.4. Borun Türkiye'deki Önemi

Dünyadaki ham madde kaynakları hızla tükenmekte olup borun sanayinin birçok dalında kullanılması sebebi ile önemi gün geçtikçe artmaktadır. Türkiye dünyanın en fazla bor rezervine sahip ülkesi olup bunu Güney Amerika, Rusya, ve ABD takip eder. Dünyada bor üretim kapasitesinin 2017 yılında 5,7 milyon ton (2,7 milyon ton B_2O_3 bazında) civarlarında olduğu bilinmektedir. Bor ürünleri tüketimi ise dünyada 2000'de 3,1 milyon ton iken, 2014'te 4,3 milyon ton, 2015'te 3,8 milyon ton, 2016'da 3,77 milyon ton, 2017'de 3,87 milyon ton olarak gerçekleştirilmiştir. Dünyada bor ürünlerinin sektörel bazda tüketimi: %47 cam sektörü, %16 tarım-gübre, %2 temizlik ve deterjan sektörlerinde, %15 seramik sektörü ve %20 diğer sektörlerdedir [17].

Ülkemiz, dünya piyasalarında bor ticaretinde en önemli paya sahip olan tinkal, üleksit ve kolemanite fazla miktar ve iyi bir kalitede sahip olmasının sayesinde, bor cevheri piyasasında dünyada rakipsiz bir konumdadır. 1993 yılındaki verilere göre, dünyadaki bor minerallerinin yaklaşık %45'i Türkiye ve %33'ü ise ABD tarafından üretilmiştir. 1990 ve 1994 yılları arasında yapılan bor ihracatında; Türkiye'nin bor minerallerini ihraç eden ülkelerin arasında yaklaşık olarak %90 pay ile ilk sırada yer aldığı görülmektedir. Ancak bu durum rafine bor ürünleri ihracatında değişkenlik göstermektedir. Dünya pazarında ülkemizin ihraç ettiği rafine bor ürünlerinin payı yaklaşık olarak %5-15 civarındadır. Ancak bor mineralleri üretiminde en büyük paya sahip olmamıza rağmen, rafine bor ürünleri ihracatımız oldukça düşüktür. Oysaki, hiçbir bor minerali üretiminin olmadığı İtalya, dünyada borik asitin ihracatındaki payı yaklaşık olarak %33'tür. Bu nedenden dolayı, ülkemizin bor minerallerinin ihracatını yapmak yerine, bor ürünlerinin üretim ve ihracatına önem vermesi gerekmektedir. Bor minerallerinin ihracatını yapmak yerine rafine bor ürünlerinin üretiminde kullanırsak dünyadaki rafine bor ürünlerinin ihracatında önemli bir yere sahip olabiliriz. Ancak bu yeni rafine bor ürünleri üretim

tesislerine yatırımlar yapılarak gerçekleştirilebilir. Ülkemizin büyük ve kaliteli bor rezervleri olması bor minerallerinin ve konsantrelerinin üretim maliyetlerinin diğer ülkelerden çok daha düşük olmasını sağlamaktadır. Bu sayede bor mineralleri ihracatında ülkemiz dünya pazarında öncelikli olarak tercih edilmektedir. Ayrıca ülkemizin dünyadaki bor rezervlerinin en büyük bir kısmına sahip olması, mevcut bor mineralleri çeşitliliği ve üstün özelliklerinin sayesinde dünyadaki bor pazarında lider olmasını sağlamıştır. Bu nedenle, ulusal çıkarlarımızı gözetebilecek bilinçli üretim ve pazarlama stratejileri geliştirmemiz gerekmektedir [18].

2.5. Borun Kullanım Alanları

MS 875'te ilk olarak ilaç yapımında kullanılan bor günümüzde pek çok alanda kullanılmakta olup roket yakıtı, gübre, ilaç ve kozmetik sanayinde, zımpara, cam ve cam yünü yapımında, seramik sanayinde, fiber optikler, deterjanlarda temizletici ve beyazlatıcı olarak, tarım, polimerik malzemeler, nükleerde, fungusit ve herbisit ilaç yapımında, tıpta antiseptiklerin yapımında, havuzlarda pH'ın ayarlanmasında, alev geciktirici olarak, sabun üretimi gibi pek çok alanda bordan yararlanılmaktadır [15].

2.5.1. Cam sanayi

Bor tüketiminde kullanılan önemli endüstri dallarından birisi de cam sanayidir. Bor; cam yünü, borosilikat camlar ve tekstil tipi cam elyafı üretiminde önemli bir yere sahiptir. Bor pencere camı, şişe camı ve benzeri sanayi dallarında ender olarak kullanılır. Borik asit özel camların yapımında önemli bir madde olup doğal haliyle kullanılmaktadır. Bor, erimiş cam ara mamulünün içine katıldığında viskozitesini artırır ve ayrıca yüzey sertliği ve dayanıklılığını yükselttiği için ısıya karşı izolasyon yapımının gerekli görüldüğü cam ürünlerinin içerisine katılır [19].

Bor minerallerinin cam sanayinde kullanımında elde edilen ürünlere kattıkları özellikler aşağıda verilmiştir;

- Camın termal genleşme katsayısını düşürür.
- Ergimiş ortamın viskozitesini düşürür.

- Hammaddenin ergime noktasını düşürür.
- Camın saydamlığını ve parlaklığını artırır.
- Camın kırılma indisini büyütür.

Borun cam sanayinde kullanıldığı diğer alanlar ise laboratuvar malzemeleri, sıvı kristal göstergeleri, özel fırın kapları, cam yünü, LCD ekranlar ve CRT cam ürünleri üretimidir. Ayrıca bor çeşitli özel camlar uzay sanayi, nükleer reaktörler ve elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır [16].

Oksit camlar arasında, borat camları uzunca bir süredir yüksek şeffaflık, düşük erime noktası, yüksek termal kararlılık ve iyi nadir toprak iyonu çözünürlüğü sayesinde ilgi görmektedir [20].

2.5.2. Seramik sanayi

Borik oksit emayelerin vizkozitesi ve doyunlama ısını azaltmak için %20 oranına kadar emayelerde kullanılmaktadır. Özellikle %17-32 borik oksit emayelere hammaddelere katılmakta olup, daha çok sulu boraks tercih edilmektedir. Altın, çelik, alüminyum, gümüş bakır ve altın emaye ile kaplanabilir ki böylece paslanmayı önler ve emayenin aside karşı dayanıklılığını artırır ve emayeye güzel bir görünüş katar. Kimya sanayi teçhizatı, mutfak aletleri, silahlar, banyolar ve su tanklarında emaye kullanımı sıklıkla tercih edilmektedir. Frit süs ve sofra malzemeleri, seramik karo kaplama üretiminde kullanılan, sırrın ana hammaddesidir. Fritin en önemli hammaddesi bor kristalleridir. Dolayısıyla bor, seramiklerin maliyetini doğrudan etkilemektedir. Seramiği çizilmelere dayanıklı kılan bor, kolemanit sırlara %3-24 miktarında katılmaktadır [19].

KBF_4 kimya endüstrisinde bir hammadde olduğu kadar, aşındırıcı jantlar ve lehimleme ajanları, seramik ve ham madde üretiminde de kullanım alanı bulmaktadır [21].

2.5.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlarda mikrop öldürücülük (jermisit) ve su yumuşatma etkisi nedeni ile %10 oranında boraks dekahidrat ve beyazlatıcılık etkisini arttırabilmek için ise toz deterjanların

içerisine %10-20 oranında sodyum perborat katılır. Deterjanların içerisine katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğu için etkili bir ağartıcı özelliğe sahiptir. Perboratların çamaşırların yıkanmasında klorlu temizleyicilerin yerini alması soğuk veya sıcak kullanılmasına bağlıdır. Çünkü perboratlar 55°C 'nin üzerinde aktif hale geçebilmektedir. Ancak, bu sorun ABD'de bir aktivatör kullanımı ile giderilmeye çalışılmıştır. Tüketilen borun Batı Avrupa'da %35'i, Doğu Avrupa'da ise %5'i deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Batı Avrupa dünyadaki perborat talebinin %86'sını tüketmektedir [19].

Floroboratlarda (boraks ve borik asit gibi) lehimleme işlemlerinde metal oksitlerin oluşmasını önlemek veya bunların temizlenmesini sağlamak için çoğunlukla kullanılmaktadır. Bu işlevi gören malzemeler türkçede "pasta" ve ingilizcede ise "*flux*" olarak adlandırılmaktadır. Pasta kullanılmadığı takdirde, lehimleme gibi yüksek sıcaklık uygulanan bağlama işlemlerinde bağlanılması istenilen metal parçaların yüzeylerinde metal oksit tabakası oluşabilmektedir. Böyle durumlar söz konusu olduğunda sağlam bir bağlama elde edilmemektedir. Bor bileşikleri, özellikle boraks, borik asit veya bazı tetrahalojenboratlar, metal oksitlerin oluşmasını önledikleri gibi, oluşmuş oksitleri de kolayca çözerek bu oksitlerin bölgeden uzaklaşmalarını sağlamaktadır. Çeşitli pasta formülleri tanınmakta olup aşağıda örnek olarak Degussa firmasının konu ile ilgili aldıkları patentlerin de bahsettikleri formülü verilmiştir:

- %41 potasyum tetraborat (ağırlıkça yüzdesi)
- %50 potasyum tetrafloroborat
- %5 potasyum florür
- %2 amorf bor (ortalama tanecik boyutu $< 5 \mu\text{m}$)
- %2 mangan tozu (ortalama tanecik boyutu $< 45 \mu\text{m}$)

Bu formül ile ve patentte tarif edilen diğer formüller ile ısıtılması [13]

2.5.4. Plastikler

Bor bileşiklerinin plastiklerde alev geciktirici madde olarak kullanımı giderek artmaktadır. Bu amaçla kullanılan bor bileşikleri öncelikli olarak borfosfatlar, baryum metaborat, çinko borat ve amonyum floroborattır. Plastiklerde kullanılan bor talebinin yaklaşık %85'i alev

geciktiricilerdedir. En çok tercih edilen alev geciktirici alümina trihidrattır. Bor ise, bu alandaki talebin çok az bir kısmını karşılamaktadır. Alev geciktirici malzemelerde yaygın olarak çinko borat kullanılmaktadır. Çoğunlukla, PVC’de kullanılmakta olup PVC’nin yanması sırasında hidrojen ve klor açığa çıkmakta olup bunlar bor ve çinko bileşikleriyle reaksiyona girer. Amonyum floroboratın ise antimon trioksitle kullanımı önerilir. Baryum boratlar bazı ticari alev geciktiricilerde kullanılır. Çinko borat ile antimon oksit çok etkili bir alev geciktiricidir. Bu bileşim, duman ortaya çıkışını azaltmaktadır. Ayrıca, çinko borat, silikon yapımında alümina trihidratsız olarak kullanılabilen ve iyi bir alev geciktirici özellik sağlamaktadır [19].

2.5.5. Alev geciktiriciler

Boratlar; alev geciktirici olarak PVC, ahşap, tekstil, selülozik yalıtım gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bor, yanması sırasında malzemenin oksijen ile temasını engelleyecek şekilde malzemeyi kaplar ve yanmayı engeller. Plastiklerde çinko borat alev geciktirici olarak kullanılır. Selülozik malzemelerde ise boraks pentahidrat, borik asit ve boraks dekahidrat gibi kolay çözünebilir boratlar tercih edilmektedir. Selülozik yalıtımda boraks pentahidrat ve borik asit kullanılmaktadır. Bu ürünler malzemelerin alevlenmeye karşı direncini arttırmakta ve mikroorganizmaların gelişmesini engellemek için kullanılabilir. PVC ürünlerinin yanmasını engellemek amacıyla; amonyum floroborat, baryum metaborat, bor fosfatlar ve çinko borat ve gibi bor bileşikleri kullanılır. PVC ürünlerinin yanması sırasında $HCl(g)$ gazı açığa çıkmaktadır. PVC ürünlerinin içerisine çinko borat eklendiğinde, $HCl(g)$ gazı bor ve çinko bileşikleriyle birlikte reaksiyona girerek zararlı gazların oluşumunu engeller. Tekstil ürünlerinde ise yanmayı engellemek amacıyla borik asit ve boraks kullanılmaktadır. Ancak borik asit ve boraks suda kolay çözündüğünden ürünler yıkandıktan belirli bir süre sonra üründen atılabilmektedirler. Ahşap malzemelerin böcekler ve mantarlardan korunmasında ise disodyum oktaborat tetrahidrat kullanılır. Bu malzemeler boyama ya da sprey yöntemi ile ahşap malzemelere çok kolay uygulanabilmekte ve iyi alev geciktirici özellik katmaktadır [16].

2.5.6. Savunma sanayi

Bor askeri alanda silahlar, zırhlı araçlar ve yüksek performanslı teçhizatlar da katkı malzemesi olarak kullanılır. Ayrıca bu araçların zırhlarını kuvvetlendirmek için seramik

plakalarda kullanılmaktadır. Borla dayanıklılığı yüksek oranda arttırılan cam malzemeler ve düşük dielektriklikleri ve iletken olmamaları radarlara karşı görünmez özellik kazandırdığından mamul askeri teçhizat kullanımında önemli bir yere sahiptir [22].

2.5.7. Flakslama uygulamaları

Alkali metal boratlar ve borik asit birçok metali çözündürmekte ve böylece boratların metalurjik uygulamalarda flaks olarak kullanımında önemli bir artış meydana gelmiştir. Çeliklerin yapımında, az miktarda üleksit ve kolemanit, florüre alternatif bir flaks olarak kullanılmaktadır. Kolemanit kirecin stabilizasyonunu sağlayarak erime zamanını azaltmaktadır. Ayrıca kolemanitin düşük asiditeye sahip olması sayesinde refraktörün kullanım ömrünü uzatmaktadır. Kolemanit yüksek karbonlu çeliklerde flaks olarak, fosfor ve sülfürün elimine edilmesinde kullanılmaktadır. Boratlar, bakır alaşımlarında kaplama flaksı olarak ve boraks ise altın analizi ve rafinasyonunda kullanılmaktadır. Potasyum pentaborat paslanmaz çeliklerin lehim kaynağı yapımında ve trimetil borat gaz lehimleme flaksı olarak kullanılır. Potasyum borat içeren kompleks, borik asit ve gümüş-pirinç flaksları, florür ve potasyum floroborat içermektedir [23].

2.5.8. Elektro kaplama

Bor kimyasalları pek çok elektro kaplama uygulamasında, buffer ve temizleyici olarak kullanılmaktadır. Yatakların gözenek ve çukurlarını azaltmak amacıyla borik asit ve floroboratlar, az bir miktarda kullanılır. Kalay-kaplamada pickling işleminde floroborik asit kullanılır. Galvanizlemede ise floroboratlar çevre dostu olduğu düşünüldüğünden ilgi görmektedir [23].

2.5.9. Elektronik, bilgisayar ve ileri teknoloji

Bor ve ürünlerinden olan mamul haldeki optik cam elyafı, ışık fotonlarının etkili bir şekilde transferini sağlar. LCD ekranların üretilmesinde borik asit kullanılmakta olup çok büyük bir öneme sahiptir. Akım levhalarında kolemanit vazgeçilmez bir hammaddedir. Bu teknolojik ürünler, cep telefonları gibi mobil iletişim araçlarında, dizüstü ve avuç içi bilgisayarlar ile bilgi işlem teknolojilerinde kullanılmaktadır. Bor kapasitör üretiminde de kullanılmaktadır.

Bor, demir ve nadir toprak elementlerinin kombinasyonu ykek bir oranda enerji tasarrufu sağlar. [22].

Kalay floroborat, her türlü kaplamada kaplama yapabilir. Yüksek znrlk ve floroboratın elektrik iletkenliği sayesinde, 100 Adm^{-2} e kadar yüksek akım yoğunluğu uygulanabilir [24].

Floroborat banyoları, %100 akım verimliliğinin yanı sıra düşük gerilime sahip katmanlar, hiçbir katkı maddesi gerektirmeyen ve safsızlıklara karşı çok az hassasiyet sağlayan katmanlar sağlar [25].

2.5.10. Tekstil sanayi

Tekstil sanayinde, borik asit ve boraks iyi bir alev geciktiricidir. Ancak, suda znebildiklerinden dolayı, yıkanma, temizlenme veya hava ile temas etme durumunda uygulamada sorun olabilmektedir. Fakat, bu sorun bazı uygulamalarla giderilemektedir. Kumaşlara ağrılık olarak %10 oranında eklemektedir. Alev geciktiricilerden olan boraks ve borik asit gibi bor kombinasyonlarına sodyum tungsten ve diamonyum fosfat, gibi bileşikler de eklenebilmektedir [23].

Floroborat tuzları, daha önce alev geciktirici olarak kullanılan diğer boratlardan ve bileşiklerden farklı olarak bunların alev ve ısı direnci için daha etkili olmasını sağlayan doğal özelliklere sahiptir [26].

Floroboratlardan hem amonyum floroborat (NH_4BF_4) hem de potasyum floroboratın (KBF_4) alev geciktirici olduğu bilinen floroboratlardandır [27].

Tekstil endüstrisinde, çinko floroborat, kırışıklara dayanıklı yüzeyler için reğineler uygulamada krleme maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [28].

2.5.11. Metalurji

Boratların yüksek sıcaklıkta koruyucu, düzgün, koruyucu, yapışkan, apaksız ve temiz bir sıvı oluşturabilmesi sayesinde demir dışındaki metal sanayinde koruyucu ergitmeyi hızlandırıcı ve cüruf oluşturucu madde olarak kullanılır. Bor bileşikleri, elektrolitlerin

kaplanmasında ve elektrolit eldesinde de kullanılmaktadır. Borik asit ise nikel kaplamalarda, elektrolit vazifesinde kullanılmaktadır. Özellikle alaşımlarda çeliklerin sertliğini artırmak için kullanılmaktadır. Ferrobör bu konuda oldukça önemlidir. Çeliğin üretiminde 50 ppm kadar bor ilave edilmesi çeliğin sertlik yeteneğini geliştirebilmektedir [29].

Bor, içerisinde düşük miktarda çelik içeren alaşımların mukavemetlerini artırarak, büzülme dirençlerini de arttırır. Çelik üretiminde, genellikle bor ürünlerinden ferrobör kullanılmaktadır. Temel olarak iki ticari ferro-bor bileşiği mevcuttur ve bunlar %10 ile %17 oranında B_2O_3 içermektedirler. Karbon-manganez-bor çelikleri, diğer alaşımların çeliklerinden daha ucuzdur ve benzer sertlik özelliklerine sahip olduğu için diğer alaşımların çeliklerine alternatif olarak kullanılabilir. Bor, paslanmaz çeliklerde de kullanılmakta olup nükleer absorpsiyonlarda kullanılan çelikler yaklaşık %4 oranına kadar bor içerebilmektedirler. Bor, çeliği üretiminde sertleştirmedeği için, işlenmesi kolaydır ve böylece fabrikasyon maliyeti ve zamanını düşürmektedir. Örneğin, otomotivde kolay şekil alabildiği için de kullanılmaktadır. Bir diğer avantajı ise, bor çelikleri ilaveten ısı iyileştirmesi gerektirmez ve dolayısıyla iyi bir enerji tasarrufu sağlar ve fabrikasyon zamanını da azaltır. Dünyada ferrobör tüketimi yaklaşık olarak %10 oranında Neodmiyum-Ferro-Bor sürekli manyetlerinde yapılmakta olup bu endüstri alanında yaklaşık olarak 1.000 ton ferrobör kullanılmaktadır. Ulaşım sektöründe maglev trenlerindeki yüksek yoğunluklu ve süper iletken mıknatıslarında kullanılmaktadır [23].

2.5.12. Bor fiberleri

Bor fiberleri; uzay ve hava araçları, spor aletleri gibi birçok alanda kullanılır. Bor fiberlerinin kompozitleri, bor fiberlerle güçlendirilmiş polimer reçinelerinden oluşmaktadır. Bor fiber kompozitleri, uzay ve hava araçları üretiminde kullanılan ilk ileri teknoloji kompozit malzemeleridir. Ancak bor fiberleri yüksek maliyetli olduğu için kullanım alanları oldukça sınırlıdır [16].

Nitril tetrafloroborat, elektronik malzemeler için kimyasal buhar biriktirme (CVD) tarafından biriktirilen karbon fiberler için bir dopant olarak kullanılır [30].

2.5.13. Yakıt sanayi

Sodyum tetraborat, bazı özel uygulamalarda yakıtlara katkı maddesi olarak kullanılır. Karboranların katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Dibor, B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidratlar; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmıştır. Boranlar hidrojen ile karşılaştırıldıklarında daha yüksek performanslı olarak yanmaktadır. Ancak pahalıdırlar ve toksik oldukları için yakıldıklarında bor oksit açığa çıkmakta ve çevresel açıdan zararlı olabilmektedir [19].

Erimiş tuzlu üreme reaktöründeki ısı transfer döngüsündeki ikincil soğutucu, muhtemelen, $NaBF_4$ ve NaF 'nin ötektik bir karışımından oluşacaktır [31].

Bir floroborat karışımı olan 92 - 8 mol $NaBF_4$ NaF ötektik soğutma sıvısı döngüsü için en iyi seçenek gibi gözükmektedir. Ve yakıt ayrıca hidroksit iyonunun davranışını ve yakıt sisteminden yayılan trityumun floroboratta tutulduğu mekanizmaları daha iyi anlamamız gerekmektedir [32].

2.5.14. Nükleer sanayi

Atom reaktörlerinde titanbor alaşımları, bor karbürler ve borlu çelikler kullanılmaktadır. Nötron absorbanı olarak paslanmaz borlu çelikler tercih edilir. Her bir bor atomu yaklaşık olarak bir nötronu absorbe eder. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri, reaktörlerin alarm ile kapatılması ve soğutma havuzlarında B^{10} kullanılır. Nükleer atıkların depolanmasında ise kolemanit kullanılır [33].

Bununla birlikte, diğer kullanımlar için geliştirilmekte olan ısı eşanjör borularını tıkmak için yeni teknikler yardımcı olmalıdır. MSBR için önerilen floroborat soğutucu, $LiF-BeF$ 'nin $125^\circ F$ altında bir sıcaklıkta erir [34].

En yaygın kullanılan kaplama çözeltileri, indiyum sülfat, indiyum siyanür, indiyum floroborat ve indiyumdur. İndiyum floroborat plakalar genellikle sızdırmazlık halkaları gibi nesnelere ağır (25 ila 75 μm) yoğun indiyum kaplamaları uygulamak için kullanılır. Bir gümüş, indiyum ve kadmiyum alaşımı serbest nötronları emer ve nükleer zinciri kontrol eden nükleer kontrol çubuklarında kullanılır [35].

Sekonder soğutucular için, florür, floroborat ve klorür tuzları, iki florür, üç floroborat tuzu ve özellikle dikkate alınması gereken yedi klorür tuzu ile olası adaylar olarak tanımlanmıştır [36].

2.5.15. Diğer kullanım alanları

Ahşap malzemelerin korunmasında sodyum oktaborat kullanılmaktadır. Bor triklorür silisyum üretiminde; bor triflorür etil benzen üretimi, polimer sanayi, esterleme ve alkilleme işlemlerinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor nitrür ve bor karbür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklıklara dayanıklı (refrakter) malzeme, püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılmaktadır. Araçlarda soğutma sistemlerinde korozyon önleyici olarak kullanılan boraks, antifiriz karışımlarında katkı maddesi ilavesi olarak da kullanılabilir. Tekstil sanayi, nişastalı yapıştırıcılarda viskozite ayarlaması, kazeinli yapıştırıcılarda çözücü, protein ayrıştırılmasında yardımcı, boru ve tellerde akıcılık sağlayıcı, dericilik işlemlerinde kireç çöktürücü olarak boraks kullanılır. Ayrıca borun ilerde önemli bir miktarda kullanılabileceği diğer bir üretim dalı ise çimento sanayi olacağı görülmektedir [19].

2.5.16. Özel bor ürünleri

Dünyada ticari olarak üretilen ve değişik alanlarda kullanılan 175 civarında nihai ürün olarak da sınıflandırılabilen özel bor bileşiği mevcuttur. Bunların her biri değişik amaçlar için farklı sektörlerde kullanılmaktadır. Bor, bor tuzları, bor alaşımları ve organometalik bor kompleksleri ya kendi başlarına ileri teknoloji malzemesi ya da başka maddeler ile birlikte ileri teknoloji malzemesi özelliği kazandırmaktadırlar. Bu ürünlerden kullanım alanı en yaygın olanları; potasyum bor hidrür, sodyum bor hidrür, susuz borik asit (bor oksit), boranlar, metal borürler, bor triklorür, disodyum oktaborat tetrahidrat, çinko borat, bor karbür, metalik (elementel) bor, ferrobor, bor fiberleri ve bor nitrür olarak sıralanabilir [37].

Elementel bor

Bor doğada saf halde bulunmayıp oksijenli bileşikler halinde bulunmaktadır. Elementel bor üretimi için çeşitli yöntemler mevcut olup en önemlileri şunlardır:

- Bor oksidin magnezyum ile indirgenmesi
- Bor halojenür veya floroboratlardan sodyum veya diğer metallerle indirgenmesi
- Bor halojenürlerin hidrojenle indirgenmesi
- Bor bileşiklerinin (özellikle bor halojenür ve bor hidrürlerin) termal bozundurulması
- Eriyik haldeki borat veya floroboratlardan elektrolizi

Ticari olarak büyük miktarlarda elementel bor, bor trioksidin magnezyum ile indirgenmesinden elde edilmektedir. Ticari ürün olarak %85 – 89 ve %95 – 97 saflıkta satılabilmektedir. Element bor özellikle piroteknikte kullanılır. Örneğin, katı roket yakıtları ve patlayıcılar, araba hava yastıklarına katkı malzemesi olarak ilave edilir. Ayrıca yüksek dereceli bir indirgeyici olduğundan paslanmaz çelik üretiminde de kullanılır. Ayrıca nükleer endüstride nötron emici olarak kullanılmaktadır [15].

Bor oksitin magnezyum ile magneziotermik redüksiyonu ile metalik bor elde edilir.



Bu yöntemle elde edilen bor amorf yapıda bir ara ürün olup, öğütme ve HCl ya da HF ile yıkama işlemi yapılarak saflaştırılabilmektedir.

Metalik Bor üretiminde kullanılan bir diğer yöntem ise, Bor Halojenürler ve Boranların kızgın volfram ipliğinin üzerinde termal parçalanmasıyla; 800°C'nin üzerinde saf amorf bor, 800 ile 1.500°C arasında saf kristalin bor elde edilmektedir. Ürün, H₂ atmosfer ortamında 1800-2.200°C civarına ısıtılıp sinterleme yapılarak yüksek saflıkta kristalin bor elde edilmektedir [37].

Elementel borun en önemli kullanım alanlarından birisi de metal endüstrisidir. Metalurjik reaksiyonlar için oksijen ve gaz giderme amacıyla kullanılır. Diğer kullanım alanlarını ise, özel alaşım yapımı, yarı iletkenlerin üretimi, katalizör, mekanik özellik iyileştirilmesi, nükleer reaktörlerin inşası, yüksek yoğunluklu betonlara katkı maddesi, uranyum-grafit pilleri için kontrol aracı ve nükleer ve radyoaktif ışımalardaki nötronları soğurmak (tutmak) olarak sıralayabiliriz.

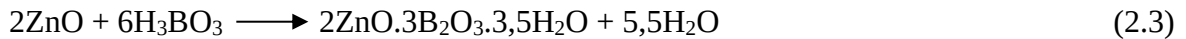
Elementel borun üretiminde kullanılabilen bir başka yöntem ise bor tuzlarının elektrolizidir. Yöntemi ilk uygulayanın İngiliz kimyageri Sir Humprey Davy olduğu bilinmektedir ve bor kaynağı olarak borik asit kullanmıştır. 1950 yıllarında bakır oksit içermeyen KCl ve KBF₄ karışımı kullanarak saflığı oldukça yüksek olan (%99,5) bor elde etmiştir. Genel reaksiyon denklemi olarak aşağıdaki denklemi gösterebiliriz.



Elektroliz yönteminde prensip olarak metal veya karbon elektrotları arasında eritilmiş borat veya floroborat tuzları kullanılır ve elde edilen bor ürünü amorf bor olmakla beraber saflığı üretim şartlarına bağlıdır [13].

Çinko borat

Çinko boratın, alev geciktirici olarak kullanımı son yıllarda gittikçe artmakta ve içerisinde bor bulunan kimyasal özellikte bir maddedir. Çünkü çinko borat halojen bir yapıda olmayıp yanma sırasında daha az duman ve zehirli madde çıkmaktadır. Çinko boratın pekçok farklı kimyasal formülü olup en yaygın olarak kullanılanı 2ZnO.3B₂O₃.3,5H₂O'dır. Çinko borat; çinko oksitin borik asit ile reaksiyona girmesi sonucunda üretilir [38].



Bor karbür

Bor karbür, karbon ve borik asitin katalizör ile birlikte 2.000°C'nin üzerinde bir sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle üretilmektedir. Proses, acheson ve ark dirençli fırınlar ya da plazma yöntemler ile gerçekleştirilebilmektedir. Hammaddelerin reaksiyon sırasında homojen olarak karıştırılması gereklidir. Proses sonucu meydana gelen bor karbür kütleleri kaba öğütmeyle küçültülmektedir. Kaba öğütmeden sonra mikronizasyon işlemiyle mikron boyutlarında bor karbür tozları üretilmektedir. Bor karbür tozlarının safsızlığını sağlayabilmek için asit yıkama ve kurutma işlemleri yapılarak saflığı yüksek bor karbür tozlarının üretimi gerçekleştirilmektedir.

Reaksiyonun adımları aşağıdaki gibidir:



Bor karbür üretimi borik asidin bor okside dönüşerek elde edilen bor oksidin karbonla redüklenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bor karbürün üretimi acheson prosesiyle yapılır. Grafit dirençli fırınlarda üretimi yapılan bor karbür grafit elementinin çevresinde oluşturulan 2.000°C'nin üzerinde bir sıcaklıkta karbon ve borik asit karışımının reaksiyona girmesiyle oluşturulmaktadır [38].

Bor nitrür

Kübik ve hegzagonal olarak kristalleşebilen bir bileşiktir. Hegzagonal olan bor nitrür, beyaz grafit adıyla da tanımlanmaktadır. Yüksek ısıya karşı dayanıklı ve oksidasyon direnci olan bir bor türüdür. Toz halinde olan hegzagonal bor nitrür ise yağlama malzemesi olarak yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmektedir. Kübik olan bor nitrür ise elmas kadar sert bir üründür ve suni elmas olarak da tanımlanabilir. 1.320°C'ye kadar özelliklerini korumaktadır. Farklı aşındırıcı türevlerinde elmasa karşı bir alternatif olmaya başlamıştır [5].

Daha ayrıntılı olarak incelenen reaksiyonlardan biri de bor nitrürün florlanmasıdır. GLEMSER ve HEASLER, bir miktar amonyum floroborat verimi sağlamak için bor nitrürün hidrojen florür ile etkileşiminin gerçekleştiğinin göstermiştir [39].



Bor nitrürün tepkimeye girdiği kimyasalların sadece flor ve hidrojen florür olduğu bildirilmiştir. Florun bor nitrür ile reaksiyonunda kantitatif verim ile bor triflorür elde edilmektedir:



Hidrojen florür ile yine kantitatif verim ile amonyum tetrafloroborat oluşmaktadır:



Bu tepkime bor nitrürün kantitatif tayini için önerilmiştir [13].

Ferrobor

Ferrobor; borik asit, bor oksit veya bor cevherlerinin (özellikle bor oksit, borik asit ve kolemanit) kullanılarak alüminatermik redüksiyon yöntemi ile (Düşük karbonlu yüksek alüminyumlu ferrobor) üretilmektedir. Ferrobor alaşımlarının (Fe_2B , FeB) en önemli bileşenleri Si, C, Al ve B'dir. %12-21 arasında değişen bir oranda B içermektedir. Teknik kalitedeki ferroborun farklı kimyasallar karşısındaki davranışı saflık oranı ile ilgilidir. Boran oluşumu altında Fe_2B , HCl ile çözünür. Saf FeB ise tüm sıcaklıklarda H_2SO_4 ve HCl 'e karşı dayanıklıdır, HNO_3 içerisinde ise tamamen çözünmektedir. Azot gazı ile FeB ve Fe_2B 350°C 'nin üzerinde reaksiyona girerek bor nitrür oluşturur. Nemli havada parlak gümüş renk kaybolup mat bir gri renk oluşmaktadır. Ferrobor damıtılmış sıcak su ile birlikte reaksiyona girmektedir. FeB tabakasıyla borlanmış çelikler $800-1.000^\circ\text{C}$ 'ye kadar oksidasyona karşı dayanıklıdır. Ferroborun kullanıldığı diğer bir önemli alan ise Nd-Fe-B (Neodyum Ferrobor) mıknatıslarının üretimidir. Ticari bir ürün olarak bu mıknatısların mukavemeti ve kalıcı fluks yoğunlukları yüksektir [37].

Ambalajlama borusunda kullanılan en çok bor veren veya serbest bırakan tozlar arasında bor karbür (B_4C), ferrobor ve amorf bor bulunur. Toz karışımı ayrıca silikon karbür (SiC) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) tozları gibi çeşitli seyrelticiler sodyum floroborat (NaBF_4), potasyum floroborat (KBF_4), amonyum floroborat [$(\text{NH}_4)_3\text{BF}_4$], amonyum klorür (NH_4Cl), sodyum karbonat (Na_2CO_3), baryum florür (BaF_2) gibi sayısız katalizör veya bor aktivatörleri kullanır [40].

Bor fosfat

Metal-bor-fosfat içerikli bileşiklerin uygulama alanları günümüz endüstrisinde giderek artmaktadır. Bu bileşikler sentezlenirken, katı-hal kimyasal tepkimelerinden yararlanılmakta ve genel olarak hidrotermal yöntem, mikrodalga enerji yöntemi ve yüksek ısı fırınlar

kullanılmaktadır. Metal bor fosfatlar, polimer bir tutkalda düzen bir şekilde dağılmış $M(BPO_5)$ tozlarının metal yüzeyini korozyondan korumaktadır. Endüstriyel üretimde ise cam ve seramik bileşimlerini elde etmek için de kullanılmaktadır. Floresans özellikleri sayesinde bu malzemelerin kullanımı plazma gösteri panelleri ve katot ışıını tüplerinde tercih edilir [3]. Plastiklerde alev geciktirici olarak bor bileşiklerinin kullanımı giderek artmaktadır. Bu bileşiklerin başında borfosfatlar, baryum metaborat, çinko borat ve amonyum floroboratlar gelmektedir [19].

Boranlar

$B_nH_n^{+4}$ yapısında olan bor hidrürlerin genel adı boranlardır. Bunların en önemlileri; B_2H_6 diboran, B_5H_9 pentaboran ve $B_{10}H_{14}$ dekaborandır.

Boranların üretiminde kullanılan yöntemler aşağıdaki şekildedir:

- 1) BCl_3 'ün H_2 ile $450^\circ C$ 'de Cu-Al katalizator üzerinde hidrürleşmesi.
- 2) $NaBH_4$ 'ün asitlerle (H_2SO_4) etkileşimi.
- 3) $NaBH_4$ 'ün bor florür ile reaksiyonu ($3NaBH_4 + 4BF_3 \rightarrow 2B_2H_6 + 3NaBF_4$).
- 4) Boroksidin H_2 ortamında Al/ $AlCl_3$ yardımı ile doğrudan redüksiyonu.

Termal stabiliteleri yüksek olan boranlar ise; $120-240^\circ C$ arasında diboranların H_2 açığa çıkararak pirolizi sonucunda üretilmektedir. Diboran ise karboranlar, aminboranlar ve çok sayıda organobor bileşiğinin çıkış noktasıdır [37].

Diboran, boranlar grubunun ana ürünlerinden biri olup, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılmasının yanı sıra sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunların arasında endüstriyel üretim ve laboratuvar uygulamaları için önem taşımaktadır. Diboranın endüstriyel üretiminde, bor kaynakları bor triflorür veya bor trioksit, sodyum hidrür veya direkt olarak hidrojen gazı ile indirgenme reaksiyonlarına girerler:



Laboratuvar çalışmaları için uygun, aşağıda gösterilen iki yönteme göre, indirgenme reaktifi olarak lityum alüminyumhidrür veya sodyum borhidrür kullanılmaktadır:



Küçük ölçek sentezleri için uygun başka bir yöntem ise, borhidrür tuzlarının iyot ile okside edilmesini içermektedir:



Bugünlerde pek kullanılmayan başka bir yönteme göre, borhidrür tuzları sülfürik asit veya fosforik asit ile tepkimeye sokulup, diboran elde edilmektedir [13]:



N-etilnitriliumboran-trimetilamin veren tetrafloroborat, tetrafloroborat tuzu 17 ayrıca bu kompleks içindeki siyano grubunun hidrolizinde boran içindeki karboksi grubuna ilk reaksiyondur [41].

1 + genel yapısına sahip katyonik boranların florürü bağladıkları bilinmektedir. Sudaki iyonlar ve buna karşılık gelen zwitteriyonik floroboratlar elde edilir. Bu, florür sensörlerinin gelişmesine yol açmıştır. Bir kullanımı sulfonyum boran florür ve organik çözücü içinde salımı ayrıca sulu suların alınması için de uygulanmıştır. Bu durumda, florür salınımı, pozitif yükün giderilmesiyle tetiklenir [42].

Sodyum floroborat, çözücü içinde de kolayca çözünür olduğundan, bu reaksiyon, diğer işlemler için organoboranın berrak çözeltilerini sunar [43].

Potasyum bor hidrür (KBH₄)

Potasyum bor hidrür, pek çok alanda sodyum bor hidrür yerine kullanılabilir. Steroid preparatları, tekstil boyaları, vitaminler ve antibiyotiklerin üretiminde ise indirgeyici olarak kullanılır. Ayrıca, trialkil boran, diboran alkil türevleri ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde

hammadde olarak, organik bileşiklerde bulunan OH^- gruplarının korunmasında, OH^- gruplarının hızlı gazometrik tayininde, inorganik kompleks ve organik tuzların kristalin hidratlarındaki su içeriğinin tayininde ve tuz ile şeker hidratlarının dehidrasyonunda potasyum bor hidrür kullanılmaktadır [37].

Metal borürler

Periyodik tablodaki elementlerin çoğu bor ile bileşik oluşturur. Bu elementler metal borürler olarak bilinir. Metal borürlerin üretiminde bilinen yöntemler: Metalik bor tozu ile istenilen metalin veya metal hidrür toz karışımının $1.100\text{--}2.000^\circ\text{C}$ arasında elektrikli ark fırınlarında ergitilmesi, metal oksit ve borik asit karışımının inert atmosfer ortamında magnezyum, silis, karbon ve alüminyum ile indirgenmesi sonucu, alkali ya da toprak alkali boratların istenilen metal içeren ergitilmiş tuzlar ile elektroliz ortamında yaklaşık olarak 1.000°C 'de metal borürleri sentezleme ve grafit ya da refrakter metallerin yüzeylerindeki buhar karışımlarından katı alaşımları çöktürmedir. Metal borürler yüksek aşınma dayanımı, yüksek sertlik, yüksek mukavemet, yüksek ergime noktası ve kimyasal maddelere karşı yüksek bir dirence sahiptirler [37].

Birçok metal borürün sentezi, elektroliz yöntemi ile mümkündür. Prensip olarak, bor trioksit veya boraks ve metal oksit karışımının uygun bir elektrolit içinde çözülmesi gerekmektedir. Anot olarak grafit, katot olarak da grafit veya demirli metal veya çelik kullanılmaktadır. Elektrolitik hücrenin çalışma sıcaklığı genelde $700\text{--}1.100^\circ\text{C}$ civarındadır. Dolayısıyla, elektroliz yönteminin enerji ihtiyacı diğer üretim yöntemlerinden daha düşüktür. Uygun elektrolit olarak alkali halojenürler veya alkali floroboratlar kullanılmaktadır [13].

Sodyum bor hidrür (NaHB_4)

Periyodik tabloda aktinitler dışında kalan tüm elemanların bor hidrürleri bulunmakta olup ticari öneme sahip alkali metal bor hidrürleridir. İndirgen madde olarak tanımlanan ve birçok kimyasal reaksiyonda hidrojen kaynağı olan bor hidrürler içinde en çok bilinen sodyum bor hidrürdür. İlaç ve hassas kimyasal madde üretiminde kullanılan sodyum bor hidrür metal tuzları için önemli indirgeyici bir maddedir. Ayrıca, endüstriyel atıklarda bulunan metal iyonları ve kimyasal proseslerde bulunan peroksit ve karbonil safsızlıklarının uzaklaştırılması için saflaştırıcı olarak kullanılabilir. Kâğıt endüstrisinde sodyum bor

hidrürün sulu çözeltileri, sodyum hidrosülfidli ağartıcılar üretmek için kullanılmaktadır. Endüstride kullanılan indirgeyicilerin pazarının %50'sinden fazlasını sodyum bor hidrür oluşturur [44].

N-Etilamino asitleri, imino eter floroboratlari veren N-asetilamino asitlerin trimetilokonyum tetrafloroborat (Meerwein reaktifi) ile reaksiyona sokulması, ardından sodyum borohidrür ile indirgenmesi ile hazırlanmıştır [45].

Karboksil grubu fonksiyonunu incelemek için kullanılmış olan diğer reaktifler arasında N-etilfenilizoksazolyum tetrafloroborat asidi, sodyum borhidrür ile indirgenmenin serbest N-etilamino asidine indirgenebilecek bir imino eter elde edilmiştir [46].

Bor triklorür

CVD yöntemi bor fiber üretiminde tercih edilen bir bor kaynak maddesidir ve dünya çapında tüketilen bor triklorürün önemli bir kısmı bu uygulama ile üretilmektedir. Pirolitik bor nitrür üretiminde de yalnızca bor triklorür ile olumlu netice elde edilebilmektedir. Bor triklorürün kullanıldığı ve son yıllarda önemli bir gelişme kaydeden bir başka alan ise özellikli seramiklerdir. Bilhassa oksijen içermeyen malzemeler mekanik ve fiziksel özellikleri ile ilgi çekmektedirler. Örneğin, silisyum, bor, azot ve bazen karbon içeren seramiklerin yüksek termik kararlılığı (>2.000°C) ve oksijene karşı dirençli olmaları göze çarpmaktadır. Ayrıca, bor elementinin etkisi ile, malzemedeki kristalleşme eğilimi azalmakta ve karbonun tesiri altında da malzemenin ayrışmaya yatkınlığı düşmektedir. Günümüzde kullanılan seramik matris kompozitlerin başta gelen dezavantajlarından biri, 1.200°C üzerinde görülen termik zayıflık ve kimyasallara karşı olan dirençlerinin düşük olmasıdır [13].

Aktivatörler bor kaynağını uygulamaya etkin bir hale getirir. Aktivatör olarak klorür (Cl) veya florür (F⁻) veren bileşikler önem taşımaktadır. Örneğin, floroboratlari ve bunların arasından olan potasyum tetrafloroborat (KBF₄) tercih edilen aktivatörlerdendir. Potasyum tetrafloroborat, borlama için gerekli olan yüksek sıcaklık ortamında bor triflorür oluşturarak bozunmaktadır [13].



Bor triklorür hem klorür hem de florür içeren bir ürün verecek şekilde metilen klorür çözeltisi içinde trifenilmetil floroborat ile reaksiyona girer [47].

Bor fiberleri (Cam elyaflar)

Günümüzde üç farklı cam elyafı üretimi bulunur: Tekstil Tipi Cam Elyafı, İzolasyon Tipi Cam Elyafı ve Optik Tipi Cam Elyafı. Tekstil Tipi Cam Elyafının; çekme ve çarpma direnci yüksek olup, aleve dayanıklı, hafif, kimyasal reaksiyonlara dirençli ve maliyeti ucuz bir malzemedir. Hem dokuma amacıyla hem de cam elyaf (kompozit) üretiminde kullanılabilir. Otomotiv sanayinde, elektronik sektöründe ve inşaat sektöründe kullanılmaktadır. Cam elyaf takviyeli termoplastikler, malzeme taşınması ve stoklanmasında kullanılan tahta paletlerin de yerini almaktadır. İzolasyon Tipi Cam Elyafı; binaların çatı, tavan ve duvarlarında ısı yalıtıcı olarak, zemin altı ve tavan üstündeki boşluklarda, odaların arasındaki bölme duvarların akustik izolasyonunda, tank, kazan ve boru kaplamalarında ve otomobil izolasyon panellerinde kullanılmaktadır. Borosilikat Optik Tipi Cam Elyafı, telekominikasyon alanında kullanılmaktadır [37].

Bor triflorür

Bor halidlerinin içinde kullanım alanı en geniş olan bor triflorürdür. Organik sentezinde, aromatik ve azotlama bileşiklerinin sülfürlenmesi, Fridel-Krafts alkil reaksiyonlarında katalizör olarak ve eterlerin alkollere bölünmesini katalize etmek gibi alanlarda kullanılmaktadır [48].

Yaygın olarak kullanılan floroborat tuzları floroborik asitin, karbonatlar, hidroksit veya metal oksit ile etkileşmesinden hazırlanmaktadır. Katı floroborat tuzları ısıtmayla bozunarak bor triflorüre dönüşmektedir. Ayrıca floroborat tuzları bor triflorürün bir metal florür ile susuz ortamda, inert çözgen içerisinde (HF, BrF₃, SO₂) tepkimesi ile hazırlanabilir [49].

Amonyak ile:



Amonyak ve bor triflorür gazlarının 0°C civarında tepkimesinde beyaz toz halinde adükt kompleksi olarak $\text{BF}_3\cdot\text{NH}_3$ elde edilmektedir. Kararlı ve vakumda süblimleştirilebilen, sudan yeniden kristalleştirilebilen bir maddedir. 100 g suda 36 g çözünerek kararlı bir çözelti elde edilmektedir. $\text{BF}_3\cdot\text{NH}_3$ kompleksi 125°C'in üzerinde ayrışmaya başlar ve amonyum tetrafloroborat ve bor nitrüre dönüşmektedir [13].

Floroborik asit

İlk olarak sentezi 1809 yılında, Gay-Lussac ve Thénard tarafından gerçekleştirilen tetrafloroborik asitin kimyasal formülü HBF_4 olarak yazılsa da, saf ürün olarak kararlı değildir ve yalnız su ortamında kullanılmaktadır [13]. Ticari bir ürün olarak piyasada %48-50'lik HBF_4 çözeltisi halinde bulunmaktadır. Kullanılan diğer isimleri ise hidrofloroborik asit, hidroboroflorik asit ve tetrafloroborik asittir. Floroborik asitin tuzları floroboratlara ya da borofloritler olarak adlandırılmaktadır [50].

Piyasada ürün olarak %48-50 HBF_4 içeren sulu çözeltisi bulunmaktadır. Genellikle hidroflorik asit (HF) buharlarının oluşmasını önlemek için, az miktarda borik asit içermektedir. Bir hayli korozif olduğu için özel plastik (polietilen, polipropilen, neopren, vs) konteynerlerde tutulmaktadır. Kuvvetli bir asit olup sulu çözeltilerinde H_3O^+ ve BF_4^- çözünme iyonları bulunmaktadır [13]. Floroborik asit genel olarak hidroflorik asit ile borik asidin ekzotermik reaksiyonuyla oluşmaktadır. Eş. 2.5.'te oluşum reaksiyonu verilmiştir.

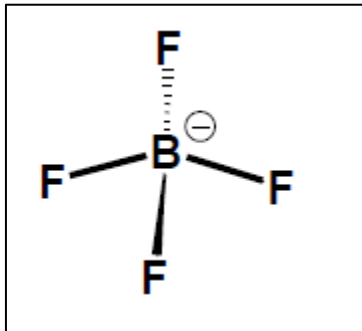


Çizelge 2.4. Floroborik Asitin Fiziksel Özellikleri [50]

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, %48 lik çözelti(25°C), mN/m (=dyn/cm)	65.3
IR absorpsiyon, cm^{-1}	530-1100

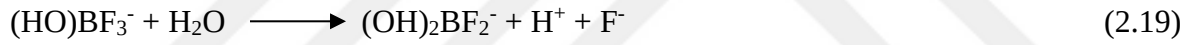
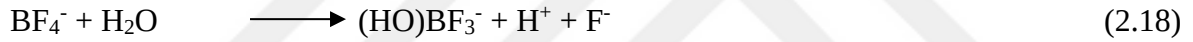
2.5.17. Floroboratlarda

Floroborik asidin tuzları olan floroboratlarda ile ilgili bilimsel çalışmaların ilki Berzelius tarafından yapılmıştır. Bu gruptaki bileşikler, alkali metal floroboratlarda ($\text{M}(\text{BF}_4)$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), amonyum floroborat ($\text{NH}_4(\text{BF}_4)$) ve geçiş element floroboratlardır ($\text{M}(\text{BF}_4)$, $\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ag}$ vs). Bunların hepsinde anyon olarak floroborat molekülü bulunmaktadır. Floroborat anyonunun molekül geometrisi dörtyüzlü (tetrahedral) yapıda olup tetraflormetan (CF_4) veya perklorat anyonu (ClO_4^-) ile izoelektroniktir ve diğer tüm dörtyüzlü molekül geometrilerinde olduğu gibi, F-B-F açısı 109° 'dir.



Şekil 2.1. Floroborat anyonun molekül geometrisi

Amonyum ve alkali metal tetrafloroboratlar katı, erime veya ayrışma noktaları nispeten yüksek olup suda ve bazı polar organik çözücülerde çözünebilen ve yüksek derişimlerde suda hidroliz olmayan ürünlerdir. Suda yüksek çözünürlük göstermekte olan ürünler lityum, sodyum ve amonyum floroboratlardır. Düşük çözünürlük gösterenler ise potasyum, rubidyum ve sezyum floroboratlardır. Amonyum ve alkali metal floroboratlar, geçiş metal floroboratların aksine kristallerinde su içermemektedir (lityum tuzu hariç). Lityum floroborat sudan trihidrat ($\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve monohidrat ($\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) olarak ayrılmaktadır. Floroboratların magnezyum, kalsiyum, stronsiyum ve baryum tuzları da hidrat olarak kristalleşmekte ve bunların bileşimleri şöyledir: $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bunlar ve $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dehidrasyon yöntemleri ile su moleküllerini tamamen vererek susuz hallerine geçerler. Yukarıda da açıklandığı gibi, yüksek derişimli floroborat çözeltileri suda kolayca hidroliz olmazlar. Geçiş metal floroboratlar hidrolize karşı daha dayanıksızdır. Hidroliz için uygun şartlar yerine takdirde, meydana gelen floroboratların hidroliz şeması aşağıda gösterildiği gibidir:



Yukarıda görüldüğü gibi, bor atomuna koordine olmuş florür iyonların yerlerini hidroksit iyonları almaktadır. Çeşitli hidroksifloroboratlari geçerek borik asit oluşmaktadır. Floroborat kimyasallarının sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Özellikle endüstriyel üretimde, hidroflorik asit ve borik asit karışımları, metallerin hidroksit, oksit veya karbonatlarıyla nötürleştirilerek, istenen floroborat elde edilir. Örnek olarak, sodyum floroborat üretiminde gerçekleşen hidroflorik asit/borik asit tepkimesinde elde edilen floroborik asit, sodyum hidroksit veya sodyum karbonat ile nötürleştirilmektedir:



Geçiş metallerinin floroborat bileşikleri, alkali metal veya amonyum floroboratlardan daha az tanınmış ve daha az incelenmiş olan ürünlerdir. Tümü katı maddeler olup geçiş metal kimyasalarında görüldüğü gibi renkli ürünlerdir. Gümüş ve bakır tetrafloroboratların su ve alkol, benzen, eter veya nitrometan gibi organik çözücülerde çözülmeleri ile göze

çarpmaktadır. Geçiş metal tetrafloroboratların sentezi genelde tetrafloroborik asitin metal oksit, hidroksit veya karbonatlarının tepkimesi ile gerçekleşmektedir. Saf kristalin ürünlerin izole edilmesi oldukça zor olduğu için, piyasadaki ürünler genelde %40-50 $M(BF_4)_x$ içeren çözeltilerden oluşmaktadır. Bunlar genelde %1-2 civarında fazla hidroflorik asit içerirler ve böylece çözünürlüğü düşük olan bazı metal bileşiklerinin çökmeleri önlenabilmektedir [13].

Bazı floroboratların özelliklerine aşağıdaki başlıklarda yer verilmiştir.

Amonyum floroborat

Amonyum floroborat beyaz kristal yapıdadır. Katı haldeki kristal yapısı NH_4BF_4 şeklindedir. Amonyum floroborat düşük sıcaklıklarda ortorombik, yüksek sıcaklıklarda ise kübik yapıda kristal haline gelmektedir. Amonyum floroborat ticari olarak genelde amonyum hidroksit ve floroborik asidin reaksiyonu ile üretilmektedir. Diğer bir yöntem ise borik asit ve amonyum biflorürün reaksiyonu sonucunda üretilmesidir. Amonyum floroborat endüstrinin pek çok alanında kullanılmaktadır ve her geçen gün bu kullanım alanları artmaktadır. Amonyum floroborat; alev geciktirici malzeme yapımında, metal ve lehim işlerinde, organik reaksiyonlarda katalizör olarak, mantar ve böcekler ile mücadele olmak üzere endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır [51].

Potasyum floroborat

Potasyum floroborat, floroborik asitin potasyum hidroksit ya da potasyum karbonat ile reaksiyonundan oluşmaktadır. Potasyum floroborat zımpara taşına eklenmesi ile düşük çalışma sıcaklığı sağlamaktadır. Soğutma olayı titanyum ve paslanmaz çelik gibi ateşe dayanıklı malzemelerin yanmasını azaltmaktadır. Bu yüzden soğutma ateşe dayanıklı malzemelerin yanmasını azaltmak için tercih edilmektedir. Poliüretanlar ise aleve karşı direnci arttırmak için kullanılırlar. Ayrıca potasyum floroboratın elektrolizi ile yüksek saflıkta elementel bor elde edilebilmektedir [51].

Bakır floroborat

Bakır floroborat mavi kristal yapıdadır. Normal şartlar altında suda çözünemilmekte ve alkolde ise az çözünmektedir. Bakır floroborat organik sentezlerde önemli bir yere sahiptir.

Bakır floroborat açılma reaksiyonları, gem-diasetat dönüşümü ve Thia-Michael reaksiyonu gibi çeşitli dönüşümlerde çok fazla kullanılan katalizörlerden biridir [52]. Ayrıca bakır floroborat β -amido ketonlar ve ketoesterleri üretmek için (aldehitler, ketonlar ya da β -ketoesterler ve nitriller) etkili bir katalizördür [53].

Çinko floroborat

Çinko floroborat, floroborik asit ve çinko oksidin tepkimesi ile oluşan, molekül ağırlığı 238,98 g ve molekül formülü $Zn(BF_4)_2$ olan bir metal floroborattır. Çinko floroborat beyaz kristal yapıdadır ve suda çözünür. Tekstil endüstrisinde çinko floroborat buruşmazlık apresi reçinelerinde kür kimyasalı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda buruşma geciktirici reçinelerin hazırlanmasında katalizör olarak çinko floroborat kullanılmıştır [54].

Magnezyum floroborat

Magnezyum floroborat magnezyum metali, magnezyum oksit veya magnezyum karbonatın HF_4 ile etkileşmesinden elde edilir [14708-13-5]. MgF_2 filtrelendir ve elde edilen ürün %30'luk çözelti olarak satılır [50]. Magnezyum floroborat tuzları hidrat olarak kristalleşmektedir ve bileşimi şöyledir: $Mg(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ [13]. Magnezyum floroboratın kristal yapısı oktahedral yapıdadır.

$Mg_3BO_3F_3$ 'ün kristal yapısı O-F kenarı ile bu şekilde bağlanan oktahedral altıgen kanallarla bir ağı kurulduğu magnezyumdan oluşur. Magnezyum iyonu üçgen oluşturan üç oksijen iyonu ile çevrilidir. Borat grupları $(BO_3)^{-3}$, kristal yapısında izole edilir. Ortalama Mg–O ve Mg–F mesafeleri sırasıyla 2,10 ve 1,97 Å. MgH_2BO_3F 'nin yapısı iki tür katyonik bölgenin varlığı ile karakterize edilir. Yani Mg^{+2} iyonlarının bir kısmı altı oksijenle koordine edilir, diğer kısım ise oksijen iyonları ve bir F^- ile altı kat koordinasyondadır [55].

2.6. Alev Geciktiriciler

Malzemelerin yanma karakteristiği önemlidir. Yanmaya başlama sıcaklığı kadar, malzemenin yanma başladıktan sonra yanma olayının kendiliğinden yayılma hızları da önem taşımaktadır. Örneğin; temel olarak organik bir bileşik olan plastikler aleve karşı oldukça

duyarlıdır. Termoplastiklerin çoğu genellikle alev veya yüksek sıcaklık ile temas ettikten sonra kullanılamaz hale gelmektedir. Yanan malzemelere bazı katkı maddeleri ilave edilerek yanma hızları yavaşlatılabilmektedir [12]. Yangınlarda mal ve can kaybını azaltabilmek için tekstil, ağaç ürünleri, plastik, kâğıt, havacılık, yapıştırıcı, elektronik ve kaplama endüstrilerinde bulunan karmaşık kompozitlerde yaygın bir şekilde kullanılan epoksi reçine gibi malzemelerin içerisine alev geciktirici ve dumanı bastırıcı katkı maddelerinin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Alev geciktirici kullanımı alevin yayılmasını ve ilerlemesini geciktirmek için gereklidir [49]. Plastik, vernik, boya, kumaş ve ahşap gibi yanıcı maddelere alev önleyici malzemeler eklemek yangın esnasında alevlenmenin gecikmesini kısmen veya tamamen engellemektedir [56]. Alevlenme olayını geciktiren, damlama ve duman oluşmasını engelleyen ve yanma sırasında açığa çıkan ısıyı etkin bir biçimde azaltan katkı malzemelerine ‘alev geciktirici’ denir. Alev geciktiriciler, gaz fazında ve katı fazda gerçekleşmekte olup sonucunda plastiklerin alevlenme dayanımını arttıran mekanizmalara sahiptir. ‘Katı Faz Mekanizmaları’ kısaca, ısı ve kütle transferini yavaşlatan bariyer oluşumu, polimer bozunma sürecinin değişmesi ve bu sürecin yavaşlatılması ve yakıt derişiminin azaltılması şeklinde sıralanabilir. ‘Gaz Fazı Mekanizmaları’ ise serbest radikallerin hapsedilmesi, gaz yakıt derişiminin seyreltilmesi ve yakıtın soğutulması olarak açıklanabilir [57].

Alev geciktiricilerinden beklenen öncelikli olarak alev geciktirme etkisine sahip olması ve içerisine katılan malzemenin özelliklerine zarar vermemesidir. Belirli oranlarda malzemelere eklenen alev geciktirici maddeler hem yanıcı malzemeyi seyreltmekte hem de yanmaya devam etmesi için gerekli minimum oksijen miktarını azaltmaktadır. Etkili bir alev geciktiricinin tutuşma hızı düşük olmalıdır. Yanıcılığı azaltabilmeli, düşük hız ve miktarda duman açığa çıkarmalı ve zehirli olmamalıdır. Belli kullanım alanları için görünüş ve özellikleri kabul edilebilir ölçüde olmalı, ürün fiyatını fazla etkilememelidir [49].

Alev geciktirici malzemeler, alevin oluşmasını ya da yayılmasını engellemek için kullanılan kimyasallardır. Bunlar dört ana gruba ayrılmaktadır:

- Halojen içeren alev geciktiriciler (antimon trioksit (Sb_2O_3) ile birlikte)
- Fosfor içeren alev geciktiriciler
- Metal hidroksit ve oksit içeren alev geciktiriciler

- Bor içeren alev geciktiriciler [13].

Halojen içeren alev geciktiriciler

Halojen içeren alev geciktirici maddeler etkilerini yanma prosesini keserek sağladıkları için açığa çıkan duman miktarı da artmaktadır. Bu tip alev geciktirici maddeler plastiklerin yanmasını önleyememektedir. Ancak yanmayı katastrofik olarak engeller ve kontrol edilebilen yangınlarda hasarları sınırlamakta ya da kurtarma operasyonları sırasında zaman kazandırmaktadırlar. Klorlu ve bromlu alev geciktiriciler atmosfere hidroklorik veya hidrobromik asit çıkarırlar. Ayrıca organobromidler ve kloridler, PVC'nin yanması ile HCl açığa çıkarmaktadır. PVC ve halojen içeren alev geciktiriciler yangınlarda aleve karşı dayanıklı sistemlerde asit yan ürünlerinin korozif etkisi görülür. Yangınlardaki can kayıplarının birçoğu alev geciktirici olmayan malzemeden ziyade zehirli yan ürünlerin açığa çıkmasından kaynaklanmaktadır. Bu alev geciktiriciler plastiğin yanmasını önleyemez ancak yangının çok büyük boyutlara gelmesini engeller ve kurtarma operasyonları için zaman kazandırırılar [49,58].

Halojen içeren alev geciktiricilerin yangın esnasında büyük bir tehlike oluşturduklarını da vurgulamak gerekmektedir. Ancak, alev geciktirici özellikleri vardır ve yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Fakat yüksek miktarda dioksin ve dioksinler grubuna ait polibromlu ve poliklorlu dibenzodioksin ve dibenzofuran kimyasalları ortaya çıkmaktadır. Bunlar çok zehirli olmakla birlikte çevre kirliliğine de yol açtıkları bilinmektedir. Şu anda bazı halojenli alev geciktiricilerin kullanımları Avrupa Birliğinde yasaklanmıştır (pentabromodifenil eter (PentaBDE) ve oktabromodifenil eter (OctaBDE) ve bazılarının da yasaklanması beklenilmektedir [13].

Fosfor içeren alev geciktiriciler

Fosfor içeren alev geciktiriciler oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Ancak bunlar genel olarak üç grupta incelenmektedir. Bunlar aromatik devresel fosfazenler, lineer polifosfazenler, basit reaktif fosfat monomerleridir Buradaki tüm birleşimler polimer zincirlerini ya da elektron paylaşımı ile kopolimer zincirlerinin parçasını oluşturmaktadır. Bunlar polimer zincirlerine yüzey modifikasyonu, ko-polimerizasyon, homopolimerizasyon ya da karışma yolu ile yerleştirilebilmektedir. Bu birleşimler alev geciktirici fonksiyonlarını

çoğunlukla, tabaka ya da karbonlu çökelti miktarını arttırarak, bu fonksiyonlarını yoğunlaşma evresinde yerine getirmektedir ve iki tabaka oluşturan mekanizmaları bulunmaktadır. Bunlar; ayrışma dahilinde olan kimyasal reaksiyonların yönünü CO ya da CO₂ yerine karbon üreten reaksiyondan yana değiştirir ve koruyucu bir tabakadan oluşan yüzey tabakası oluşturmurlar [59].

Metal hidroksit ve oksit içeren alev geciktiriciler

Metal hidroksitler antimon ve halojenlere göre maliyeti daha az olan alev geciktiricilerdir. İnorganik hidroksitler ise kolay kontrol edilebilmekte ve zehirlilikleri azdır. Alüminyum trihidroksit inorganik hidroksit yapısındaki en fazla kullanılan alev geciktirici maddedir. Magnezyum hidroksit yüksek sıcaklıklar için kullanımda daha uygundur. Metal hidroksitler öncelikli olarak endotermik bozunur, sonra ortama su vermektedirler. Ortama su verilmesi yakıt miktarını seyreltmekte ve böylece kritik oksijen/ yakıt oranından kaçınılmasını sağlamaktadır. Seramik bazlı tabaka oluşmakta ve böylece yalıtkanlık özelliğini geliştirmektedir [6].

Azot içeren alev geciktiriciler

Azot içeren alev geciktiriciler çevre dostu ürünlerdir; çünkü toksik etkileri daha azdır ve polimerlerde bulunanlardan başka element içermezler. Yanma esnasında halojen asitleri içeren yan ürün oluşturmazlar ve düşük duman oluşumu bulunmamaktadır. Ayrıca geri dönüşümde de uygundur. Organik reaktif tiplerinden en önemlisi olan azot içeren alev geciktiriciler melamin ve türevleridir. Epoksi kaplamaları, vinil ve klorlu kauçuk gibi melamin fosforik asit tuzlarından oluşan kaplamalar, naylon ya da katı PU köpüğü sistemlerinde uygulanmışlardır. İyi bir alev geciktirici özellik göstermektedirler. Yanıcılık özelliğini azaltmak için kullanılan diğer yaygın bir strateji ise endotermik su oluşumu sağlayan hidratlı alumina gibi bileşimlerin kullanımıdır.

Bunların varlığı reçinelerin hidrolizini sağladığı ve reçinenin ayrışmasına sebep olduğu için bu fullerenlerin polisianüratlarla kullanılmamasına özen gösterilmelidir [60]. Özlerinde alev geciktirici özelliği olan azot içeren yeni polimer malzemeler geliştirilmektedir. Bu gelişmelerden birisi oksazen reçinesidir. Avantajları; iyi elektrik ve mekanik özellikler göstermeleri, işlenme karakteristiklerin iyi ve yoğunluklarının düşük olması, aşındırıcılık ve

zehirlilik özelliklerinin olmamasıdır. Polimerlerin -NH- bağı ilavesiyle daha iyi bir alev geciktirici özelliğe sahip olduğu ortaya çıkmıştır [59].

Bor içeren alev geciktiriciler

Bor içeren alev geciktiriciler çevre dostu ürünlerdir. Zehirli gaz salınımı meydana gelmemektedir. Uçuculuk değerleri düşüktür. Borlu alev geciktiriciler polimer zincir oksidasyonunda bariyer görevi gören camsı koruma tabakasının oluşumuna neden olurlar. Yanan malzelerin üzerini oksijen ile temaslarını kesecek şekilde kaplayarak yanmasını bastırmaktadırlar. Bor bileşikleri arasında öncelikli olarak çinko borat, baryum meta borat, borik asit ve boraks alev geciktirici ve duman bastırıcı olarak kullanılmaktadır. Bor içeren bazı polimerlerin de alev geciktirici özellikleri olduğu tespit edilmiştir. Borik asit ve boraks insanoğlunun kullandığı en eski alev geciktiricilerindendir. Günümüzde kullanım miktarları alüminyum veya halojenür bazlı alev geciktiriciler kadar yüksek olmasa da bor kimyasalları bu alanda önemli bir rol oynamaktadır. ABD’de 2002 yılında bor içeren alev geciktirici kullanım miktarı 24.000 Ton olarak gösterilmektedir. Daha güncel bilgilere göre, ABD Rio Tinto Borax firmasının yıllık çinko borat (Firebrake®) üretimi, bor trioksit olarak, 24.000 ton civarında bulunmaktadır.

Borlu alev geciktiriciler genellikle selüloz bazlı malzemeler ve bazı sentetik polimerlerde katkı maddeleri olarak uygulanmaktadır. Bu yolla yanmaya karşı elde edilen dayanıklı ürünler kablo izolasyonunda veya selülozik izolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yanmaya karşı korumanın yanı sıra, bor bileşiklerinin böcek öldürücü özelliğinin olması (örneğin, ahşap uygulamalarında) avantaj olarak görülmektedir. Yanma önleme veya geciktirme açısından, bor kimyasalları üç tür etkinlik göstermektedirler:

Koruyucu tabaka oluşması

Yanma sırasında meydana gelen yüksek sıcaklığın etkisi ile erime derecesi düşük olan bor bileşikleri kolay bir şekilde eriyip yanan cismin yüzeyini kaplayarak yanan bölgeden oksijenin uzak olmasını sağlarlar. Ayrıca bor içeren polimerik alev geciktiriciler yanma sırasında muayyen miktarda kül oluşturmaktadırlar. Oluşan kül maddesi de yanmakta olan cismin yüzeyini kaplayıp yanmanın devam etmesini önleyebilmektedir.

Alev seyreltici etkinliği

Bazı boratlar ve halojenürlü polimerler (örneğin çinko borat ve PVC) yanma sırasında tepkimeye girerler ve bu tepkimeden tutuşabilirliği düşük olan çinko klorür ve bor triklorür gibi halojenür maddeler elde edilir. Sonuçta malzemenin yanabilirliği azalmaktadır.

Soğutma etkisi

Bazı borat ve borik asit kombinasyonları (örneğin, boraks ve borik asit) sıcaklık etkisi altında su çıkararak alevin soğumasını ve sonunda sönmesini sağlarlar. Öte yandan, boraks ve borik asitin su ortamında kolayca çözümleri bu uygulama için bazı dezavantajları yanında getirmektedir. Suya maruz kalan veya yıkanması gereken cisimler için boraks veya borik asit kullanımı önerilmez. Bazı çalışmalarda, boraks içeren alev geciktirici sistemlerinin suya karşı kararlaştırılması hedeflenmiştir. Boraks molekülü çeşitli polimerik süspansiyonların ortamında suya karşı kararlılık kazanmaktadır. Alev geciktirici uygulamalarında kullanılan başka bir bor kimyasalı ise çinko borattır. Çinko borat molekülünün sıcaklığa karşı direnci ve su moleküllerini kaybetme sıcaklığı bu uygulama için önem taşımaktadır. Çinko borat, öncelikli olarak polivinilklorür (PVC), halojenli polistiren (PS) veya politetrafloretilen (PTFE) gibi halojen içeren polimerlerde ve bazı poliamit sistemlerinde ve epoksi reçinelerinde uygulanmaktadır. Bu tür sistemler kullanılan diğeri alev geciktirici malzemeler ile (örneğin antimon trioksit, alüminyum hidroksit veya halojenli alev önleyicilerle) sinerji etkisi göstermektedir. 1980 yıllarında Rio Tinto'da yapılan çalışmalarda, çinko boratın halojenli polimerler için maliyetinin düşük ve duman bastırıcı özelliğinin bir hayli etkin olduğu görülmüştür. Daha yakın zamanda yapılan çalışmalarda ise, PVC polimerlerinde kullanılan antimon trioksit yerine kısmen çinko borat kullanıldığı testlerde, sıcaklık yayılım değeri (heat release rate) düştüğü ve aynı zamanda karbon monoksit oluşumunun da azaldığı tespit edilmiştir. Önem taşıyan bir başka çalışmanın neticesi ise, poliolefinlerin tel ve kablo yalıtımında uygulamalarıdır. Sözü geçen poliolefinler de alev geciktirici olarak dekabromodifenil oksit ve Sb_2O_3 kullanılmış ve elde edilen malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri olarak çekme mukavemeti (tensile strength) uzama ve modül değeri araştırılmıştır. Formüle alev geciktirici olarak çinko borat eklenen numunelerde, malzemenin yedi gün uzama değeri %10'dan %380'e çıktığı gözlemlenmiştir. Uzama değeri bu ölçüde değışmesi poliolefinlerin bu uygulamaları için büyük önem taşımaktadır. Farklı oranlarda boronik asit grubu taşıyan PS malzemeleri sentezlenmiş ve

IR, ¹³C-NMR, TGA ve LOI analizleri yapılmıştır. TGA (termogravimetrik analizi) ile kül oranı ve LOI (*LOI, limiting oxygen indices*, limit oksijen indisi) ile yanmazlık derecesi tespit edilmiştir. Bor bileşiklerinin alev geciktirici olarak kullanıldıkları bir başka alan ise selülozik izolasyon malzemelerine uygulanmalarıdır. Alev geciktirici içeren selülozik malzemeler yaygın bir şekilde inşaat ve yapı endüstrisinde kullanılmaktadır ve ilk olarak 1970 yıllarında ABD’de kullanılmaya başlamıştır. Bina duvarlarının arasına uygulanan bu alev geciktirici ürünlerin başlıca vazifesi termik yalıtım sağlamasıdır. Selülozik malzemeler düşük termik iletkenlikleri sayesinde bu amaçla kullanım için uygundur. Fakat karbon içerikli bu malzemelerin yanma riskleri de yüksektir. Bu nedenle alev geciktiricileri muayyen miktarda içermeleri gerekmektedir. Bunun dışında insektisit/biyosit özelliği göstermeleri istenilmektedir [13].

Alev geciktirici özelliğe sahip bor bileşiklerinden biri de floroboratlardır. Floroboratlar ateşe dayanıklılığı artırır ve duman oluşumunu azaltır. Sentetik elyaflarda, polimerlerde ve tekstil ürünlerinde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [61].

2.7. Yanma Önleyici Test Metotları

- Tutuşabilirlik (ya da UL94) testleri
- Alev yayılma testleri
- Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI)
- Isı salma testleri (koni kalorimetre)
- Duman testleri [48].

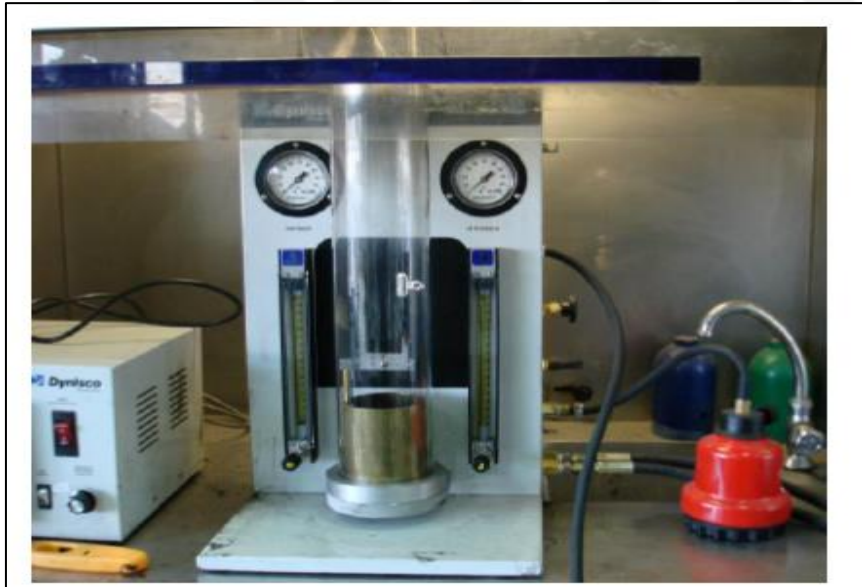
2.7.1. Limit oksijen indeksi (LOI) test metodu

Bu test ile malzemenin yanmayı sürdürebilmesi için gerekli olan minimum oksijen konsantrasyonu belirlenmekte ve bu elde edilen sonuç da test edilen malzemenin limit oksijen indeksi (LOI) değerini vermektedir. Bu yöntemde malzemeler standartlara göre şekillendirilir ve hassas bir şekilde ayarlanabilen oksijen konsantrasyonunda tutuşturulur. Yanma süreleri ve alevin ilerleme mesafeleri kaydedilir ve yanma süresi 180 saniyeden büyük ise veya alev ilerlemesi 50 mm’den uzun olan malzemelerin alevlendiği kabul edilir. Bu şekilde aynı malzemenin birçok numunesi üzerinde farklı oksijen konsantrasyonlarında

testlerden geçirilerek değerler kaydedilir ve istatistiksel bir yöntemle LOI değeri oldukça düşük bir standart sapmayla bulunur. Yüksek LOI değeri o malzemenin standart atmosfer ortamında yanma karakteristiğinin daha zor olduğunu göstermektedir. LOI değerleri 25'ten büyük olan materyaller genellikle havada kendiliğinden sönmekte; 25'ten küçük olanlar ise kolay bir şekilde yanmaktadırlar [48].

Çizelge 2.5. LOI'ye göre alev geciktirici sınıflandırması [62]

<%24	Yanabilen, alev alabilen
%24-28	Sınırlı alev geciktirici
%29-34	Alev geciktirici
>%34	Ekstra alev geciktirici



Resim 2.1. LOI test cihazı

ASTM D 2863 standart testi

Bu standartta aleve karşı elde edilen cevap incelenmekte olup ortama verilen azot- oksijen gazı karışımında tutuşma olayını meydana getiren minimum oksijen konsantrasyonu ölçülmekte ve değeri yüzde hacim olarak ifade edilmektedir. Test  aşamada oluşmaktadır:

1. Yüzeyin en ucundaki kısmının alevle tutuşturulması
2. Tutuşmanın yüzey üzerinde yayılması
3. Minimum LOI değerinin belirlenip değerlendirilmesi

Bu metot, kontrollü şartlarda ürün, materyal ya da parçaların ısı ve alev karşı cevaplarını ölçmek ve tanımlamak için kullanılır fakat alevle direkt olarak maruz kaldıkları andaki durumlarını kesin bir şekilde belirleyemez. Bu standartta göre azot-oksijen gaz karışımı içerisindeki yüzde hacim cinsinden belirlenmiş olan LOI tayinine, 23 ± 2 °C’de başlanılır. Tutuşma olayı dikey konumdaki numuneye alev kaynağı en üst kısmından aşağı doğru temas ettirilerek gerçekleştirilmektedir. Çok güçlü olmayan sabit miktarda bir alev, malzemeye uç kısmından sürekli olarak hareket ettirilerek 30 saniye uygulanır ve alev her 5 saniyede bir malzemeden uzaklaştırılarak kendiliğinden yanmanın devam edip etmediği gözlenir. Alev, dikey konumda olan malzemenin yüzey ve ya köşelerine sürekli temas halinde bırakılmamalıdır. ASTM D standart testinde, teste başlanmadan önce açık havada malzeme yakılarak davranışı incelenmektedir. Eğer malzeme hemen yanıyorsa ölçülen başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık olarak %18; hafif hafif içten yanmaya devam ediyorsa yaklaşık %21 ve havada yanmaya devam etmiyorsa yaklaşık %25 alınır [23].

2.8. Literatür Araştırması

Kasem ve Richard (1972) bor içeren bileşiklerin, farklı hidroksil içeriğindeki beş kumaşın alev geciktirici özelliği üzerindeki etkisini araştırmıştır. Çalışılan parametreler alev sonrası, ateşleme kolaylığı ve char uzunluğunu içermektedir. Bu çalışmada pamuk ve rayon için etkili alev geciktirici olarak lityum ve sodyum tetrafloroborat, borat dimerleri, boraks-borik asit karışımı ve potasyum metaborat-borik asit karışımı kullanılmıştır. Bor içeren bileşiklerin DTA, TGA ve DSC sonuçları da bulunmuştur. Sodyum tetrafloroborat, pamuk ve rayon üzerinde benzer bir alev geciktirici özelliğe sahip olsa da rayon üzerinde pamukta olduğu gibi aynı etkiyi yapması için daha fazla sodyum tetrafloroborata gerek duyulur; bu durum kullanılan diğer alev geciktiriciler için de geçerlidir [63].

Aydın (2015) yaptığı çalışmada mekanokimyasal ve yaş yöntemle çinko floroborat sentezlemiş ve çinko floroboratın alev geciktirici özelliğini incelemiştir. Mekanokimyasal yöntemle çinko floroborat sentezinde; çinko florür ve elementel bor, yaş yöntemle çinko floroborat sentezinde ise çinko oksit ve floroborik asit reaktant olarak kullanılmıştır.

Çalışılan optimum sentez parametrelerinde %98 saflıkta ürün elde etmiştir. Çinko floroborat katkılı kumaşın LOI değeri %55 in üzerinde bulunmuştur. Bu da çinko floroboratın etkin bir alev geciktirici özelliğe sahip olduğunu göstermektedir [48].

İpek (2018) yaptığı çalışmada mekanokimyasal yöntem ve yaş yöntemle bakır floroborat sentezlemiştir. Üretilen bakır floroborat %95,3 verimde ve %97 saflıkta elde edilmiştir. Yapılan çalışmanın son aşamasında, bakır floroborat katkılı kumaşlara LOI testi uygulanarak bakır floroboratın alev geciktirici özelliği incelenmiştir. Katkısız kumaşın LOI değeri 16, %60 bakır floroborat çözeltisi katkılı kumaşın LOI değeri ise %55 in üzerinde çıkmıştır. Bu da bakır floroboratın oldukça iyi bir alev geciktirici etkisi olduğunu bir göstergesidir [54].

Durgun (2010) yaptığı çalışmada yaş metot yöntemi ile başta Nobleit olmak üzere çeşitli hidratlı kalsiyum boratların sentezini gerçekleştirmiş ve alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. Nobleit ile kalsiyum borat içeren ve içermeyen malzemelerin LOI değerleri tespit edilmiş, bu değerler hem kendi arasında hem de çinko boratlar ile kıyaslanmıştır. Saf Nobleit ürünleri arasında en yüksek alev geciktirici etkiye sahip olan örneğin %40 LOI değerine, çeşitli kalsiyum borat ve safsızlık içeren diğer ürünlerin karışımının alev geciktiricilik etkisini arttırarak %55 LOI maksimum değerine ulaştığı gözlemlenmiştir [23].

Ayar (2007) yaptığı çalışmada yaş ve kuru yöntemleri kullanarak sulu çinko borat ile susuz çinko borat ürünlerini üretmiş ve yüksek sıcaklıkta pigment olarak kullanılabilirliklerini incelemiştir. Yaş metotta çinko oksit ve borik asit, kuru metotta ise elementel çinko ve bor oksit reaktif olarak kullanmıştır. Elde ettiği ürünlere alkid esaslı boyalar ilave etmiş ve bu ürünün 400°C' ye kadar yanmadığını tespit etmiştir [29].

Atalay (2012) yaptığı çalışmada 1-1 mol oranıyla reaktantlar hazırlamış ve sinterlenmiş olan numunenin FT-IR ve XRD grafiklerinde $Mg_2(B_2O_5)$ ve MgB_4O_7 piklerine rastlamış ve 900°C'de 1-1 mol oranıyla hazırlanmış numunenin ekonomikliği ve performansı açısından en uygun mol oranı olduğunu tespit etmiştir. Magnezyum borat katkılı boyaların alev geciktiricilik ve yüksek sıcaklığa dayanım özelliklerini incelemiş ve karakterizasyon işlemleri sonucu yüzeyi magnezyum borat katkılı silikon bağlayıcı ile hazırlanmış çinko levhaların üzerinde 800°C' de bozunmanın gerçekleşmediği tespit etmiştir. Ayrıca çalışmalar sonucunda bulunan %39'luk limit oksijen değeri ise üretilen magnezyum borat bileşiğinin alev geciktirici özelliği olduğunu göstergesidir [22].

Chłopek, Frommen, Léon, Zabara ve Fichtner (2007) yaptıkları çalışmada mekanokimyasal ve yaş yöntem ile magnezyum borhidrür sentezlemiş ve bu yöntemleri karşılaştırmışlardır. Doğrudan sentezde MgH_2 ile aminoboranlar tepkimeye sokulmuştur. Bu yöntem ile elde edilen magnezyum borhidrürün verimi yüksek ve saf formdadır. Ayrıca bu yöntem diğer floroboratlarda sentezi için de uygundur. Elementel analizler için ürünlerin karakterizasyonu (XRD), (FT-IR) ile yapılmıştır. Termal analizler ise (HP-DSC) ile yapılmıştır [64].

Balakrishna, Rajesh ve Ratnakaram (2013) modifiye edici oksitlerle birlikte lityum floroborat camda Nd^{3+} 'in yapısal ve optik özelliklerini incelemişlerdir. Değiştirici oksitler (MgO , CaO , CdO ve PbO) Nd^{3+} katkılı, lityum floroborat gözlük geleneksel eriyik söndürme tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm lityum floroborat camlarının yapısal ve optik özellikleri, XRD ve SEM analizi (yapısal), optik absorpsiyon, kızılötesi ısıtılma yakın ve ömür boyu bozulma ölçümleri (optik) ile karakterize edilmiştir. Geniş XRD spektrumlarının ve SEM görüntü analizinin pürüzsüz yüzeyi, bu camların şekilsiz bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır [65].

Chen ve Wan (1985) yaptığı çalışmada iyon değişim membranlarını kullanarak elektrokimyasal yöntemle kalay floroborat sentezlemişlerdir. Anot sınır akımı $6 A dm^{-2}$ ve akım verimi yaklaşık %95'tir. Galvanostatik yöntemle kalayın floroborik asit içinde anodik çözünme kinetiği çalışılmıştır. Değişen akım yoğunluğu $4,57 mA dm^{-2}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca polarografik yöntem de kalayın katodik reaksiyonunun difüzyon kontrol prosesi ile doğrulanmıştır [66].

Ishii, Kokaku, Nagai, Nishita ve Kakimoto (2006) epoksi kalıplar üzerinde kalsiyum boratın alev geciktirici özelliğini incelemiş ve az bir miktarda kalsiyum borat ilavesi ile epoksi kalıplamalarında alev geciktirici etkiye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Ancak kalsiyum boratın yanmayı durdurmada tamamen yeterli olması için fenolik reçine ilave edilmiştir. Elde edilen ürün çok iyi bir alev geciktirici özellik göstermiştir [67].

Liu, Ma ve Liu (2013) yaptıkları çalışmada iki farklı (nano pul ve elips) yapıda kalsiyum borat sentezlemiş ve bunların alev geciktirici özelliklerini incelemişlerdir. Karakterizasyon deneyleri için XRD, FT-IR, TG-DTA, SEM ve kimyasal analiz yöntemlerini kullanılmış ve uygun kalsiyum borat formunu belirlemişlerdir. Ayrıca alev geciktirici özelliğini belirlemek

için termal analiz yöntemi kullanılmıştır. Nanopul yapıdaki kalsiyum boratların daha iyi bir alev geciktirici olduğu gözlemlenmiştir [68].

Lemiye ve Doğan (2019) poliamid bileşikleri üzerinde çinko boratın termal ve alev geciktirici özelliklerini incelemiştir. (TGA), (LOI), (UL-94 HB), (UL-94V) ve (MLC) analizleri yapılmış ve LOI testi sonuçları %5'lik ZnB içeren bileşimde 26,07 çıkmıştır [69].

Mergen, İpek, Bölek ve Öksüz (2012) yaptıkları çalışmada nano boyutta çinko boratı yaş kimyasal yöntemle sentezlemiştir. Elde edilen ürünün karakterizasyonu XRD, FT-IR, TGA ve TEM ile yapılmıştır. %1 ile 5 arasında çinko borat ilave edilmiş PVC'lere LOI testi uygulanmıştır. Çinko borat miktarı arttıkça LOI değeri de artmıştır (%41, %47 ve %54) [70].

Schartel, Weiß, Mohr, Kleemeier, Hartwig ve Braun (2010) melamin boratın alev geciktiricilik özelliğini epoksi reçinelerde incelemiştir. Melamin boratın ilavesi ile, LOI değerinde artış olduğu gözlenmiş ve alev geciktiricilik özelliğini arttırdığı sonucuna varmışlardır [71].

Zhang, Zhang, Huang, Lai, Xing, Chen, Jin, Liu ve Sun (2015) amonyum borat, çinko borat ve borik asidin alev geciktirici özelliğini yünlü kumaşa incelemiştir. Yapılan analizler sonucu bu bileşiklerin yünlü kumaşların alev geciktiricilik ve termal dayanım özelliklerini arttığı sonucuna varmışlardır [72].

Gökdağ, Gürü ve Toğrul (2017) Boron oksidi, elementel bor üretmek için bir parti sistemi aracılığıyla karbon monoksit kullanılarak indirgemişlerdir. İndirgeme reaksiyonu için en uygun koşulları belirlemek için farklı sıcaklıklar ve farklı CO/B₂O₃ mol oranı parametreleri çalışılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı için en verimli parametreler için yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda 140-210°C ve çalışılan CO/B₂O₃ mol oranı parti sistemi için 3/1 ve 2/1 idi. Bor oksit indirgenmesi, basınç 10 bara ayarlanmış olarak karbon monoksit gazı ile gerçekleştirildi. Ürünün karakterizasyonu, XRD, FT-IR ve SEM kullanılarak optimum sıcaklık ve mol oranında (140°C ve 3/1) yapıldı. Hem XRD hem de FT-IR analizinde bor fazı görüldü. Ayrıca, element borun morfolojik yapısını gözlemlemek için SEM analizi yapılmıştır [73].

Xie (2013) yapılan çalışmada pamuk kumaşlara üç farklı oranda (%5, %7,5, %10), borik asit, boraks ve çinko borat ilave edilmiş ve bunların kumaş üzerine alev geciktirici özelliğini arttırıcı etkisinin olup olmadığını incelemiştir. Yapılan analizler sonucunda kullanılan bor bileşiklerinin kumaşın alev geciktirici özelliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. En etkili alev geciktirici özelliği ise boraks göstermiştir [74].

Gemci ve Gülşen (2010) bir poliester kumaş boyama prosesinde farklı miktarlarda borik asit ve boraks ilave edilmiş ve alev geciktirici etkisi araştırılmışlardır. Elde edilen kumaş en iyi alev geciktirici özelliği 30 g/L borik asit ilavesiyle göstermiştir [75].

Younis (2016), Buyukakıncı (2017) ve Akarslan (2015) poliester ve pamuk kumaşlara farklı konsantrasyonlarda borik asit ve sodyum borat çözeltileriyle hazırlamışlar ve alev geciktirici özelliğini incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda kumaşın alev geciktirici özelliğini arttırdığı gözlemlenmiştir [76, 77, 78].

Çavdar (2015) yün kumaşlar üzerine borik asit, çinko borat ve amonyum borat ilave etmiş ve alev geciktirici özelliğini incelemiştir. Elde edilen kumaşlardan mükemmel termal stabilizite elde edilmiş ve çok iyi bir alev geciktirici özellik göstermiştir. Ayrıca bu çalışmada boraksın plastik kompozitler için çok iyi bir alev geciktirici özellik gösterdiği gözlemlenmiştir [79].

Nikolova ve Georgiev (2009) tetrafloroborik asit ve çinko oksidi reaktant olarak kullanarak çinko(II) floroborat sentezlemiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra oluşturulan çözelti altı saat 328°K'de vakum altında filtre edilmiş ve soğutma, kurutma sonrasında renksiz kristal elde edilmiştir. Aynı zamanda sentezlenen maddenin TG-DTA ve DSC analizleri yapılmış ve maddenin termal özellikleri çalışılmıştır. Kinetik parametrelerin yanında dehidrasyon entalpisi belirlenmiştir [80].

Hongu (1970) yaptığı çalışmada pamuklu kumaşları, çeşitli asidik katalizörlerin mevcudiyetinde düşük sıcaklıklarda diglisidil eter, gliserin diglisidil eter, bütandiol diglisidil eter, vinilsikloheksen dioksit ile muamele etmiş ve reaksiyon değişkenlerinin etkilerini, reaksiyon derecesi ve kırıxıklık iyileşme açılarını detaylı olarak incelemiştir. Çeşitli epoksiler ile muamele, 4 dakika boyunca farklı miktarlarda magnezyum floroborat varlığında 40°C'de gerçekleştirildiğinde, kuru ve ıslak kırıxıklık geri dönüş açıları,

katalizörün konsantrasyonu ve reaksiyon derecesinin artmasıyla artmış ve maksimum seviyeye ulaştığı görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda yapılan işlemin, ıslak geri kazanımı kuru geri kazanımdan çok daha fazla etkili olmuştur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise işlem hem kuru hem de ıslak geri kazanımları iyileştirmiştir. İşlem görmüş kumaşlar üzerinde çözünürlük ve boyanabilirlik testleri, işlem sırasında etkili çapraz bağların oluşumunu göstermiştir [81].

Changmin, Dianlai, Yingying, Zhiqiang ve Hai (2007) yaptığı çalışmada, Sm^{3+} katkılı floroborat seramikleri ($\text{BaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$) aydınlatma ve teşhirde potansiyel malzeme olarak üretmişlerdir. Yoğunluk, yüzey modalitesi, mikro yapı ve floresan ölçülmüş ve karakterize edilmiştir. Seramikler gözeneksiz şekilde yoğunlaştırılmış ve şekilsiz olduğu kanıtlanmıştır. Mavi ve UV ışık uyarımları altında Sm^{3+} ile katkılı opak floroborat seramikler, uyarım radyasyonunun çoğunu emmiş ve yoğun kırmızımsı turuncu ışık yaydığı saptanmıştır. Uyarma ve emisyon spektrumları, ticari UV ve mavi lazer diyotların mavi ve mavimsi-yeşil LED'lerin ve Ar^+ optik lazerin floroboratlar seramikler için güçlü pompalama kaynakları olduğu görülmektedir. Çeşitli görünür emisyonlara sahip nadir toprak katkılı seramiklerin yeni ışık kaynaklarında floresan ekran cihazlarında ve UV sensörleri geliştirmek için kullanışlı olduğu gözlemlenmiştir [82].

Dotsenko, EfryushinaI, Berezovskaya ve Voloshinovskii (2001) 3,5-222 eV bölgesinde uyarma üzerine magnezyum floroborattaki ($\text{Mg}_3\text{BO}_3\text{F}_3$) Ce^{3+} iyonlarının lüminesans özelliklerini rapor etmiş ve tartışılmışlardır. $\text{Mg}_3(1-x)\text{Ce}_x\text{BO}_3\text{F}_3$ ($x \leq 0,001$) katı çözeltilerinde iki ana Ce^{3+} merkezi gözlenir. Bir merkezin, dopant 21 iyonunun, Mg^{2+} yerine yerel bir şarj telafisi olmadan doğrudan ikame edilmesiyle üretildiği bulundu. UV uyarma üzerine, bu merkez 320 ve 341 nm'de maxima ile bir emisyon verir. Diğer merkez bir Ce^{3+} iyonu ve bir nokta kusurunun bir ortaklığına bağlanır. $\text{Mg}_3\text{BO}_3\text{F}_3: \text{Ce}^{3+}$ için VUV uyarma spektrumlarının, $\text{Mg}_3\text{BO}_3\text{F}_3$ 'ün elektronik yapısının özellikleri ve enerji kaybı mekanizmaları gibi çeşitli faktörler dikkate alınarak makul bir şekilde açıklanabileceğini göstermişlerdir [83].

Çakanyıldırım ve Gürü (2015) yaptığı çalışmada trimetil borat sentezlemiş ve kinetik çalışmasını yaparak su çekici özelliği olan kimyasal malzemelerin sürece etkisini belirlemiştir. Bu amaçla üretim için borik asit ile metil alkol tepkimeye sokulmuş ve reaktör sıcaklığı 65°C ve dönme hızı 150 rpm olarak çalıştırılmıştır. Yapılan kinetik çalışmaların

sonucunda tepkime birinci dereceden ve hız sabiti ise $0,0613 \text{ dakika}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen hız denklemi $r=0,0613 B(\text{OCH}_3)_3$ şeklinde ifade edilmiştir. Tepkime sonucunda trimetil borat ve metanol azeotrop olarak toplanmış ve azeotropun iki tabakaya ayrılması için LiCl kullanılmıştır. Üst tabakanın zenginleştirilmesi trimetil borat bileşimi GC-MS ile yapılmıştır. Titrimetrik metot ile trimetil boratın saflığı analiz edilmiştir [84].





3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.1. Deneysel Çalışmalar

Kalsiyum floroborat ve magnezyum floroborat sentezi yaş yönteme göre gerçekleştirilmiştir.

Kalsiyum oksit ve floroborik asit farklı parametreler denenerek reaksiyona sokulmuştur.



Magnezyum karbonat ve floroborik asit kullanılarak, Eş. 3.2 'de verilen reaksiyona göre gerçekleştirilmiştir.



Yapılan deneysel çalışmalarda Çizelge 3.1'deki özelliklere sahip kimyasal malzemeler kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Reaktif malzemeler ve özellikleri

Reaktifler	Temin Edilen Firma	Saflık (%)
CaO	Sigma-Aldrich	99,99
MgCO ₃	Sigma-Aldrich	99,99
NaBF ₄	ABCR	98
HBF ₄	ACROS Organics	50

3.1.1. Yaş yöntemle kalsiyum ve magnezyum floroborat sentezi

Yapılan çalışmada yaş yöntemle reaktant olarak kalsiyum oksit ve floroborik asit kullanılarak kalsiyum floroborat, magnezyum karbonat ve floroborik asit kullanılarak magnezyum floroborat elde edilmesi amaçlanmıştır. Floroborik asidin cam yüzeylerde aşındırıcı özelliğinden dolayı deneyler teflon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Teflon reaktöre belirli bir miktar floroborik asit konulup manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerine

yerleştirilmiştir. Daha sonra manyetik ısıtıcının sıcaklığı ve karıştırıcının hızı ayarlanmıştır. İstenilen sıcaklığa gelindikten sonra ortama kalsiyum floroborat sentezi için kalsiyum oksit, magnezyum floroborat sentezi için magnezyum karbonat eklenerek reaksiyon süresi başlatılmıştır. 120 dakika sonunda sistem kapatılmış ve soğumaya bırakılmıştır. Deneyler, farklı stokiyometrik oranlar, farklı sıcaklıklar ve farklı sürelerde yapılarak, karakterizasyon çalışmaları için optimum mol oranı, optimum sıcaklık ve optimum süre belirlenmiştir. Daha sonra optimum koşullarda üretilen kalsiyum ve magnezyum floroborat çözeltisi emdirilmiş kumaşların LOI değeri belirlenmiştir.

Yaş yöntemle kalsiyum ve magnezyum floroborat sentezinde stokiyometrik oran belirlenmesi

Eşitliklerde verilen reaksiyonlara göre CaO/HBF_4 mol oranı ve $\text{MgCO}_3/\text{HBF}_4$ 1:2; 1:3; 1:4 ve 1:5 olacak şekilde kalsiyum oksit ile floroborik asit ve magnezyum karbonat ile floroborik asit 50°C 'de sabit şartlarda reaksiyona sokulmuş olup reaksiyon gerçekleştirilmiştir. 120 dakika boyunca gerçekleşen reaksiyonlarda elde edilen maddeler süzülüp kurutulmuştur. Üretilen kalsiyum ve magnezyum floroboratın karakterizasyon çalışmaları BF_4^- iyon seçici elektrot ve FT-IR cihazı ile yapılmıştır.

Yaş yöntemle kalsiyum ve magnezyum floroborat üretiminde sıcaklık optimizasyonunun yapılması

Optimum mol oranı belirlendikten sonra farklı sıcaklıklarda kalsiyum floroborat için (30°C , 50°C , 70°C , 90°C , 100°C) ve magnezyum floroborat için (30°C , 40°C , 50°C , 60°C , 70°C) deneylere devam edilmiştir.

Yaş yöntemle kalsiyum ve magnezyum floroborat üretiminde süre optimizasyonunun yapılması

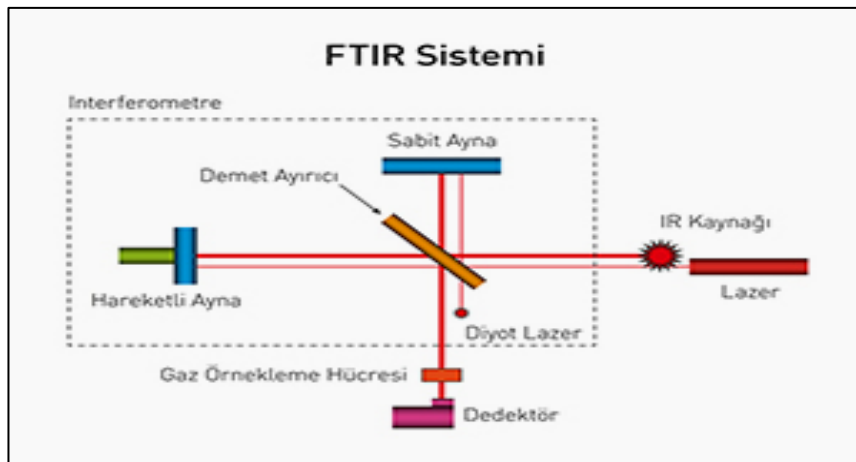
Kalsiyum oksit ile floroborik asit ve magnezyum karbonat ile floroborik asit reaktantları reaksiyona sokulduktan sonra 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120. dakikalarda floroborat iyon seçici elektrodu yardımıyla çözeltilerden alınan numunelerin konsantrasyonu iyon metrede okunmuş ve konsantrasyonun sabitlendiği sürede reaksiyonun tamamlandığı belirlenmiştir.

3.2. Karakteristik Analiz Yöntemleri

3.2.1. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrum

IR spektroskopisi, ışık ışınlarıyla analiz edilen kimyasal moleküller arasındaki etkileşim esas alınarak geliştirilen spektroskopik bir yöntemdir. IR spektroskopisi elektromanyetik spektrumun belirli bir bölgesinde meydana gelen ışıınımdan yararlanılarak yapılmaktadır. Elektromanyetik spektrumun infrared alanı 0.78μ (780 nm) ile 1.000μ (1 mm) arası olup $0,78-2,5\mu$ arasındaki bölge yakın IR, $2,5-15$ (dalga sayısı cinsinden ifade edilecek olursa; $4.000-667\text{ cm}^{-1}$) arasındaki bölge organik kimyada yararlanılmakta olan IR bölgesi ve $15-1.000\mu$ (1 mm) arasında kalan bölge ise, uzak IR olarak bilinmektedir [85].

FT-IR hem mikrobiyal hücrelerin tanımlanmasında hem de makromoleküllerin yapısal analizlerinde kullanılmaktadır [86]. Geniş spektrum elde edilebildiği için uygulama alanları (tarım, tıp, gıda, biyomedikal uygulamalar, kimya) da çok geniştir [87]. Örneğe zarar vermez ve sonuç hızlı olarak elde edilebilmektedir [88]. FT-IR spektroskopisi doğrudan ve geri dönüşlü bir yöntemdir. Az miktarda bir örnek ile kısa sürede sonuç elde edilebilmektedir [89]. FT-IR spektroskopisindeki en önemli dezavantaj ise FT-IR spektrumunda kızılötesi dalga boyunda suyun kuvvetli bir sinyal vererek baskın olması ve öncelikli olarak protein bantları olmak üzere biyolojik sistemlerdeki bazı bantları maskeleyesidir. Su ile oluşmakta olan bu etkileşimi ve kısıtlamayı önleyebilmek için örnek hazırlamada su yerine döteryum oksit kullanılabilmekte ya da örnekler kuru halde incelenebilmektedir.



Şekil 3.1. FT-IR spektrometrenin şematik gösterimi [90]

Şekil 3.1.' den görüldüğü üzere FT-IR spektrometre dedektör, demet ayırıcı ve infrared ışık kaynağından oluşmaktadır. IR kaynağından çıkan ışın, demet ayırıcı ile hareketli ve sabit aynalardan oluşan interferometreden geçerek ikiye ayrılmaktadır. Hareketli ve sabit aynalar yardımı ile ışın tekrar ışın bölücüye gelip numuneden geçer ve bu ışının bir kısmı numune tarafından absorplanır. Numuneden çıktıktan sonra ışın dedektöre ulaşır ve numunenin absorpladığı kısmın belirlenmesi için referans bir lazer ışını ile karşılaştırılır. Sonuç elde edilen interferograma bir bilgisayar aracılığı ile Fourier transform dönüşümü uygulanmakta ve numunenin FT-IR spektrumu elde edilmektedir [91].

Deneyler sonucunda elde edilen FT-IR analizleri Jasco FT-IR-480⁺ cihazıyla yapılmıştır. FT-IR analizi için sentezlenen katı numuneler uygun oranlarda toz haldeki KBr ile karıştırılarak pelletler hazırlanmıştır. Pelletler hazırlanırken preste 7 tona kadar çıkılmış, mevcut kalıbı ile 16 mm çaplı silindirik pelletler hazırlanmıştır.



Resim 3.1. Pellet hazırlarken kullanılan ekipmanlar (presleme cihazı, pres kalıbı)

Ölçümler $4.000-400 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ve 16 cm^{-1} çözünürlüğünde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FT-IR grafiklerinden numunelerin bağ yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan FT-IR cihazı Resim 3.2.'de gösterilmiştir.



Resim 3.2. FT-IR spektrometre

3.2.2. Floroborat (BF₄⁻) iyon seçici elektrot

Spesifik iyon seçici elektrot (SIE) olarak da bilinen bir iyon seçici elektrot, bir çözeltide çözünmüş spesifik bir iyonun aktivitesini elektrik potansiyeline dönüştüren bir dönüştürücü (veya sensör) dür. Gerilim, teorik olarak Nernst denkleminde göre iyonik aktivitenin logaritmasına bağlıdır. İyon seçici elektrotlar, analitik kimyada ve biyokimyasal ve biyofiziksel araştırmalarda kullanılır ve bu alanda sulu bir solüsyonda iyonik konsantrasyon ölçümleri gereklidir. Cam, katı hal, sıvı bazlı ve bileşik elektrot olmak üzere dört temel iyon seçici membran kullanılmaktadır. BF₄⁻ iyon seçici elektrotlar sıvı membran elektrotlar grubuna girer. Sıvı membran elektrotların BF₄⁻ için konsantrasyon aralığı 1 ile 7x10⁻⁶ M'dır. İyon seçici elektrotlar atık ve doğal sulardaki CN, F, Cl, NO₃ gibi bileşikler tayin etmede; tıp alanında, dişteki F miktarının belirlenmesinde; eczacılıkta, farmakolojik preparatların tayininde ve şampuanların pH tayininde kullanılmaktadır [54].

Sıvı membran elektrotlar

Sıvı membran elektrotlar, bazı iyonları seçici olarak bağlayabilmekte ve elektrikçe yüklü ya da yüksüz olan ligand gruplarını içermektedirler. Nötral taşıyıcı ya da iyon değiştirici olan bileşiğin suda çözünmeyen bir organik çözücü içerisinde çözülmesi ve gözenek çapı 100 nanometre civarında olan inert bir filtreye bu çözeltinin emdirilmesi ile hazırlanmaktadır olup sonra bu filtre elektrotun gövdesine tutturulmaktadır. Bu membran tipleri ile hazırlanmış elektrotlar tek yüklü katyon ve anyonların ölçülmesi için önemli olmasının

yanında bazı çok yüklü katyon ve anyonların aktivitelerinin doğrudan ölçülmesinde de çok büyük bir öneme sahiptir. Standart çözelti ile deney çözeltisinin arasına membran yerleştirilir ve membranın ara yüzeyinde organik fazdaki tuzun iyonik ucunda bulunan iyon ile sulu fazda olan serbest iyon arasında iyon değişimi gerçekleşmektedir. Elektrot analit çözeltisi içerisine sıvı membran daldırıldığında sıvı iyon değiştiriciyle çözelti arasında iyon değişimi gözlenmektedir. Bu değişim membranın her iki yüzeyinde de meydana geldiği için tüm membran yüzeyi ilgili iyonla kaplanmış olur [48].

İyon değiştiricilere sahip sıvı membran elektrotları, örneğin Ca_2^+ , K^+ , BF_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , SCN^- , I^- , Br^- , Cl^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- ve NO_3^- saptanması için kullanılmaktadır [92].

İyon seçici elektrotların avantajları ve dezavantajları

Diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında iyon seçici elektrotlar ile yapılan ölçümlerin birçok avantajı bulunmaktadır. Elektrotlar iyon aktivitelerine duyarlı olmalarının yanında standart ekleme, titrasyon gibi metotlar ile toplam konsantrasyon ya da serbest iyonların tayinlerinde de kullanılabilir. Elektrotlar ile yapılan birçok durumda ölçümler hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Yapılan ölçümlerde cevap zamanları on milisaniyeyle iki dakika arasında değişmektedir. Elektrotların kullanım şekli kolaydır ve elektrotlar ölçüm esnasında numunelere zarar vermezler. Numuneyi ihmal edilebilecek bir ölçüde kirletmektedirler. Bunun sayesinde tek bir küçük örnek ile pek çok kez tayin yapılması gerekli olan biyolojik uygulamalarda kullanılabilirler. Bulanık ve koyu renkli çözeltiler, spektrofotometrik ölçümler için uygun olmamalarına rağmen elektrotlarda ölçüm için uygundur. Bu nedenden dolayı numuneye pek çok kez ön işlem yapmak gerekmez. Bu sayede süzme ve distilasyon gibi işlemlere gerek kalmamaktadır. Elektrotların dizaynları kolay olduğu için, otomatik yapılan analitik ölçümlerde çoğunlukla tercih edilmektedir ve pek çok analitik metoda göre daha ucuzdur. Ancak elektrotlar herhalükarda yüksek oranda doğrulukta olmayabilmektedirler. Her bir elektrot, sabit Nernst eğimi göstermektedir. Ancak bu değerin sıcaklıkla bağlantılı olmasından dolayı laboratuvar koşullarında Nernst eğiminin günlük olarak iki milivolt kadar değişime uğradığı görülmektedir. Açık olanların değişimleri daha fazla ve düzensiz olarak gerçekleşmektedir. Bu yüzden, elektrodun, periyodik şartlandırılması gerekir. Numunenin ve standartların aynı sıcaklık altında muhafaza edildikleri bir laboratuvar ortamında aynı numune için optimum şartlar altındaki ölçümlerde 0,2 milivoltluk bir hata ile ölçümler tekrarlanabilmektedir. Çevre şartlarında bu hata genel

olarak 4 milivolta kadar çıkabilmektedir. Dikkat edilmesi gereken diğer bir husus ise numuneler ile standartların hazırlanmasıdır. Çözeltilerin dikkatli şekilde hazırlanması, anlamlı sonuçlar elde etmek için oldukça önemlidir. Elektrotlar serbest iyon aktifliğine bağlı olarak cevap vereceği için ortamda ligand olmamalı ya da olduğu durumlarda ise maskelenmelidir [93].

Floroborat seçici elektrot ile doğrudan potansiyometri, tetrafloroborata dönüştürüldükten sonra bor tayinine değişmez bir şekilde uygulanır. Elektrot cevabının limiti, saf elektrot floroborat seçimlerinde elektrodun içsel performansından ziyade, numunenin kimyasal işlemiyle belirlenir [94].

Bu ticari elektrotların tümü yukarıda tarif edildiği gibi Ag / AgCl içlerine dayanan polimer membran elektrotlarıydı ve analiz edilecek yüzey aktif cisminin çözeltisinde şartlandırıldıktan sonra titrasyon bitiş noktası tespiti için kullanıldı. Üreticilerin bunları test etmemesi veya bunları garanti etmesi yüzey aktif madde tespiti, kullanımları artık özel yüzey aktif maddeler için özel elektrotların pazarlanmasıyla nadir görülüyor [95].

Kaplama endüstrisinde, elektro kaplama banyolarında siyanür yerine tetrafloroborat kullanılmıştır. Bu tetrafloroborat banyoları, siyanür banyolarına kıyasla pek çok avantaja sahiptir. Ancak, ciddi atık imha problemleri ve tehlikeli, yüksek derecede toksik siyanür kullanımı yoktur. Araştırmalar, tetrafloroboratların, Bellack florür damıtılmasında florür iyonlarına parçalandığını göstermiştir. Düşük konsantrasyonlarda tetrafloroborat iyonlarını belirleyebilen bir iyon seçici elektrot tekniği, daha az preparasyon gerektirir, damıtma basamağını ortadan kaldırır ve su kirliliği kontrol alanında kullanım bulabilir. Tetrafloroborat elektrot yeteneği ayrıca daha az numune hacmi ve daha az kimyasal reaktif gerektiren zaman kazandıracaktır.

Tetrafloroborat elektrot, yanıt süresi tekrar üretilebilirliği ve Nernst benzeri davranışlar için değerlendirilmiştir. Elektrodun, bir kaydedici eğrisi ile gösterildiği gibi nispeten sabit bir potansiyele ulaşması için gereken süre, floroborat konsantrasyonlarındaki on yıllık değişiklikler için yaklaşık 6 saniye olarak bulunmuştur. Tetrafloroboratın konsantrasyonu azaldıkça, standart sapma bir kalibrasyon eğrisi açısından daha yüksek hale gelmiştir. Tetrafloroborat için Nernste benzer davranış, yaklaşık 0.6 ppm tetrafloroborata kadar 56 milivolta eğim vermiştir.

En büyük parazitlerin perklorat nitrat ve iyodür sülfat olduğu görülmüştür. Sülfat ayrıca müdahale edilmiştir. 10 ppm'den fazla sülfat içeren numuneler için 1 ppm tetrafloroboratta daha düşük örnekler elde edilmiştir. 100 ppm tetrafloroborat için pH 6'nın üzerindeyse numuneyi etkileyebilir. Ancak, nitrat tetrafloroborat elektrodunun girişimi nedeniyle nehir suyunda faydalı olmayabilir.

Tetrafloroborattan %90 geri kazanımı florür elektrot yöntemiyle geri kazanılırken 98, SPADNS kolorimetrik yöntemle geri kazanılmıştır. Florür elektrot yöntemi ve tetrafloroborat elektrot, tetrafloroborattan gelen florür miktarını belirlemek için saf sodyum tetrafloroborat içinde damıtmadan önce kullanılabilir. Flor miktarı damıtmadan önce elektrot ile ölçülen sürüş, elde edilen toplam florürden çıkarılmıştır. Damıtmadan önce kolorimetrik yöntemin, damıtmadan önce kolorimetrik yöntemin kullanılması, hidroliz hızı nedeniyle pratik değildi. Bakır ve kurşun floroborat, tüm yöntemlerle olumlu bir şekilde karşılaştırıldı. Kurşun karışımı, floroborat elektrodundan elde edilen sonuçlar kalay floroborat için düşük çıkmış ve bu, bazı güçlü kompleksleşmeler olması durumunda beklenecektir. Ancak, tetrafloroborat elektrotunun, doğrudan etkileşimli veya kompleks floroborat iyonları varlığında kullanılması mümkün olmamaktadır.

Hidroliz hızını ölçmek için florür ve floroborat elektrotların kullanılması uygun bir tampon çözelti ile mümkün olabilir. Hidroliz ve ölçüm cihazlarını engellemeyen bir tampon çözelti bulunmalıdır.

Elektrokaplama banyolarında tetrafloroboratu belirlemek için tetrafloroborat elektrotu kullanılabilir. Ancak, karşılaştırma amacıyla ilk önce kolorimetrik bir analiz yapılması tavsiye edilir. Kolorimetrik analizin, toplam florür içeriği için kullanılması, analizden önce florür içeriğinin, tetrafloroborat miktarının hesaplanmasından önce çıkarılması gerekir [96].

BF_4^- iyon seçici elektrot, tetrafloroborata duyarlıdır. Düşük seviyelerde BF_4^- iyonu, BF_4^- iyon seçici elektrot kullanarak belirlenebilir [97].

İyon seçici elektrotların kullanım alanları

Anyonlar ve katyonlara karşı duyarlı olan iyon seçici elektrotlar pek çok alanda kullanılmaktadır. Ancak bu uygulamaların çoğunluğu analitik kimya dalında

gerçekleşmiştir. Bu alanda, iyon seçici elektrotlar; daha çok klinik analizler, çevre, farmakoloji ve ziraatte kullanılmaktadır. İyon seçici elektrotların bazı kullanım alanları aşağıda belirtilmiştir.

Sularda; içme ve genel yüzey suları ile endüstride kullanılmakta olan suları kontrol etmek için kullanılırlar.

Tarımda; saman, toprak ve diğer bitkilerin analizleri yapıp besleyici değerleri ölçülerek bunların gübre ihtiyaçları belirlenmektedir.

Tıpta; diş minesinde bulunan florun; idrar, serum ve kanda, potasyum, kalsiyum, klor, sodyum, flor ve enzimler ve terde klor tayinininde; biyomedikal araştırmalar ve klinik patolojide kullanılabilmektedir.

Kimya endüstrisinde; temel kimyasal bileşiklerin tayini ve kontrolü ile endüstri laboratuvarlarında kullanılmaktadırlar.

Gıda endüstrisinde; yiyeceklerdeki nitratın fazlası zehirlenmelere neden olmaktadır. Bu alanda iyon seçici elektrotlar nitrat tayini yapmak için kullanılabilmektedir. Ayrıca besin maddelerinin içindeki flor, potasyum, kalsiyum, klor analizleri elektrotlar ile kolay bir şekilde yapılabilmektedir.

Metalurjide; iyon seçici elektrotlar ile kontrol amaçlı klor, bakır, gümüş, siyanür ve flor tayinleri yapılmaktadır.

İlaç ve kozmetik endüstrisinde; şampuanlarda pH'larının tayini, kozmetik ürünlerinin araştırma ve geliştirilmesi ile bazı iyonların tayininde kullanılır. Daha pek çok alanda kullanılan iyon seçici elektrotlar, kimyada, organik bileşikler içerisindeki elementler, organik fonksiyonel gruplar, doğal ürünler, biyokimyasal maddelerin tayini ve eczacılıkta ise farmakolojik preparat tayininde kullanılır [98].

Deneyler sonucunda floroborat konsantrasyonunu belirlemek amacıyla Mettler Toledo S220 iyon metre ve DX287 BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılmıştır. İyon metrede okunan değer BF_4^- konsantrasyonudur. Elde edilen veriler ile karakterizasyon çalışması yapılmıştır.

Mettler toledo S220 iyon metre, iyon seçici elektrot ve referans elektrotun olduğu deneysel düzenek Resim 3.4.'te görüldüğü gibidir.



Resim 3.3. İyon metre, BF_4^- iyon seçici elektrot ve referans elektrot

3.3. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

Birinci dereceden reaksiyonlar

Bu reaksiyonlar bir reaktant konsantrasyonuna doğrudan orantılı olan bir hızda ilerler. Reaksiyonun hızı reaktantın konsantrasyonuna bağlıdır ve zamanla reaktantın konsantrasyonundaki değişimlerin aritmetik grafiği lineer şekilde olmamaktadır. Bunun dönüşümü birinci derece bir kinetiğe yapılacak olursa, C konsantrasyonunun zamanla değişimi;

$$-\frac{dc}{dt} = KC \quad \text{şeklinde ifade edilir.} \quad (3.3)$$

Bu ifade integrali alındığında $t = 0$ iken $C = C_0$ olduğundan

$\ln[C/C_0] = Kt$ olarak elde edilmekte olup bu ifade lineer hale getirilirse,

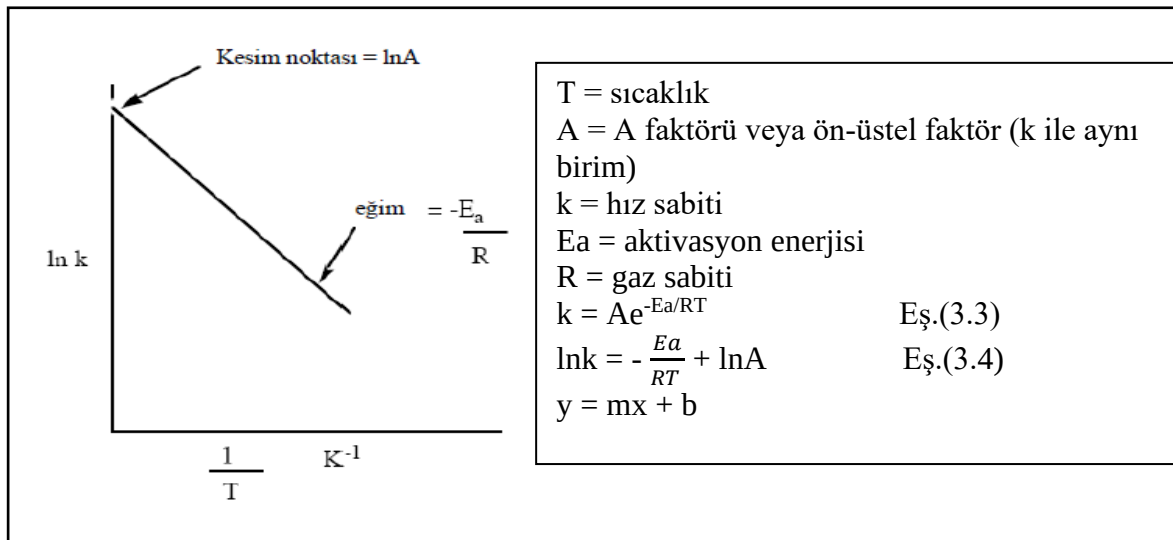
$\ln[C] = \ln[C_0] - Kt$ elde edilmektedir. Kesikli bir reaktörden elde edilen veriler ve $\ln[C]$ ile t arasında olan grafiğin eğiminden K reaksiyon hız sabiti elde edilmektedir.

Aktivasyon enerjisi

Aktivasyon enerjisi (E_a), bir reaksiyonun gerçekleşmesi için reaktant moleküllerinin sahip olmaları gereken minimum enerjiye denir. Gazların kinetik teorisinden bilindiği üzere $e^{-E_a/RT}$ faktörü, reaksiyon gerçekleşmesi için gerekli minimum enerjiye (E_a) sahip moleküllerin çarpışma fraksiyonunu verir. Aktivasyon enerjisini belirlemek için diğer parametreler sabit tutularak birkaç tane farklı sıcaklıkta deney yapılır. Arrhenius hız sabiti (k) sıcaklığa karşı grafiğe geçirilir. $\ln k$ ya karşı sıcaklığın tersi ($1/T$) grafiğe alındığında doğrusal bir çizgi elde edilir.

Reaksiyon hızına sıcaklığın etkisi Eş. 3.3. ile verilmiştir. Arrhenius'un elde ettiği deneysel sonuçlara göre, reaksiyon hız sabitinin mutlak sıcaklık ile üssel olarak değiştiği belirlenmiştir.

Eşitlik 3.4. Arrhenius eşitliğine göre $\ln k$ $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi $-E_a/R$ ve kesişimi $\ln A$ olan bir doğru elde edilmektedir (Şekil 3.2.). Bu doğrunun eğiminden ise aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir. Arrhenius eşitliği kullanılarak yüksek sıcaklıkta yapılan deneylerin verileri kullanılarak daha düşük sıcaklık için reaksiyon hız sabitini ve kimyasal olarak raf ömrünü hesaplamak mümkün olabilmektedir.



Şekil 3.2. $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği



4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Yaş Yöntemle Kalsiyum Floroborat Sentezi

4.1.1. BF₄⁻ iyon seçici elektrot sonuçlarının incelenmesi

Yaş metotta, kalsiyum oksit (%99 saflıkta Sigma-Aldrich) ve floroborik asit (%50 saflıkta ACROS Organics) reaksiyona sokulmuş, ürün FT-IR ve BF₄⁻ iyon seçici elektrot yardımı ile analiz edilmiş ve en yüksek kalsiyum floroborat miktarının elde edildiği parametreler belirlenmiştir. Kalsiyum oksit (CaO) ve floroborik asitin (HBF₄) reaktant olarak kullanıldığı reaksiyon Eşitlik 3.1.'de verilmiştir. Yapılan deneylerde reaksiyonun ilerleyişini saptamak için BF₄⁻ iyon derişimi ölçümü yapılmış ve optimum reaksiyon süresi belirlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen ürün süzölmüş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Eş. 3.1.'de verilen reaksiyon denklemine göre oluşabilecek maksimum kalsiyum floroborat miktarı hesaplanmıştır, üretilen madde miktarı ile karşılaştırılarak verime geçilmiştir. Yapılan deneyler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kalsiyum floroborat sentezinde kullanılan reaksiyon şartları

Deney Grubu	nCaO/nHBF ₄	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre(dakika)
1	1:2	50	400	120
2	1:3	50	400	120
3	1:4	30, 50, 70, 90, 100	400	120
4	1:5	50	400	120

$$\% \text{verim} = \frac{\text{Üretilen kalsiyum floroborat miktarı, g}}{\text{Maksimum üretilebilecek kalsiyum floroborat miktarı, g}}$$

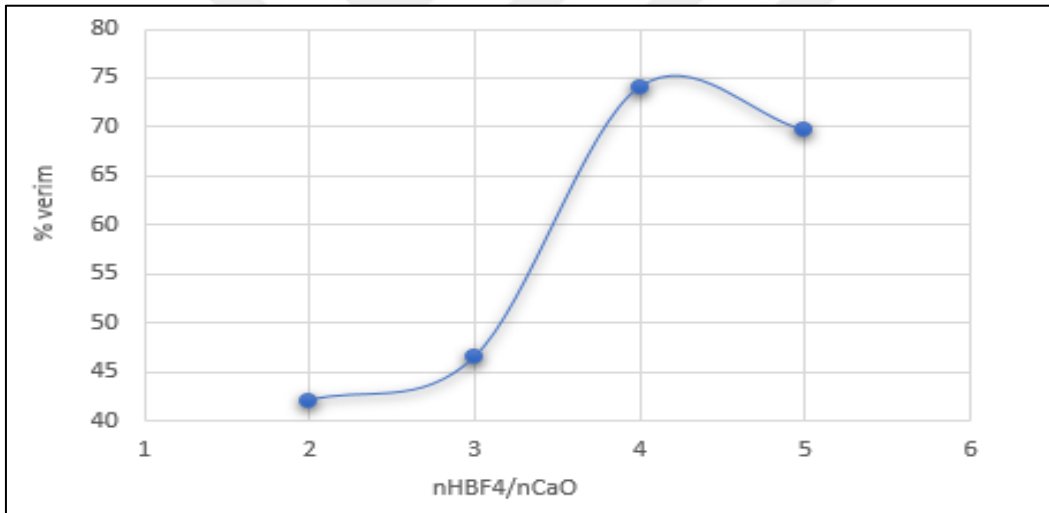
BF₄⁻ iyon seçici elektrotun kalibrasyonu;

Floroborat iyon seçici elektrodun kalibrasyonu için Sigma Aldrich marka NaBF₄ kullanılmıştır. 1.000 ppm stok çözelti hazırlanmıştır ve stok çözeltiden 10 ppm, 100 ppm, 1.000 ppm'lik belirli miktar çözeltiler hazırlanmış ve floroborat elektrodunun

kalibrasyonu yapılmıştır. Stok çözelti hazırlamak için yapılan hesaplamalar Ek-1’de verilmiştir.

Mol oranının etkisi

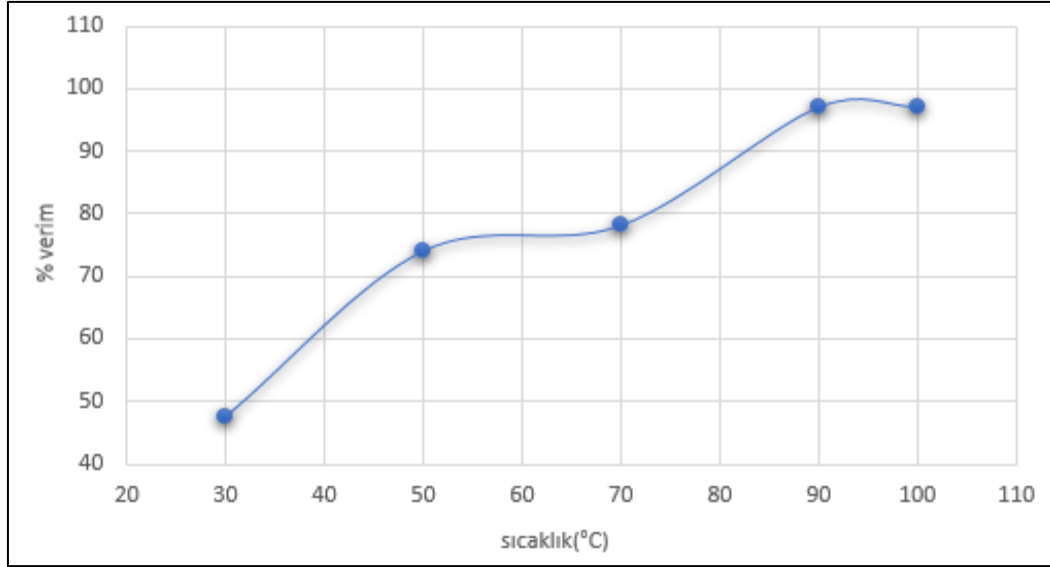
Optimum koşullar belirlenirken; reaktant mol oranı, sıcaklık ve süre parametreleri çalışılmıştır. Reaktant mol oranının ($n\text{HBF}_4/n\text{CaO}$) 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 olduğu durumlar çalışılarak optimum mol oranı belirlenmeye çalışılmıştır. Sıcaklık 50°C ve karıştırma hızı 400 rpm olarak sabit tutulmuştur. Bu koşullarda elde edilen madde süzölmüş oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Reaktant mol oranının verim üzerine etkisi Şekil 3.2’de verilmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere en yüksek verim 4:1 reaktant mol oranında elde edilmiş ve %74 verimle kalsiyum floroborat sentezlenmiştir.



Şekil 4.1. Reaktant mol oranının ($n\text{HBF}_4/n\text{CaO}$) verim üzerine etkisi (50°C sabit şartlarda)

Sıcaklık etkisi

Optimum sıcaklık belirlenirken, sabit reaktant mol oranında farklı sıcaklıklarda (30°C , 50°C , 70°C , 90°C , 100°C) ve 400 rpm sabit karıştırma hızında deneylere devam edilmiştir. Her bir reaksiyon sonucunda oluşan madde miktarından verime geçilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen verim değerleri Şekil 4.2.’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Verimin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.2.'de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça verim artmıştır. 90°C ve 100°C de elde edilen madde miktarları yaklaşık aynı miktardadır. 4:1 reaktant mol oranı ve 90°C'de %97 verimle kalsiyum floroborat üretilmiştir. Sentezlenen kalsiyum floroboratın görseli Resim 4.1.' de verilmiştir.

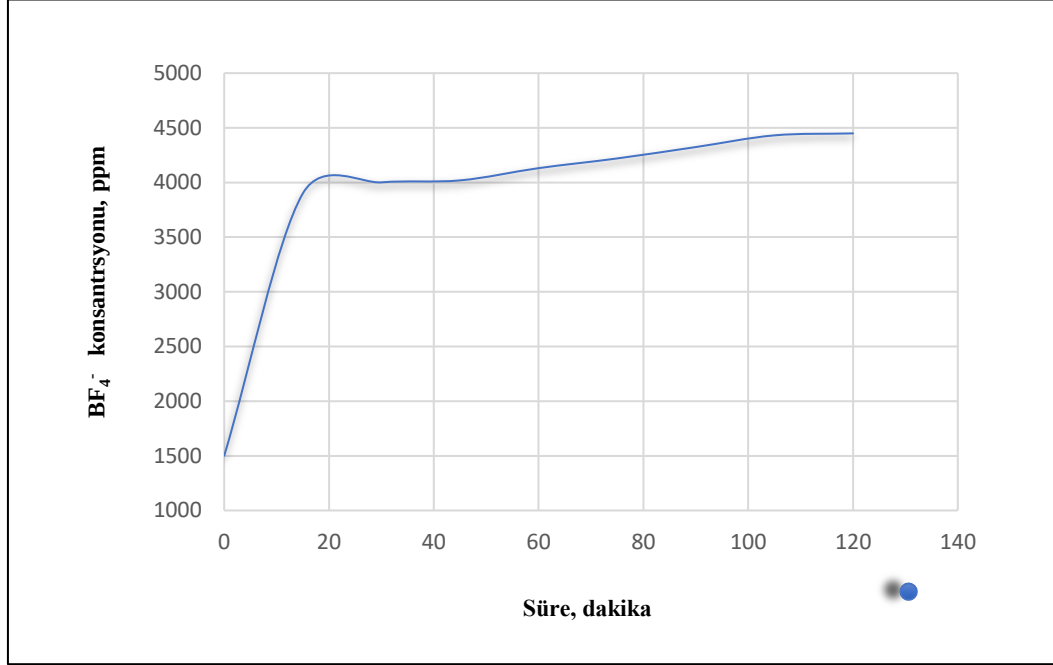


Resim 4.1. Üretilen $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri

Süre etkisi

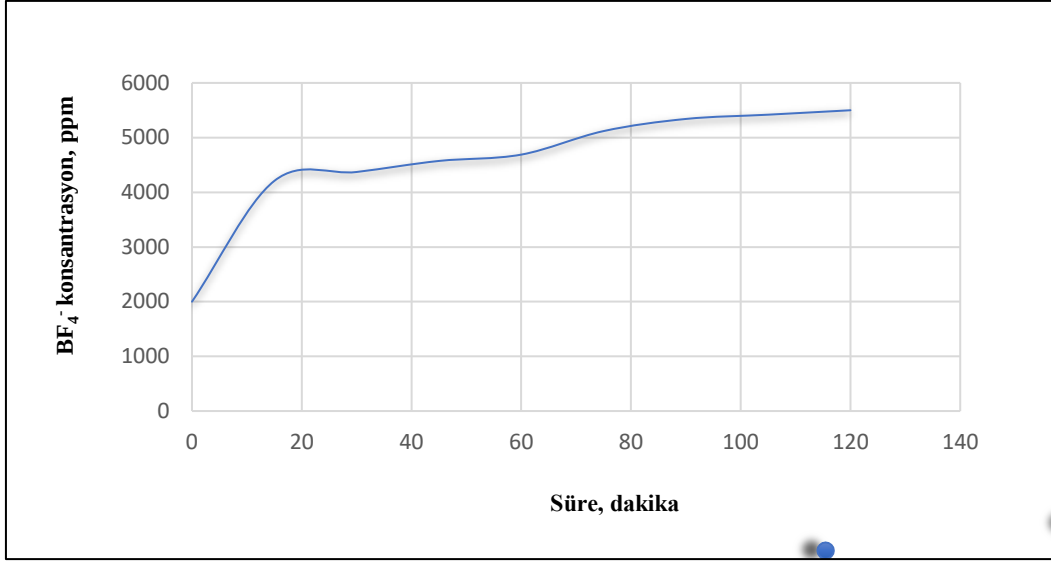
4:1 reaktant mol oranı ve 30°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla çözeltiden 1 ml numune alınmış ve 100 ml' ye seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak iyon metrede BF_4^- konsantrasyonu okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonunun zamana bağlı olarak

değişen değerleri Şekil 4.3.'te verilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 100. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır.



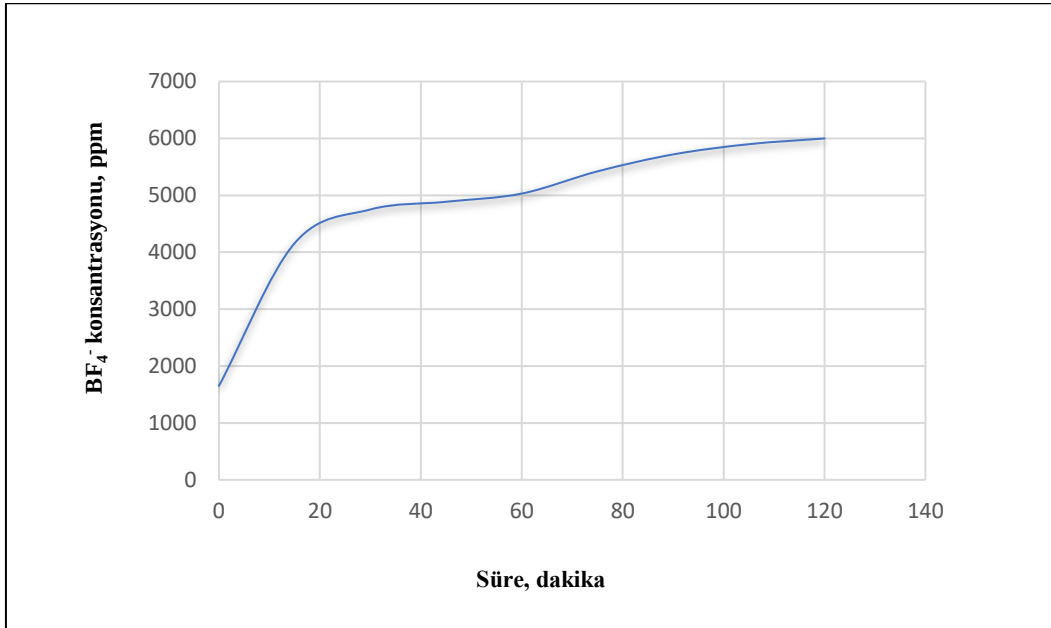
Şekil 4.3. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (30°C sabit şartlarda)

4:1 reaktant mol oranı ve 50°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla çözeltiden 1 ml numune alınmış ve 100 ml' ye seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak iyon metrede BF_4^- konsantrasyonu okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.4.'te verilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 100. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır.



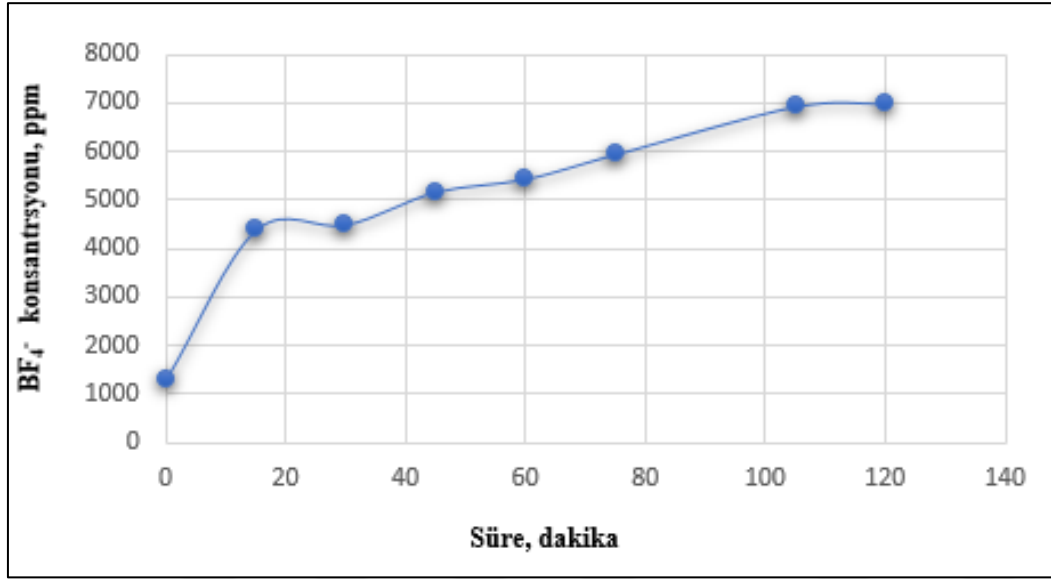
Şekil 4.4. Süreye bağlı BF₄⁻ konsantrasyonu değişimi (50°C sabit şartlarda)

4:1 reaktant mol oranı ve 70°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla çözeltiden 1 ml numune alınmış ve 100 ml' ye seyreltilmiştir. BF₄⁻ iyon seçici elektrot kullanılarak iyon metrede BF₄⁻ konsantrasyonu okunmuştur. BF₄⁻ konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.5.'te verilmiştir. BF₄⁻ konsantrasyonu 100. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır.



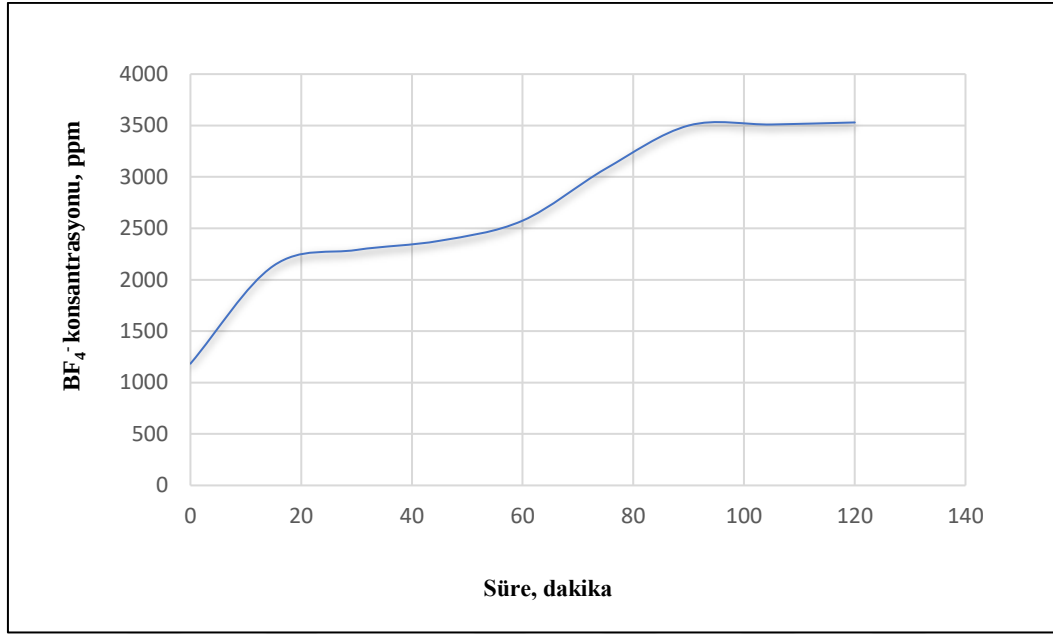
Şekil 4.5. Süreye bağlı BF₄⁻ konsantrasyonu değişimi (70°C sabit şartlarda)

4:1 reaktant mol oranı ve 90°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla çözeltiden 1 ml numune alınmış ve 100 ml' ye seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak iyon metrede BF_4^- konsantrasyonu okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.6.'da verilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 100. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır.



Şekil 4.6. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (90°C sabit şartlarda)

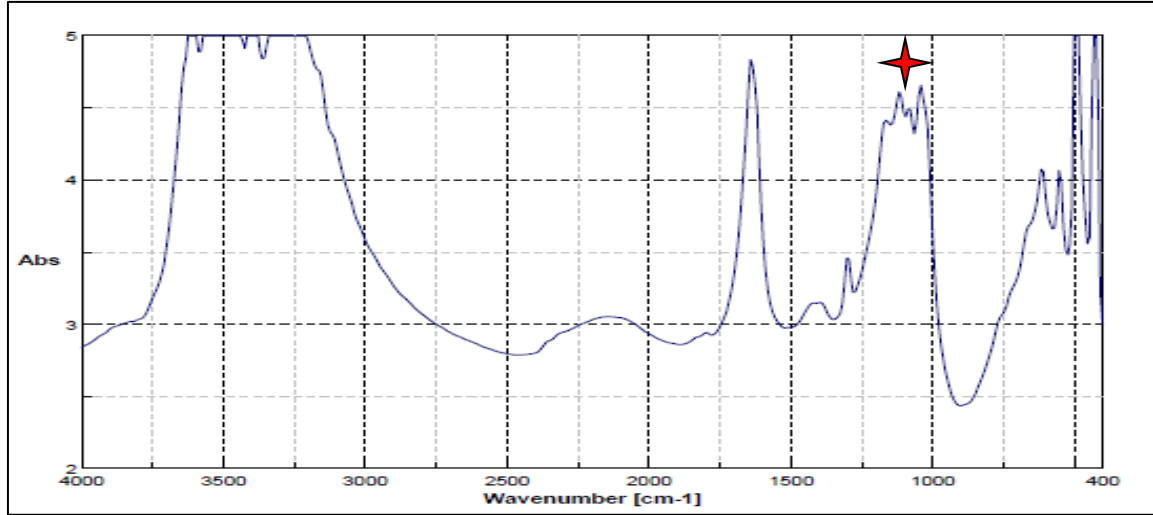
4:1 reaktant mol oranı ve 100°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla çözeltiden 1 ml numune alınmış ve 100 ml' ye seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak iyon metrede BF_4^- konsantrasyonu okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.7.'de verilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 100. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır. 100°C 'de floroborat parçalandığından verim kaybı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.7. Süreye bağlı BF₄⁻ konsantrasyonu değişimi (100°C sabit şartlarda)

4.1.2. FT-IR analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

Yaş yöntemle optimum koşullarda sentezlenen kalsiyum floroborattan (nHBF₄ /nCaO 'ın 4:1; 90°C; 100 dk) 0,03 g alınmış ve 0,47 g KBr ile karışımı sağlanıp oluşturulan pellet FT-IR cihazında analiz edilmiştir. Kalsiyum floroboratin iletim spektrumu IR bölgesi 400–4.000 cm⁻¹, Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. FT-IR spektrumunda B-F bağı piki 1.000-1.100 cm⁻¹ aralığındadır. Literatürde B-F bağının 1.000-1.100 cm⁻¹ bandında olduğu belirtilmiştir. FTIR spektrumunda görüldüğü üzere B-F bağının oluştuğu görülmektedir. Düşük yoğunluk bölgedeki humps 400-650 cm⁻¹ Ca – O titreşimlerinden dolayı olabilir. Bölgede iyi bilinen zirvelerden 2.700-3.500 cm⁻¹ aralığında OH bağı titreşimleri görülmektedir [99,100,101,102,103].



Şekil 4.8. Sentezlenen kalsiyum floroboratın FTIR spektrumu

4.2. Yaş Yöntemle Magnezyum Floroborat Sentezi

4.2.1. BF₄⁻ iyon seçici elektrot sonuçlarının incelenmesi

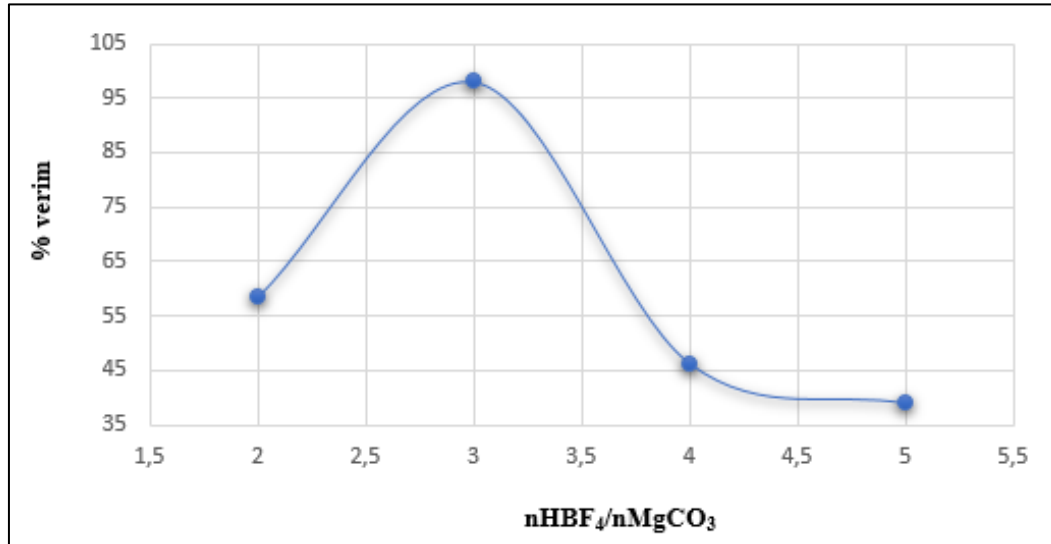
Yaş metotta, magnezyum karbonat (%99 saflıkta Sigma-Aldrich) ve floroborik asit (%50 saflıkta ACROS Organics) reaksiyona sokulmuş, ürün FT-IR ve BF₄⁻ iyon seçici elektrot yardımı ile analiz edilmiş ve en yüksek magnezyum floroborat miktarının elde edildiği parametreler belirlenmiştir. Magnezyum karbonat (MgCO₃) ve floroborik asitin (HBF₄) reaktant olarak kullanıldığı Eşitlik 3.1.'de verilmiştir. Yapılan deneylerde reaksiyonun ilerleyişini saptamak için BF₄⁻ iyon derişimi ölçümü yapılmıştır ve optimum reaksiyon süresi belirlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen ürün süzölmüş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Eş. 3.1.'de verilen reaksiyon denklemine göre oluşabilecek maksimum magnezyum floroborat miktarı hesaplanmıştır, üretilen madde miktarı ile karşılaştırılarak verime geçilmiştir. Yapılan deneyler Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Magnezyum floroborat sentezinde kullanılan reaksiyon şartları

Deney Grubu	n MgCO ₃ / n HBF ₄	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dakika)
1	1:2	50	400	120
2	1:3	30, 40, 50, 60, 70	400	120
3	1:4	50	400	120
4	1:5	50	400	120

Mol oranının etkisi

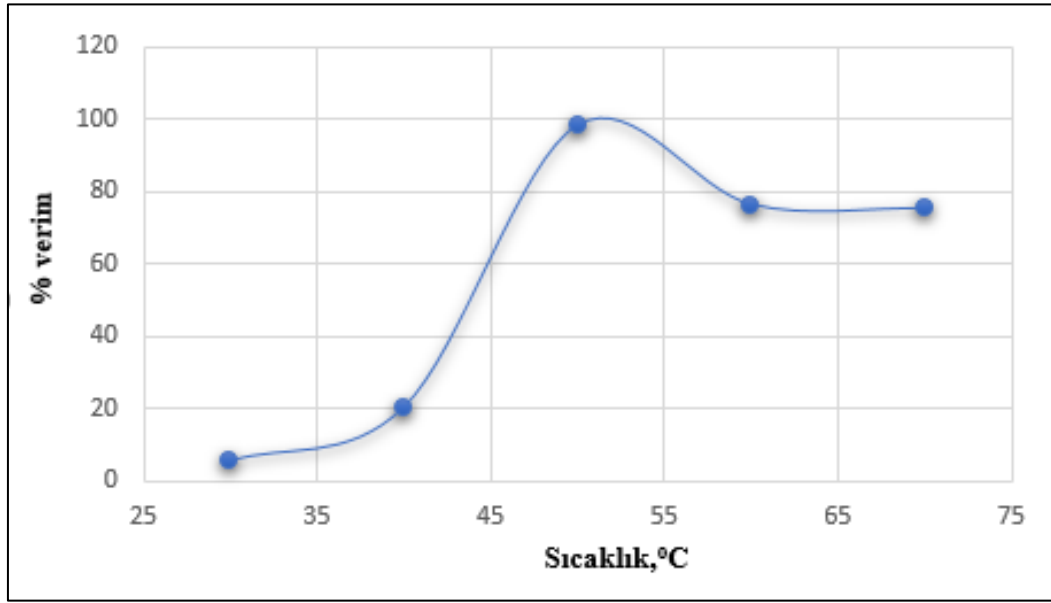
Optimum koşullar belirlenirken; reaktant mol oranı, sıcaklık ve süre parametreleri çalışılmıştır. Reaktant mol oranının (nHBF₄/nMgCO₃) 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 olduğu durumlar çalışılarak optimum mol oranı belirlenmeye çalışılmıştır. Sıcaklık 50°C ve karıştırma hızı 400 rpm olarak sabit tutulmuştur. Bu koşullarda elde edilen madde süzölmüş oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Reaktant mol oranının verim üzerine etkisi Şekil 4.9.'da verilmiştir. Şekil 4.9.'da görüldüğü üzere en yüksek verim 3:1 reaktant mol oranında elde edilmiş ve %98 verimle magnezyum floroborat sentezlenmiştir.



Şekil 4.9. Reaktant mol oranının (nHBF₄/nMgCO₃) verim üzerine etkisi (50°C sabit şartlarda)

Sıcaklık etkisi

Optimum sıcaklık belirlenirken, sabit reaktant mol oranında farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C) ve 400 rpm sabit karıştırma hızında deneylere devam edilmiştir. Her bir reaksiyon sonucunda oluşan madde miktarından verime geçilmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinden elde edilen verim değerleri Şekil 4.10.'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Verimin sıcaklıkla değişimi

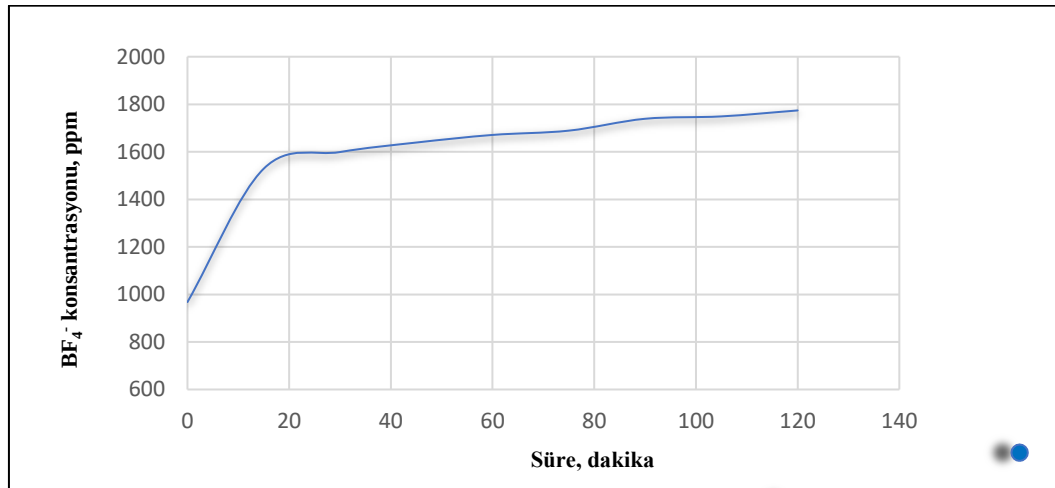
Şekil 4.10.'de görüldüğü üzere verim 50°C'a kadar artmış, daha sonra sıcaklık arttıkça azalmıştır. 3:1 reaktant mol oranı ve 50°C'de %98 verimle magnezyum floroborat üretilmiştir. Sentezlenen magnezyum floroboratın görseli Resim 4.2' de verilmiştir.



Resim 4.2. Üretilen $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristalleri

Süre etkisi

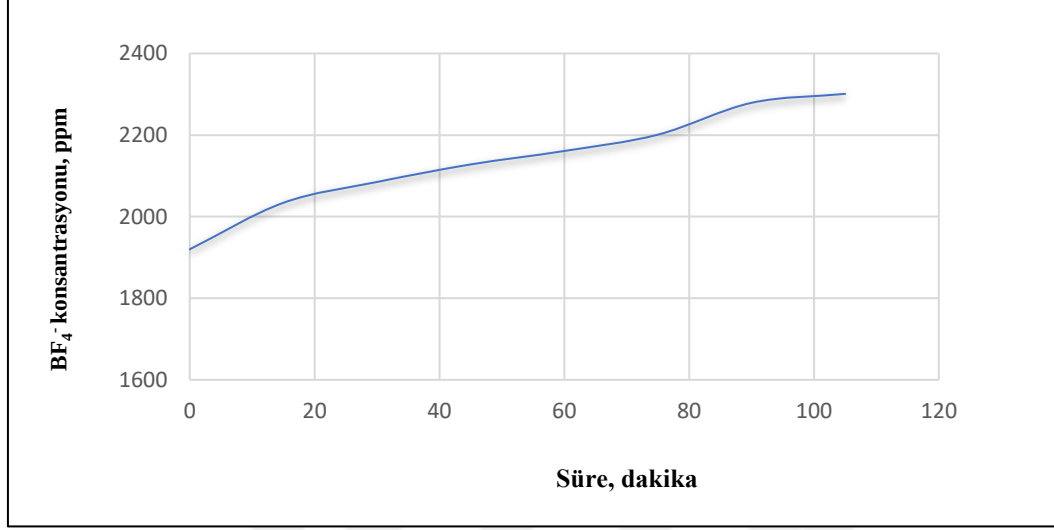
3:1 reaktant mol oranı ve 30°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla çözeltiden 1 ml numune alınmış ve 100 ml' ye seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak iyon metrede BF_4^- konsantrasyonu okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.11'de verilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 90. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır.



Şekil 4.11. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (30°C sabit şartlarda)

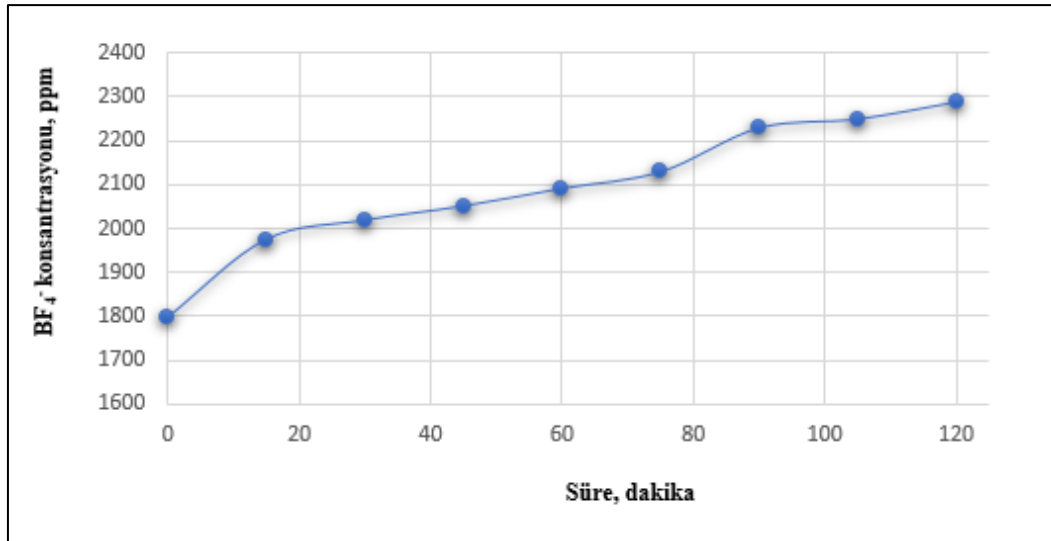
3:1 reaktant mol oranı ve 40°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla çözeltiden 1 ml numune alınmış ve 100 ml' ye seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak iyon

metrede BF_4^- konsantrasyonu okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.12.'de verilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 90. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır.



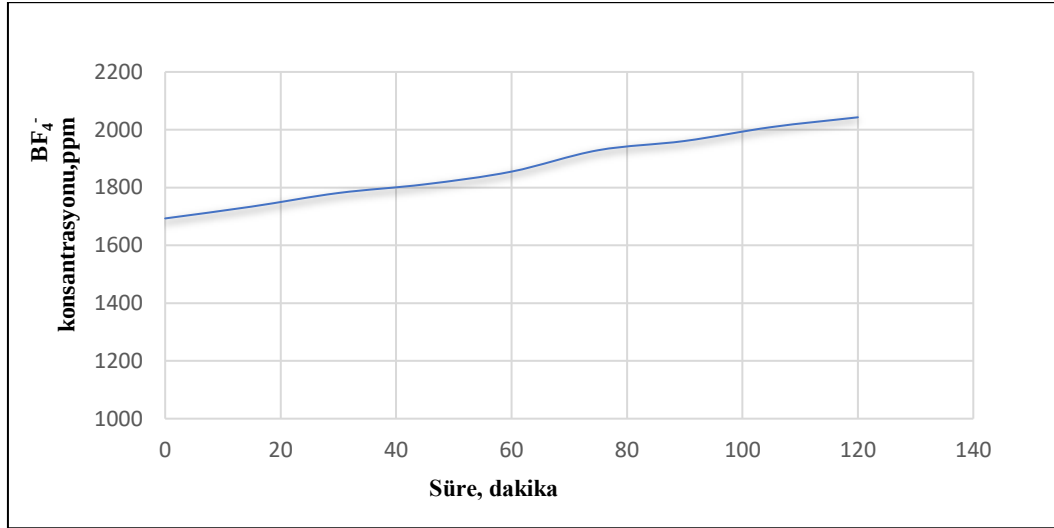
Şekil 4.12. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (40°C sabit şartlarda)

3:1 reaktant mol oranı ve 50°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla çözeltiden 1 ml numune alınmış ve 100 ml'ye seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak iyon metrede BF_4^- konsantrasyonu okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.13.'te verilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 90. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır.



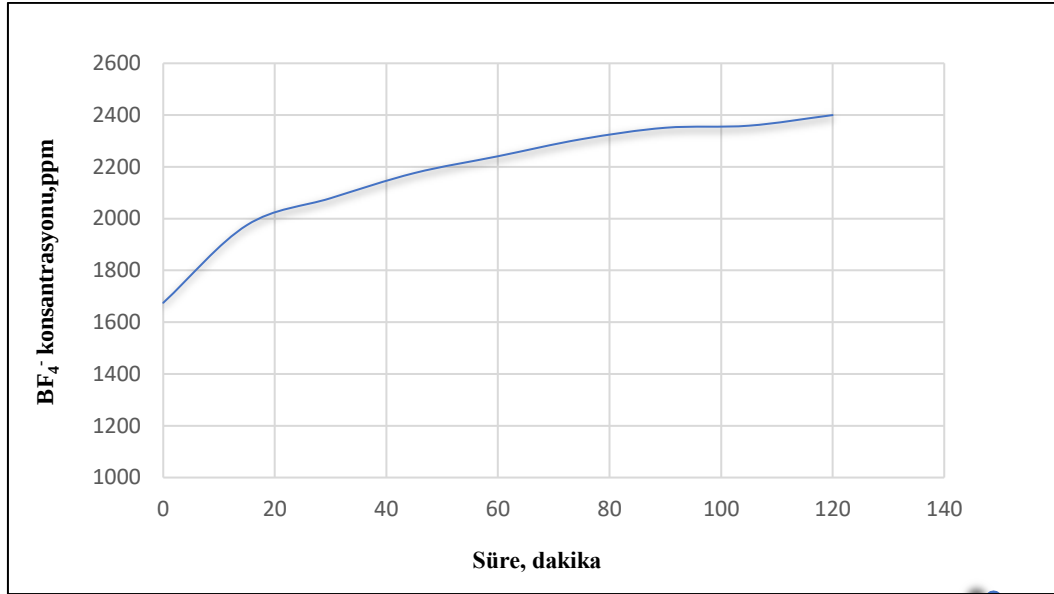
Şekil 4.13. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (50°C sabit şartlarda)

3:1 reaktant mol oranı ve 60°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla çözeltilerden 1 ml numune alınmış ve 100 ml' ye seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak iyon metrede BF_4^- konsantrasyonu okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.14.'te verilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 90. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır.



Şekil 4.14. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi (60°C sabit şartlarda)

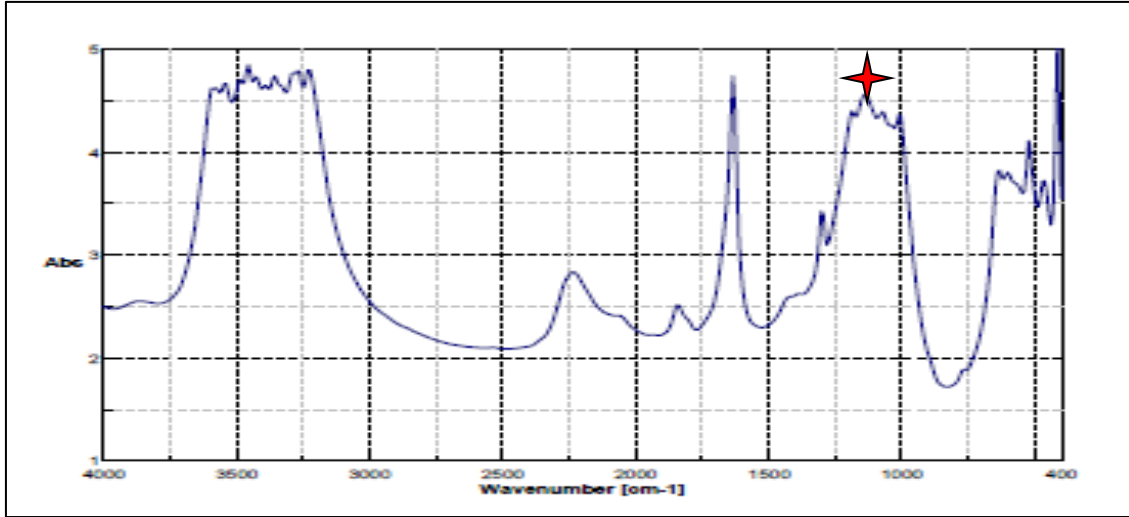
3:1 reaktant mol oranı ve 70°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla çözeltilerden 1 ml numune alınmış ve 100 ml' ye seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak iyon metrede BF_4^- konsantrasyonu okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 4.15.'te verilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 90. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır.



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

4.2.2. FT-IR analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

Yaş yöntemle optimum koşullarda sentezlenen magnezyum floroborattan (nHBF₄/nMgCO₃'ın 3:1; 50°C; 100 dk) 0,03 g alınmış ve 0,47 g KBr ile karışımı sağlanıp oluşturulan pellet FT-IR cihazında analiz edilmiştir. FT-IR spektrumunda B-F bağı piki 1000-1100 cm⁻¹ aralığındadır. Alınan numunenin FT-IR spektrumu Şekil 4.16.'da verilmiştir. Literatürde B-F bağının 1.000-1.100 cm⁻¹ bandında olduğu belirtilmiştir. FTIR spektrumunda görüldüğü üzere B-F bağının oluştuğu görülmektedir. Düşük yoğunluk bölgedeki humps 400-650 cm⁻¹ Mg-O titreşimlerinden dolayı olabilir. Bölgede iyi bilinen zirvelerden 2.700-3.500 cm⁻¹ aralığında OH bağı titreşimleri görülmektedir [99,100,101,102,103].



Şekil 4.16. Sentezlenen magnezyum floroboratın FT-IR spektrumu

4.3. LOİ Testi Sonuçları

Çalışmanın son aşamasında optimum koşullarda elde edilen kalsiyum floroborat ve magnezyum floroborat kristallerinin kritik oksijen indisi (limited oxygen index, LOI) belirlenmiştir. LOI testi için 9x2 cm'lik kumaşlar hazırlanarak ASTM D 2863 standartına göre yapılan testte numunenin kendiliğinden yanmaya devam edip etmediği gözlemlenmiştir. Kritik oksijen indeksi, bir malzemenin havada kendiliğinden yanmaya devam etmesi için gerekli olan % oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır. LOI testinde kullanılan kumaşın özellikleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. LOI testinde kullanılan kumaşın özellikleri

Lif cinsi	%100 pamuk ring ipliği
Dokuma Biçimi	2x2
Alanın yoğunluğu	437 g/m ²
İpin sıklığı	Atkı yönünde 15 adet/cm, çözgü yönünde 23 adet /cm

Test için hazırlanan kumaş numuneleri Resim 4.3.'teki gibidir.



Resim 4.3. LOI testi için kullanılan kumaş örnekleri

Kalsiyum floroborat

LOI testi çalışmasında farklı derişimlerde kalsiyum floroborat içeren çözeltiler (%20, %50'lik) içerisine daldırılan çadır kumaşları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı derişimlerde kalsiyum floroborat çözeltisi emdirilen çadır kumaşı numunesinin LOI testi sonuçları

Numune adı	Katkısız	%20	%50
LOI Değeri	16	23	32

Malzemenin havada yanmaya devam edebilmesi için ihtiyaç duyduğu % oksijen miktarı kritik oksijen indeksi olarak tanımlanabilir. LOI değerinin yüksek olması standart atmosfer şartlarında malzemenin yanma karakteristiğinin daha zor olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5.'te görüldüğü gibi katkısız çadır kumaşının sahip olduğu LOI değeri 16 iken, %20'lik kalsiyum floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın LOI değeri 23, %50'lik kalsiyum floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın LOI değeri 32'dir.

Magnezyum floroborat

LOI testi çalışmasında farklı derişimlerde magnezyum floroborat içeren çözeltiler (%30, 50'lik) içerisine daldırılan çadır kumaşları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı derişimlerde magnezyum floroborat çözeltisi emdirilen çadır kumaşı numunesinin LOI testi sonuçları

Numune adı	Katkısız	%30	%50
LOI Değeri	16	41	44

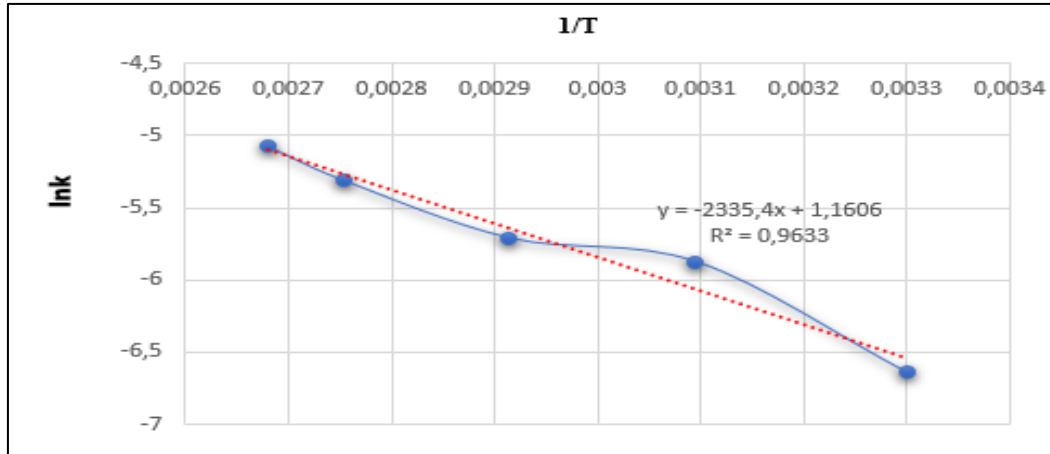
Çizelge 4.5.'te görüldüğü gibi katkısız çadır kumaşının sahip olduğu LOI değeri 16 iken, %30'luk magnezyum floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın LOI değeri 41, %50'lik magnezyum floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın LOI değeri 44 'tür.

Bir malzemeyi alev geciktirici olarak nitelendirilebilmek için, deneysel limit oranının %28 LOI değerinde olduğu belirtilmiştir ve deneysel çalışması yapılan bütün numunelerinin bu sınırlamayı sağladığını ve kullanılan alev geciktirici pigmentlerin LOI değerleri üzerine belirgin bir etkisinin olduğu gösterilmiştir [104].

Elde edilen sonuçlar kalsiyum ve magnezyum floroboratın iyi bir alev geciktirici özelliği olduğunu ve magnezyum floroboratın kalsiyum floroborattan daha iyi bir alev geciktirici özelliği olduğunu göstermiştir.

4.4. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi

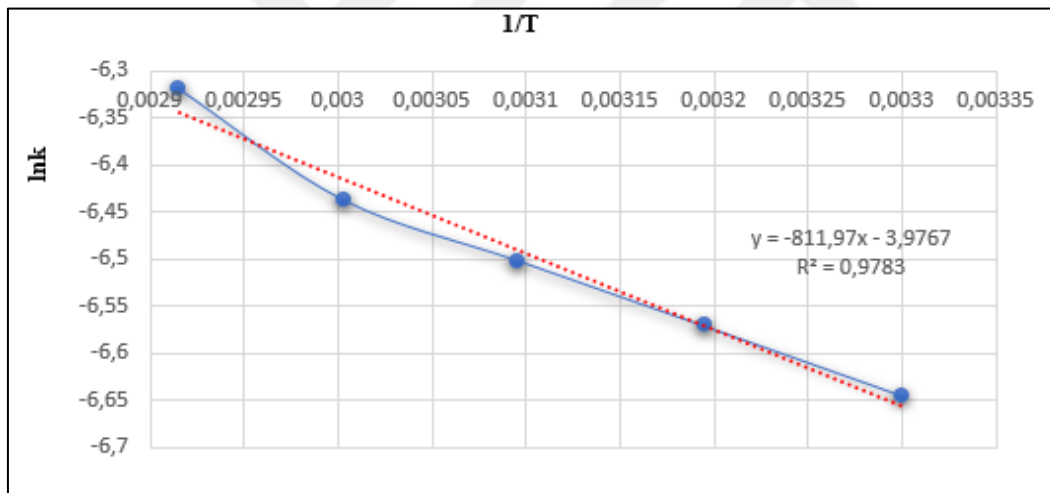
Kinetik enerji hesabında reaksiyonun derecesini belirlemek için her bir sıcaklık için $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı T grafiği çizildi ve birinci dereceden bir reaksiyon olarak bulundu. Çizilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı T grafikleri Ek 2. ve Ek 3.'te verilmiştir. Bu grafiklerin eğimlerinden k değerleri bulundu. Aktivasyon enerjisini belirlemek için diğer parametreler sabit tutularak beş farklı sıcaklıkta deney yapıldı. $\ln k'$ ya karşı sıcaklığın tersini ($1/T$) grafiğe alınarak doğrusal bir çizgi elde edildi. Bu doğrunun eğiminden $-E_a/R$ elde edildi ve aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri bulundu. Kalsiyum floroborat ve magnezyum floroboratın $\ln k'$ ye karşı $1/T$ grafikleri Şekil 4.17. ve 4.18.'de verildi.



Şekil 4.17. Kalsiyum floroborat için elde edilen $\ln k$ 'ye karşı $1/T$ grafiği

$$-E_a/R = -2335,4$$

$$E_a = 19,14 \text{ kJ/mol}$$



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

$$-E_a / R = -811,97$$

$$E_a = 6,75 \text{ kJ/mol}$$

Yapılan kinetik çalışması sonucunda $\ln k$ 'ye karşı $1/T$ grafiği kullanılarak kalsiyum floroborat ve magnezyum floroboratın aktivasyon enerjileri 19,14 ve 6,75 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumlu olup 50 kJ/molün altındadır. Bu sonuçlar elde edilen kalsiyum floroborat ve magnezyum floroboratın ekonomik olduğunu

göstermektedir. Ayrıca yüksek sıcaklığa ihtiyaç yoktur. Teknolojik uygulanabilirliği, fizibilitesi yüksek ve verimlidir [105].





5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada; kalsiyum oksit ve floroborik asit reaktant olarak kullanılarak kalsiyum floroborat, magnezyum karbonat ve floroborik asit kullanılarak magnezyum floroborat yaş yöntemle sentezlenmiştir. Çalışılan parametreler; reaktant mol oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklıktır. Optimum koşullar belirlenirken üretilen madde miktarı belirleyici olmuştur. Sabit sıcaklıkta farklı reaktant mol oranlarında (2:1, 3:1, 4:1, 5:1) deneylere başlanmış optimum mol oranı kalsiyum floroborat için 4:1, magnezyum floroborat için 3:1 olarak bulunmuştur. Bulunan optimum mol oranı ile farklı sıcaklıklarda kalsiyum floroborat (30°C, 50°C, 70°C, 90°C, 100°C)'de, magnezyum floroborat (30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C)'de deneylere devam edilmiştir. Optimum sıcaklık kalsiyum floroborat için 90°C, magnezyum floroborat için 50°C olarak bulunmuştur. Süre optimizasyonunda belirli aralıklarla çözeltiden numuneler alınmış ve suda çözülerek BF_4^- derişimi belirlenmiştir. Derişimin sabitlendiği optimum süre 90 dakika olarak alınmıştır. FTIR analizleri yapılmış ve yapılan çalışmaları destekler sonuçlar elde edilmiştir. Kinetik enerji hesabında $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı t grafikleri her bir sıcaklık için çizilmiştir. Grafiklerin eğimlerinden her bir sıcaklık için $\ln k$ değerleri elde edilmiş ve elde edilen $\ln k$ değerleri her bir sıcaklık için $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiğin eğiminden $-E_a/R$ elde edilmiş ve E_a değerleri bulunmuştur. Kalsiyum floroborat ve magnezyum floroboratın aktivasyon enerjileri 19,14 ve 6,75 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumlu olup 50 kJ/molün altındadır. Bu sonuçlar elde edilen kalsiyum floroborat ve magnezyum floroboratın ekonomik olduğunu göstermektedir. Ayrıca yüksek sıcaklığa ihtiyaç yoktur. Teknolojik uygulanabilirliği, fizibilitesi yüksek ve verimlidir.

Literatürde floroboratların sentez yöntemlerine dair pek fazla çalışma yapılmamıştır. Kalsiyum floroborat ve magnezyum floroboratın yaş yöntemle sentezine dair bir çalışma da literatürde bulunmamaktadır. Bu bilgiler göz önüne alındığında elde edilen sonuçlar doğrultusunda yapılan çalışmanın özgün olduğu ve literatüre de katkı sağlayacağı görülmektedir.

Kalsiyum floroborat ve magnezyum floroborat üretiminde reaktanların maliyet analizi yapıldığında 1 g kalsiyum floroboratu yaş yöntemle üretmek 0,2389 TL ham madde maliyeti gerektirirken, 1 g magnezyum floroboratu yaş yöntemle üretmek 1,8159 TL

gerektirmektedir. Reaktiflerin katalog fiyatları Ek-4' te, maliyet analizi Ek-5'te verilmiştir. Magnezyum karbonatın fiyatının daha yüksek olması magnezyum floroboratın fiyatının daha yüksek olmasına neden olmuştur.

LOI testi maddelerin alev geciktirici karakteristiğini ortaya koyan önemli testlerden biridir. Kalsiyum floroborat ve magnezyum floroborat emdirilmiş kumaşlara LOI testi uygulanmış, alev geciktirici özellikleri incelenmiştir.

Yapılacak testler için kumaşlara farklı % derişimlerde hazırlanan çözeltiler (%20, %50'lik kalsiyum floroborat) ve (%30, %50'lik magnezyum floroborat) emdirilmiş ve kumaşlar kurutulmuştur.

Katkısız kumaşın LOI değeri 16 bulunurken; %20 ve %50 kalsiyum floroborat içeren çözeltiler emdirilip kurutulmuş kumaşların LOI değerleri sırasıyla 23 ve 32 olarak, %30 ve %50 magnezyum floroborat içeren çözeltiler emdirilip kurutulmuş kumaşların LOI değerleri sırasıyla 41 ve 44 olarak bulunmuştur.

Sonuçlar ışığında kalsiyum floroborat ve magnezyum floroboratın çok iyi alev geciktirme özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Bu iki ürün arasında magnezyum floroboratın, kalsiyum floroborata göre çok daha iyi bir alev geciktirme özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

Alev geciktirici katkı maddesi olarak kaplamalarda ve polimerlerde genel olarak antimon oksit veya alüminyum oksit kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu alev geciktiriciler yanma sırasında karbonmonoksit ve fosgen gibi toksik bileşikler açığa çıkarmaktadır. Halojen içeren alev geciktiriciler etkilerini yanma prosesini keserek göstermektedirler ve bu proseste açığa çıkan duman miktarı da artmaktadır. Plastiklerin yanmasını bu alev geciktiriciler önleyemezler. Halojenürlü bileşikler birçok uygulamada zehirli gaz ve duman açığa çıkarmaktadır ve korozif oldukları için tehlikeli durumlar ortaya çıkabilmektedir. Bu bileşiklerin varlığı insan sağlığı açısından önemli bir tehdittir. Halojenürlü bileşiklerin yasaklanması ile sinerjistik bileşiklerin kullanımı artış göstermiştir. Tekstil endüstrisinde kullanılan fakat hala boratlar kadar yaygınlaşmamış olan metal floroboratlar alev geciktirici olarak kullanıldıklarında çevre dostudur ve yandıklarında zehirli gaz oluşumuna neden olmazlar.

Yapılan çalışmada metal floroboratlardan olan kalsiyum floroborat ve magnezyum floroboratın iyi bir alev geciktirme özelliği göstermeleri tekstil endüstrisi ve diğer endüstri dallarında alev geciktirici olarak metal floroborat kullanımının yaygınlaşması gerektiğini göstermektedir.





KAYNAKLAR

1. İnternet: TÜBİTAK Bor Raporu URL: https://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/mm/Ek2h.pdf, Son Erişim Tarihi: 06.06.2019.
2. Demiral Kurtuluş, F. ve Güler, H. (2003). Bazı Metal İçeren Boratlı ve Borfosfatlı Bileşiklerin Katı-Hal Yöntemleriyle Sentezlenmesi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 141- 152.
3. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bor Sektör Raporu (2016). URL: <http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FSekt%C3%B6r%20Raporu%2F2016%20Bor%20Sekt%C3%B6r%20Raporu%2028.12.2018.pdf>, Son Erişim Tarihi: 28.12.2018.
4. Güyagüler, T. (2001). *Türkiye Bor Potansiyeli*, Maden Mühendisleri Odası, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunuldu, İzmir, 18-27.
5. Kılıç, A. M. (2004). *Bor Madeninin Türkiye Aksından Önemi ve Gelecekteki Yeri*, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 31-41.
6. Türk Mühendisler Mimarlar Odaları Birliği. (2016). Bor Raporu, *TMMOB Raporu*, Ankara, 1-64.
7. Garg, S. K., Kumar, R., and Chakraborti, A. S. (2005). Copper (II) tetrafluoroborate as a novel and highly efficient catalyst for Micheal addition of mercaptans to alpha, beta unsaturated carbonyl compounds. *Tetrahedron Letters*, 46, 1721-1724.
8. Wagh, A., Raviprakash, Y., and Kamath, S. D. (2016). Gamma rays interactions with Eu₂O₃ doped lead fluoroborate galasses. *Journnal of Alloys and Compound*, 695, 2781-2798.
9. Zhang, S. S., Xu, K., and Jow, T. R. (2002). Study of LiBF₄ as an electrolyte salt for a Li-ion battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 149, 586.
10. Wilkie, C. A., and Morgan, A. B. (2009). *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Boca Raton: CRC Press.
11. Fidell, L. I., and Brook, B. (1971). *Fire-resistant finish for textiles comprising zinc fluoroborate*, Patent US 357734.
12. Kılınç, E., Mordoğan, H., ve Tanrıverdi, M. (2001, 18-19 Ekim). *Bor Minerallerinin Önemi, Potansiyeli, Üretimi ve Ekonomisi*, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunuldu, İzmir, 226-235.
13. Yünlü, K. (2016). *Bor ve Bileşikleri Sentez Yöntemleri, Yapı Özellikleri ve Uygulama Alanları*. Ankara: Boren, 1-74.

14. Özkan Ş. G., Çebi, H., Delice S., ve Doğan, M. (1997). *Bor Minerallerinin Özellikleri ve Madenciligi*, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunuldu, İzmir, 224-228.
15. Yetek, İ. (2015). *Pullu Sazan (Cyprinus Carpio)'in Bazı Dokularındaki Antioksidan Enzim Aktiviteleri ve Lipid Peroksidasyonu Üzerine Bor (B)'un Etkilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 1-55.
16. Barut, E. (2017). *Bor Endüstri Atıklarından Sezyum Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 5-38.
17. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Dünyada Bor. URL: <http://www.etimaden.gov.tr/dunyada-bor>, Son Erişim Tarihi: 06.06.2019.
18. Alp, M. S., Tanrıverdi, M., Kahraman, B. ve Batar, T. (1995). *Bor Minerallerinin ve Ürünlerinin Pazarlanma Koşulları*, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunuldu, İzmir, 49-57.
19. Devlet Planlama Teşkilatı. (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, *DPT Repout*, Ankara, 16-21.
20. Rayappan, A., Selvaraju, K., and Marimuthu K. (2011). Structural and luminescence investigations on Sm^{+3} doped sodium fluoroborate glasses containing alkali/alkaline earth metal oxides I, *PHSICA B*, 406, 548– 555.
21. Tressaud, A. (2010). *Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and properties of nanostructured solids*. France: John Wiley & Sons, 212.
22. Atalay, Ö. (2012). *Magnezyum Borat Sentezi ve Alev Geciktirici Pigment olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 17.
23. Durgun, Z. G. (2010). *Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14.
24. Chester, J., and Van, T. (2014). *Comprehensive Materials Processing*. USA: Elsevier, 297.
25. Menz, W., Mohr, J. and Paul, O. (2001). *Microsystem Technology*. Weinheim: Wiley, 323
26. Ranney, M. W. (1970). *Flame retardant textiles*. USA: Noyes Data Corporation, 211.
27. Wilkie, C. A. and Morgan, A. B. (2009). *Fire Retardancy of Polymeric Material*, New York: CRC Press, 229.
28. Kroschwitz, J. I. (1994). *Flavor characterization to Fuel cells*. Michigan: Taylor & Francis Group, 318.

29. Ayar, B. (2007). *Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16.
30. Barton, L., Faust, J. and Onak, T. (1992). *Boron: Boron compound*, Verlag: Springer-Verlag, 218.
31. Charles, H. E. (1974). Report of the Conference on Thermodynamics and National Energy Problems, *Washington: National Academy of sciences*, 1, 188-196.
32. United States. Congress. Joint Committee on Atomic Energy. (1974). *AEC Authorizing Legislation*. United States, 2144.
33. İnternet: Bor Nerelerde Kullanılır? Bor'un Kullanım Alanları Nelerdir? (2017). URL: <https://www.tech-worm.com/bor-nerelerde-kullanilir-borun-kullanim-alanlari-nelerdir/>, Son Erişim Tarihi: 06.06.2019.
34. Fitzgerald, C. (1974). *Nuclear News, American Nuclear Society*. Chicago, 56.
35. Schampera, U. S. and Herzig, P. M. (2002). *Indium: Geology, Mineralogy, and Economics*. Germany: Springer Science & Business Media, 171.
36. Lantelme, F. and Groult, H. (2013). *Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications*. USA: Newnes, 241.
37. Türkiye Metalurji Mühendisleri Odası Birliği. (2003). Bor Raporu, *TMMOB Bor Raporu*, Ankara, 6-10.
38. Tokmak, B. (2004, 23-25 Eylül). *Bor Uç Ürünleri ve BM Bor Teknolojileri Tecrübesi*, I Uluslararası Bor Sempozyumunda sunuldu, Eskişehir, 105-108.
39. Niedenzu, K. and Dawson, J. W. (1965). *Boron-Nitrogen Compounds* (Vol. 6). Springer Science & Business Media, 153.
40. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS). (2015). *TMS 2015 144th Annual Meeting and Exhibition: Supplemental Proceedings*. USA: Springer, 1499.
41. Koufmann, D. E and Matteson, D. S. (2014). *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular*. New York: Thieme, 567.
42. Perrio, C., Schmitt, S., Pla, D., Gabbai, F., P., Chansaenpak, K., Voegtleb, B., M. and Gras, E. (2017). [18F]-Fluoride capture and release: azeotropic drying free nucleophilic aromatic radiofluorination assisted by a phosphonium borane, *Chemical Communications*, 53, 340-343.
43. Brown, H. C., Kramer, G. W. and Levy, A. B. (1975). *Organic Syntheses Via Boranes*. California: Wiley, 2.
44. Telli, Ö. G. F. (2008). *Bor Uç Ürünleri ve Üretim Yöntemleri*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 20-30.

45. Chen, M. F. and Benoiton, N. L. (1976). *Canadian Journal of Chemistry*. Canada: NRC Research Press, 1433.
46. Lundblad, R. L. (2014). *Chemical Reagents for Protein Modification*. USA: CRC Press, 107.
47. The Society. (1963). *Journal of the Chemical Society*. California: Chemical Society, 113.
48. Aydın, Y. D. (2015). *Çinko Floroborat Sentezi ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6-10.
49. 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.
50. Papcun, J. R. (2000). *Fluorine compounds, inorganic, fluoroboric acid and fluoroborates*. John Wiley & Sons, Inc, 1-13.
51. Lynto, H. and Clark, M. J. R. (1969). Crystal Structures of Potassium, Ammonium, Rubidium, and Cesium Tetrafluoroborates. *Canadian Journal of Chemistry*, 47(14), 2579-2586.
52. Garg, S. K., Kumar, R. and Chakraborti, A. K. (2005). Copper (II) tetrafluoroborate as a novel and highly efficient catalyst for Michael addition of mercaptans to alpha, betaunsaturated carbonyl compounds. *Tetrahedron Letters*, 46, 1721-1724.
53. Yadav, S., Reddy, B. V. S., Shankar, K. S., and Premalatha, K. (2008). Copper (II) tetrafluoroborate as mild and versatile catalyst for the rapid synthesis of β -acetamido ketones and ketoesters via a three component reaction. *Organic Communications*, 1(4), 76-83.
54. İpek, D. (2018). *Bakır Floroborat Sentezi ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10-14.
55. Efryushinaa, N. P., Dotsenko, V. P., Berezovskaya IV., and Ryzhkov, M. V. (2001). Electronic structure and luminescence properties of magnesium fluoroborates doped with Ce^{+3} ions. *Radiation measurements*, 33(5), 755-758.
56. Yu Lu, S., and Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*, 27(8), 1661-1712.
57. Kaynak, C. (2010). Kulemanit'in Polimerik Malzemelerde Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği, *Eti Maden İGM Raporu*, Rapor No:10.03.08.01.00.14, Ankara, 3-4.
58. Kaya, M. ve Oz, D. (1999). *Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastırma Katkı Maddeleri*. 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunuldu, İzmir, 13.

59. Kracklauer, J., Lewin, M., Atlas, M. and Pearce, E. M. (Editors). (1978). *Flame Retardant Polymeric Materials*, New York: Plenum Press, 115-118.
60. Lewin, M. (1997). Flame Retardancy of Polymeric Materials. *Chimica Oggi – Chemistry Today*, 15(6-7), 41.
61. Wilkie, C. A., and Morgan, A. B. (2009). *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. (Second Edition), London: CRC Press, 1-13.
62. Schmidt, R. (1999). In the Line of Fire-Flame Retardants Overview. *Industrial Minerals*, 37-41.
63. 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.
64. Chlopek, K., Frommen, A., Leon, A., Zabara, O. and Fichtner, M. (2007). Synthesis and properties of magnesium tetrahydroborate, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 3496-3503.
65. Balakrishna, A., Rajesh, D., and Ratnakaram, Y. C. (2013). Structural and optical properties of Nd^{3+} in lithium fluoroborate glass with relevant modifier oxides, *Optical Materials*, 35, 2670-2676.
66. Chen, C. J., and Wan, C.C. (1985). Electrochemical synthesis of tin fluoborate. *Electrochimica Acta*, 30(10), 1307-1312.
67. Ishii, T., Kokaku, H., Nagai, A., Nishita, T., and Kakimoto, M. (2006). Calcium borate flame retardation system for epoxy molding compounds. *Polymer Engineering & Science*, 46(6), 799- 806.
68. Liu, J., Ma, X. Y., and Liu, Z. H. (2013). Preparation of $\text{Ca}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nanomaterials by a phase transformation method and their flame retardant and thermodynamic properties. *Powder Technology*, 246, 26-30.
69. Lemiye, A., and Dogan, S. M. (2019). Flame retardant effect of zinc borate in polyamide 6 containing aluminum hypophosphite. *Polymer Degradation and Stability*, 165, 101-109.
70. Mergen, A., İpek, Y., Bölek, H., and Öksüz, M. (2012). Production of nano zinc borate ($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and its effect on PVC. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(9), 2001-2005.
71. Schartel, B., Weiß A., Mohr, F., Kleemeier, M., Hartwig A., and Braun U. J. (2010). Flame retarded epoxy resins by adding layered silicate in combination with the conventional protection layer building flame retardants melamine borate and ammonium polyphosphate. *Journal of applied polymer science*, 118(2), 1134-1143.

72. Zhang, Q., Zhang, W., Huang, J., Lai, Y., Xing, T., Chen, G., Jin, G., Liu, H., and Sun, B. (2015). Flame retardance and thermal stability of wool fabric treated by boron containing silica sols. *Materials and Design*, 85, 796–799.
73. Gökdağ, D., Gürü, M., and Toğrul, T. (2017). A new approach to the manufacturing of elemental boron from boron oxide by carbon monoxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(28), 18028-18033.
74. Xie K, Gao, A and Zhang, Y. (2013). Flame retardant finishing of cotton fabric based on synergistic compounds containing boron and nitrogen. *Carbohydrate Polymers*, 98, 706.
75. Gemci, R., ve Gülşen, G. (2010). Güç Tutuşur Kumaş Üretiminde Bor Bileşiklerinin Kullanılması. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(1) 1-10.
76. Younis, A. A. (2016). Evaluation of the flammability and thermal properties of a new flame retardant coating applied on polyester fabric. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(2), 161-169.
77. Büyükkakinci, B. Y., Somken, N. and Bayender, B. (2016). Effect of sodium borhydride on microwave assisted reductive cleaning of dyed polyester fabrics. *Asian Journal of Chemistry*, 28, 2752-2754.
78. Akarslan, F. (2015). Investigation on Fire Retardancy Properties of Boric Acid Doped Textile Material. *Acta Physica Polonica A*, 128(2B), 403.
79. Cavdar, A. D., Mengeloglu, F. and Karakus, K. (2015). Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites. *Measurement*, 60, 6–12.
80. Nikolova, D. and Georgiev, M. (2009). Synthesis, thermal investigations and kinetic data of $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95(1), 319-321.
81. Hongu, T. (1970). On the Reaction Of Cotton Fabrics with Epoxy Compound In The Presence Of Acidic Catalysts. *j-stage*, 26, 38-50.
82. Changmin, L., Dianlai, Y., Yingying, Z., Zhiqiang, W. and Hai, L. (2007). Photoluminescence Characterization of Sm^{3+} Doped Fluoroborate Ceramics. *Journal of Rare Earths*, 25, 143-146.
83. Dotsenko, V. P., Efryushina, N. O., Berezovskaya, I. V. and Voloshinovskii, A., S. (2001). Luminescence properties of Ce^{3+} ions in magnesium fluoroborate $\text{Mg}_3\text{BO}_3\text{F}_3$. *Materials Chemistry and Physics*, 77, 141-146.
84. Cakanyildirim, C., and Guru, M. (2015). Alternative energy storage key component trimethylborate: Synthesis, dehydration and kinetic parameters. *Journal of Thermal Science and Technology*, 35(1), 53-58.

85. İnternet: İnfrared spektroskopisi. URL: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51386/mod_resource/content/0/IR%20spektroskopi.pdf, Son Erişim Tarihi: 06.06.2019.
86. Essendoubi, M., Toubas, D., Lepouse, C., Leon, A., Bourgeade, F., Pinon, J. M., Manfait, M., and Sockalingum, G. D. (2007). Epidemiological investigation and typing of *Candida glabrata* clinical isolates by FTIR spectroscopy. *Journal Microbiol Methods*, 71, 325-331.
87. Kane, S. R., Ashby, P. D., and Pruitt, L. A. (2008). ATR-FTIR as a Thickness Measurement Technique for Hydrated Polymer-on-Polymer Coatings. *Wiley Inter Science*, DOI: 10.1002/jbm.b.31436.
88. Lin, S. Y., and Wang, S. L. (2011). Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: Some dipeptide drugs as examples. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 461-478.
89. 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.
90. İnternet: Sürekli Emisyon Ölçüm Sistemi (SEÖS) ve FTIR Teknolojisi. URL: <https://www.setteknik.com.tr/surekli-emisyon-olcum-sistemlerinde-ftir-teknolojisi>, Son Erişim Tarihi: 06.06.2019.
91. Özkan, E. (2011). *FT-IR Spektroskopisi Kullanarak Tahribatsız Tereyağı Kalitesi Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 5-6.
92. Webster, J. G. (Ed). (1999). *The Measurement, Instrumentation, and Sensors: Handbook*. Springer Science & Business Media, 70.
93. Yüzer, D. (1993). *Fullerenlerin Çeşitli Türevlerinin Sentezi ve Bu Türevlerin İyon Seçici Elektrot Yapımında Kullanılmaları*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 24-63.
94. Thomas, J. D. R. (1981). *Ion-Selective Electrode Reviews*. Wales: Pergamon Press, 90.
95. Schmitt, T. M. (2001). *Analysis of Surfactants*. Michigan: CRC Press, 511.
96. Duhart, B. T. (1976). *Determining Tetrafluoroborates: An Evaluation of the Fluoroborate*. USA: Environmental Protection Agency, 1-3.
97. Hassan, S. S. M. and Elmosalami, M. A. F. (1986). A new tetrafluoroborate liquid membrane electrode for selective determination of boron. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 325(2), 178-180.
98. Ma, T. S., Saad, S., and Hassan, M. (1982). *Organic Analysis Using Ion-Selective Electrodes* (Vol II). London: Academic Press, 82-84.

99. Kumar, S., Pavani, K., Babu, A. M., Giri, N. K., Rai, S. B. and Moorthy, L. R. (2010). Fluorescence characteristics of Dy^{3+} ions in calcium fluoroborate glasses. *Journal of Luminescence*, 130, 1916–1923.
100. Grasselli, J. G. and Cameron, D. G. (1985). *1985 International Conference on Fourier and Computerized Infrared Spectroscopy*. Canada: International Society for Optical Engineering, 200.
101. Chehimi, M. M. (2012). *Aryl Diazonium Salts: New Coupling Agents in Polymer and Surface Science*. France: John Wiley & Sons, 73.
102. Leoni, P., Sommovigo, M., Pasqualli, M., Midollini, S., Braga, D. and Sabatino, (1991). Coordinated water/anion hydrogen bonds and Pd-H bond acidity in cationic palladium (II) aquo hydrides and the x-ray crystal and molecular structures of trans- $[(Cy_3P)_2Pd(H)(H_2O)]BF_4$ (Cy= cyclohexyl). *Organometallic*, 10(4), 1038-1044.
103. Goel, N., Sinha, N. and Kumar, B. (2013). Growth and properties of sodium tetraborate decahydrate single crystals, *Materials Research Bulletin*, 48, 1632–1636.
104. Giúdice C. A., and Benítez J. C. (2001). Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coatings, *Progress in Organic Coatings*, 42(1-2), 82-88.
105. Boynueğri, T. A. and Gürü, M. (2017). Catalytic Dehydrogenation of Calcium Borohydride by Using Hydrogel Catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 17869-17873.



EK-1. BF_4^- iyon Seçici Elektrodun Kalibrasyonu İçin Kullanılan Stok Çözeltisi Hazırlama

1000 ppm konsantrasyonunda stok çözelti hazırlanmıştır.

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ yada } \text{ppm} = \frac{\text{g çözünen}}{\text{g çözelti}} \text{ olarak ifade edilir.}$$

1000 ppm çözelti için;

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

1000 ppm çözelti için kullanılması gereken sodyum floroborat miktarının bulunması;

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

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

100 ppm çözelti için;

$$M_1.V_1 = M_2.V_2$$

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

$$V_1 = 10 \text{ ml}$$

Stok çözeltiden 10 ml alınır ve su ile 100 ml'ye tamamlanır.

10 ppm çözelti için;

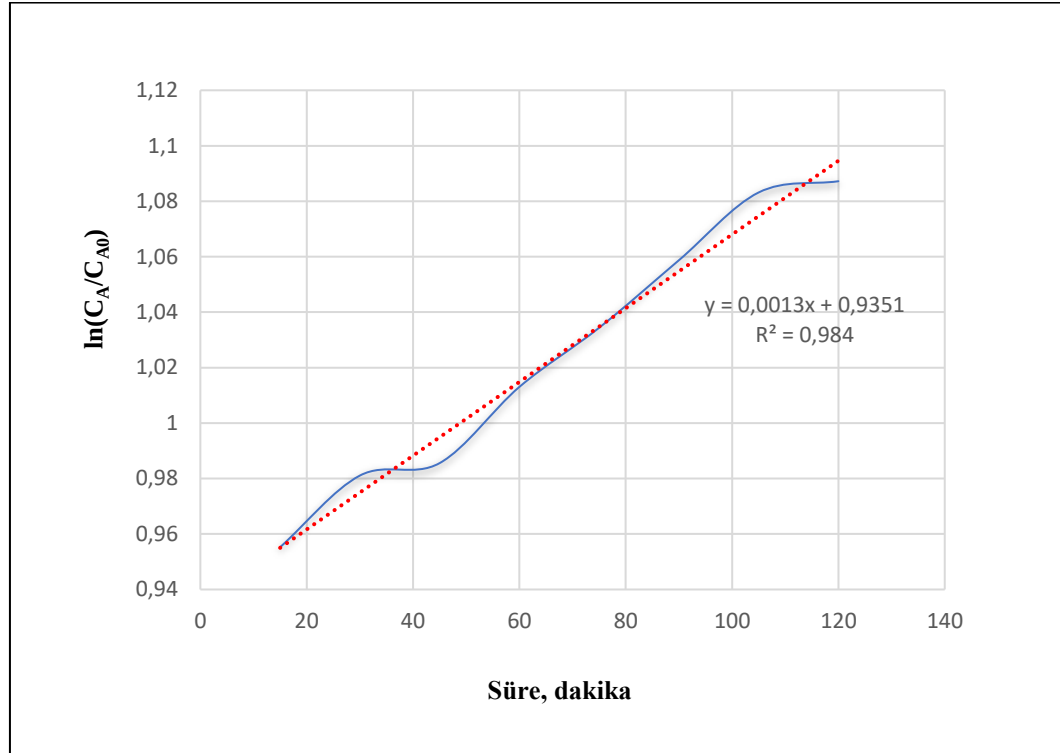
$$1000 \text{ ppm} \times V_1 = 10 \times 100$$

$$V_1 = 1 \text{ ml}$$

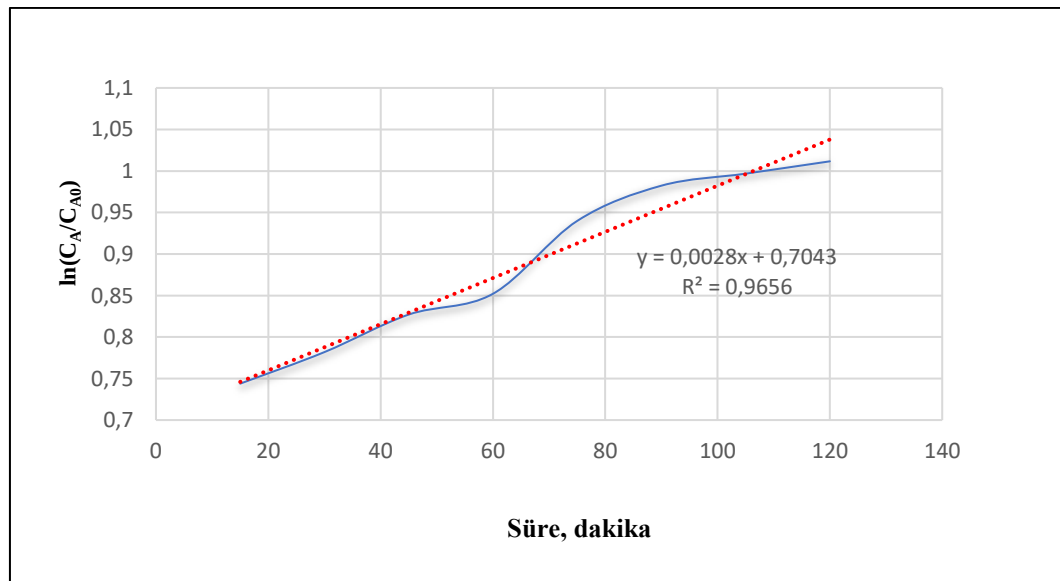
Stok çözeltiden 1 ml alınır ve su ile 100 ml'ye tamamlanır.

EK-2. Kalsiyum Floroborat İçin Elde Edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'ye Karşı t Grafikleri

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

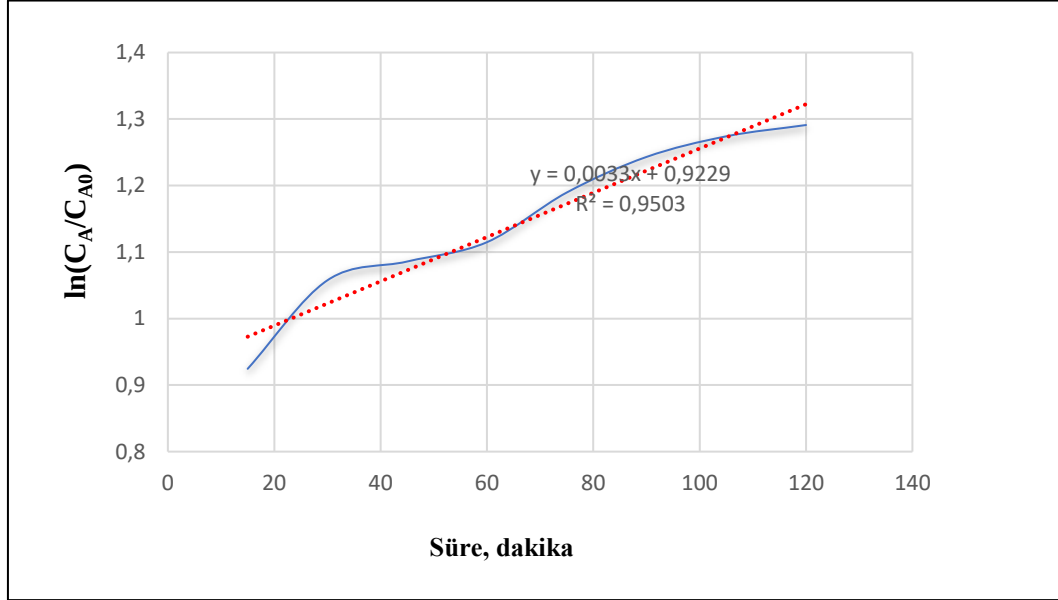


Kalsiyum floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı t grafiği (50°C)

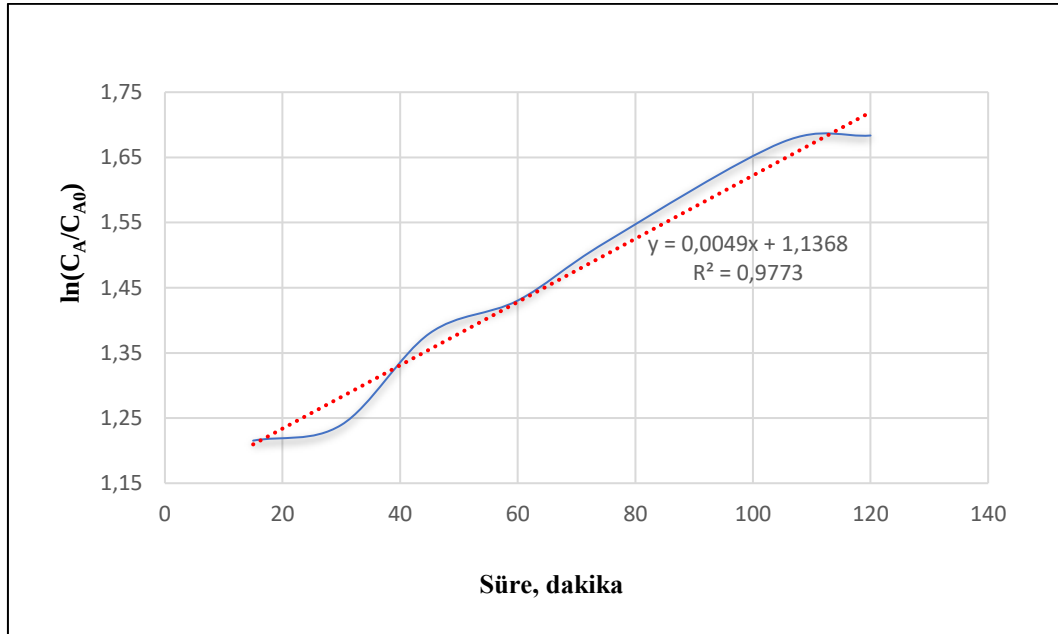


EK-2. (devam) Kalsiyum Floroborat İçin Elde Edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'ye Karşı t Grafikleri

Kalsiyum floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı t grafiği (70°C)

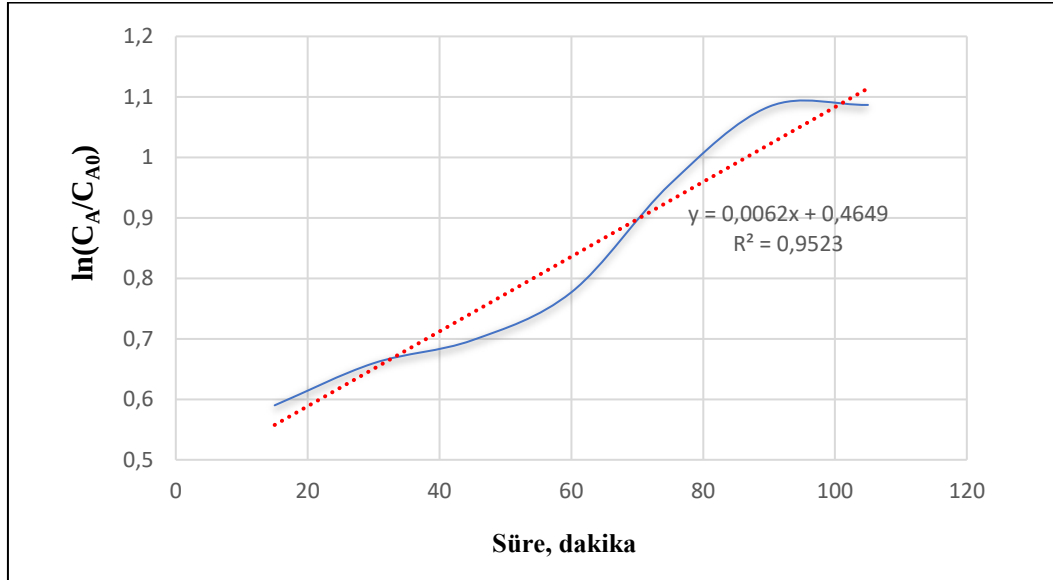


Kalsiyum floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı t grafiği (90°C)



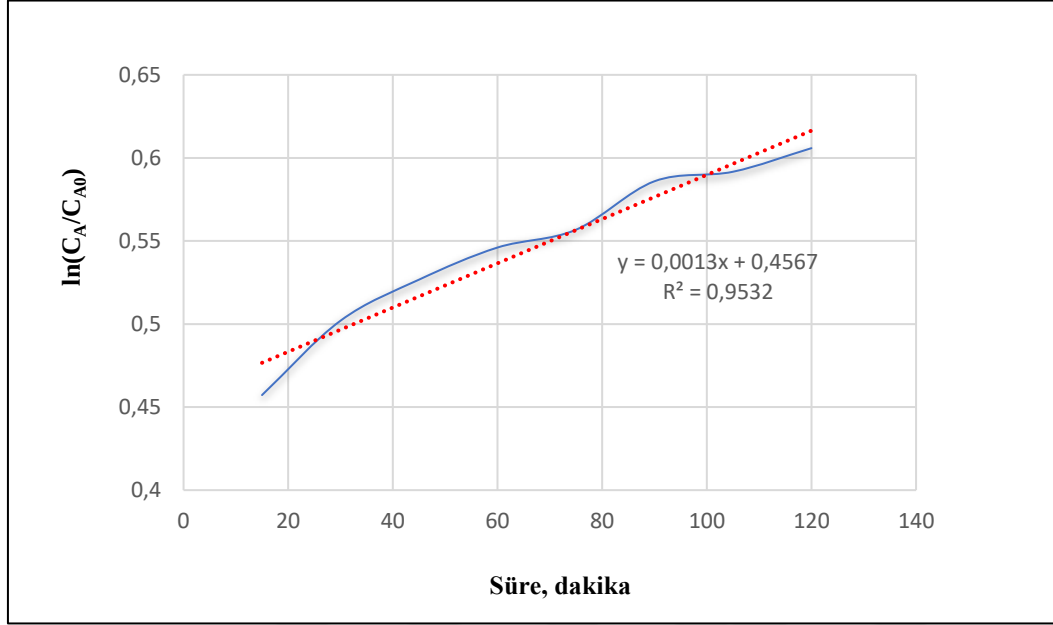
EK-2. (devam) Kalsiyum Floroborat İçin Elde Edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'ye Karşı t Grafikleri

Kalsiyum floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı t grafiği (100°C)

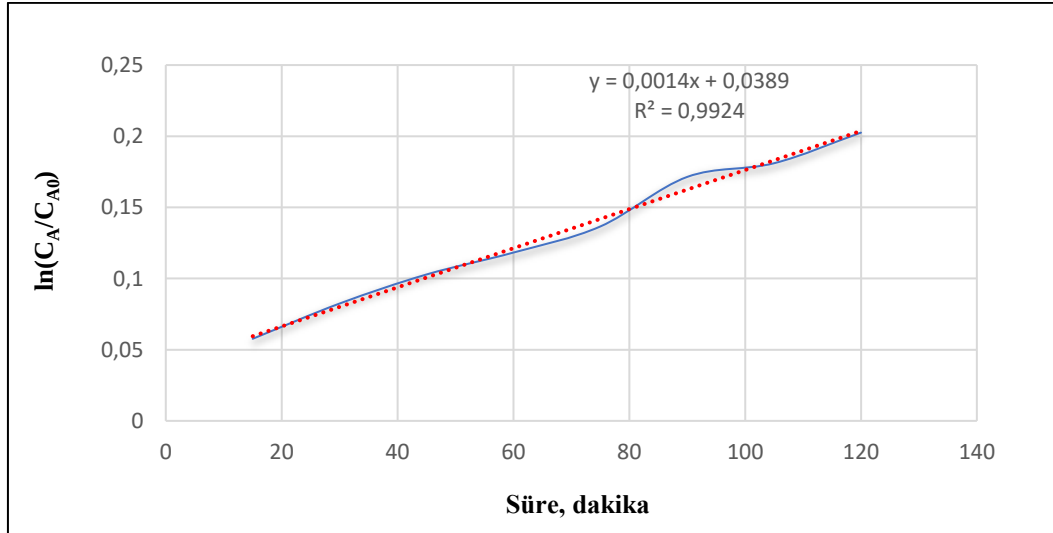


EK-3. Magnezyum Floroborat İçin Elde Edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a Karşı t Grafikleri

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

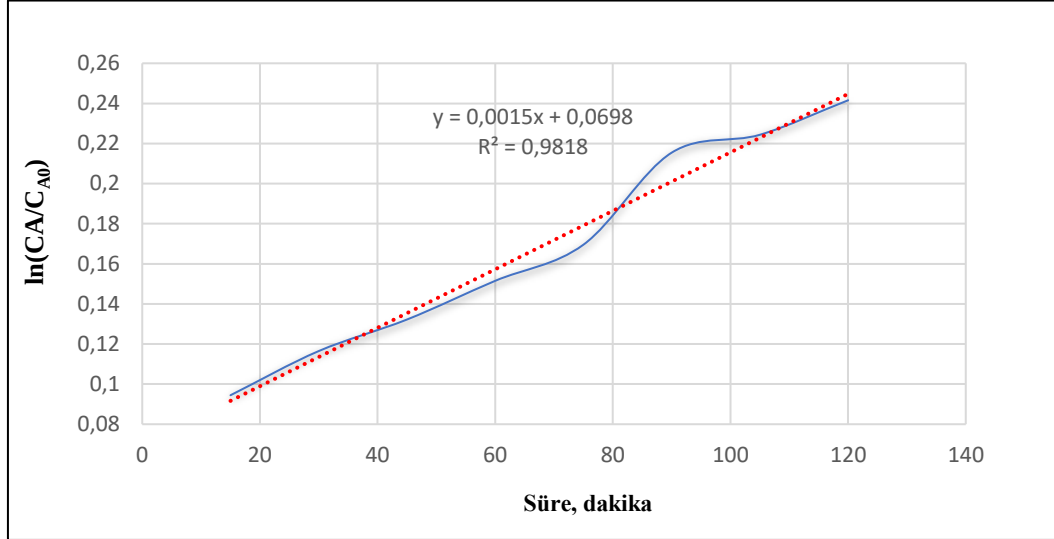


Magnezyum floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı t grafiği (40°C)

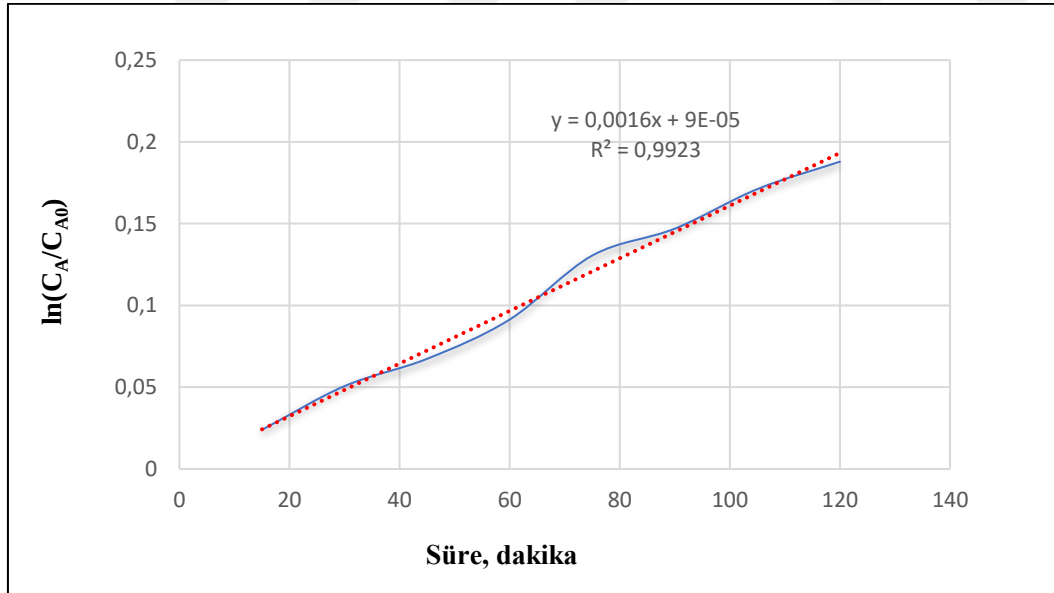


EK-3. (devam) Magnezyum Floroborat İçin Elde Edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a Karşı t Grafikleri

Magnezyum floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı t grafiği (50°C)

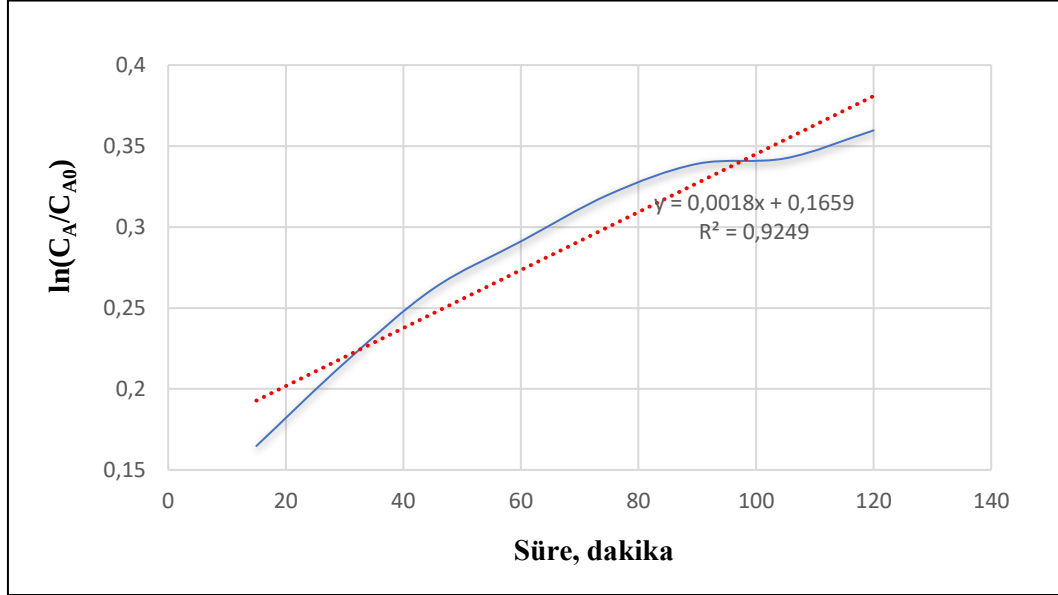


Magnezyum floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı t grafiği (60°C)



EK-3. (devam) Magnezyum Floroborat İçin Elde Edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a Karşı t Grafikleri

Magnezyum floroborat için elde edilen $\ln(C_A/C_{A0})$ 'a karşı t grafiği (70°C)



EK-4. Reaktiflerin ve Kalsiyum Floroborat ve Magnezyum Floroboratın Katolog Fiyatları

Çizelge 4.1. Reaktiflerin ve kalsiyum floroborat ve magnezyum floroboratın katolog fiyatları

Reaktifler	Alınan Firma	Katolog Numarası	Fiyatı (TL)*
CaO	Sigma-Aldrich	CAS Number: 1305-78-8-500 G	707,07
MgCO ₃	Sigma-Aldrich	CAS Number: 23389-33-5- 500 G	2912
HBF ₄	ACROS Organics	CAS Number:16872-11-0-2500 G	2059,33
Ca(BF ₄) ₂	Alfa Aesar	CAS Number: 13814-93-2- 25 G	1474,2
Mg(BF ₄) ₂	SynQuest Labs	CAS Number: 14708-13-5 G	1137,35

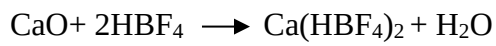
* 05.01.2021 tarihindeki Euro nun TL karşılığı

EK-5. Maliyet Analizi

Kalsiyum floroborat ve magnezyum floroboratın yaş yöntemle üretilmiştir. Bu yöntem için hammadde maliyetleri baz alınarak hesaplama yapılmıştır.

1 g $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ üretmek için gerekli olan reaktif miktarlarının hesabı

Eşitlik 3.1 için gerekli reaktif miktarlarının hesabı



Reaktiflerin molekül ağırlıkları;

$\text{CaO} = 56,07 \text{ g/mol}$

$\text{HBF}_4 = 87,81 \text{ g/mol}$

Çizelge 5.1. 1 mol kalsiyum floroborat üretmek için stokiyometrik katsayılar

	Stokiyometrik Katsayılar
CaO	1
HBF ₄	2

$$1 \text{ g } \text{Ca}(\text{BF}_4)_2 = 1 \text{ g} \times \frac{\text{gmol}}{231,987 \text{ g}} = 0,00431 \text{ mol}$$

Gerekli CaO miktarı = $0,00431 \times \text{Stokiyometrik Katsayı} \times \text{Moleküler Ağırlık}$

$$\text{CaO} = 0,00431 \times 1 \times 56,07 = 0,2416 \text{ g}$$

HBF₄ için stokiyometrik katsayı 2 dir. Fakat CaO/HBF₄ mol oranı 1/4 olduğu durumda en yüksek verimde $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ üretildiğinden ;

Gerekli HBF₄ miktarı = $0,00431 \times 4 \times \text{Moleküler Ağırlık}$

$$\text{HBF}_4 = 0,00431 \times 4 \times 87,81 = 1,511 \text{ g}$$

Gerekli reaktiflerin miktarları hesaplanmış ve gerekli reaktiflerin 1 g fiyatları Çizelge 5.3'te verilmiştir.

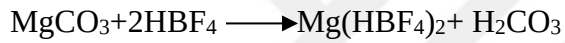
EK-5. (devam) Maliyet analizi

Bu yöntemle 1 g kalsiyum floroborat üretmek için gerekli reaktif maliyeti 0,2389 TL olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.2. Yaş yöntemle 1 g kalsiyum floroborat üretmek için gerekli maliyet

Reaktifler	Miktar	Fiyatı, TL/g	Miktar × Fiyat (TL/g)
CaO	0,2416	1,414	0,342
HB ₄	0,966	4,118	3,978
			Toplam = 4,32
Ca(BF ₄) ₂ (ticari)			60

1 g Mg(BF₄)₂ üretmek için gerekli olan reaktif miktarlarının hesabı



Reaktiflerin molekül ağırlıkları;

$$\text{MgCO}_3 = 84,31 \text{ g/mol}$$

$$\text{HB}_4 = 87,81 \text{ g/mol}$$

Çizelge 5.3. 1 mol magnezyum floroborat üretmek için stokiyometrik katsayılar

	Stokiyometrik Katsayılar
MgCO ₃	1
HB ₄	2

$$1\text{g Mg}(\text{BF}_4)_2 = 1 \times \frac{\text{gmol}}{197,9142} = 0,005042 \text{ mol}$$

Gerekli MgCO₃ miktarı= 0,005042 × Stokiyometrik Katsayı × Moleküler Ağırlık

$$\text{MgCO}_3 = 0,005042 \times 1 \times 84,31 = 0,4260 \text{ g}$$

HB₄ için stokiyometrik katsayı 2 dir. Fakat MgCO₃/HB₄ mol oranı 1/3 olduğu durumda en yüksek verimde Mg(BF₄)₂ üretildiğinden ;

EK-5. (devam) Maliyet analizi

Gerekli HBF_4 miktarı = $0,005042 \times 3 \times \text{Moleküler Ağırlık}$

$$\text{HBF}_4 = 0,005042 \times 3 \times 87,81 = 1,3282 \text{ g}$$

Gerekli reaktiflerin miktarları hesaplanmış ve gerekli reaktiflerin 1 g fiyatları Çizelge 5.4.'de verilmiştir. Bu yöntemle 1 g magnezyum floroborat üretmek için gerekli reaktif maliyeti 1,8159 TL olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.4. Yaş yöntemle 1 g magnezyum floroborat üretmek için gerekli maliyet

Reaktifler	Miktar	Fiyatı (TL/g)	Miktar $\times$ Fiyat (TL/g)
MgCO_3	0,4260	5,824	2,481
HBF_4	1,3282	4,118	5,4695
			Toplam = 7,9505
$\text{Mg}(\text{BF}_4)_2(\text{ticari})$			227

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜNGÖR, Gülden
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 27.06.1986, Balıkesir
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (555) 641 9064
 E-posta : guldengungor86@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2011
Lise	Rahmi Kula Anadolu Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2020-Halen	Bor Araştırma Enstitüsü	Kimya Mühendisi
2015-2020	TSE	İnceleme Uzmanı
2013	Yavaşçalar A.Ş.	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Güngör, G., Aydın Yılmaz, D., ve Gürü, M. (2019, 17-19 Nisan). *Kalsiyum Oksitten Kalsiyum Floroborat Sentezi ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği*, Uluslararası Bor Sempozyumunda sunulmuş bildiri, Nevşehir, 715-720.

Hobiler

Okumak, müzik dinlemek, gezmek.



GAZİ GELECEKTİR..