
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BARYUM FLOROBORAT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Esranur YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞUBAT 2023

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmasında 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.

Esranur YILMAZ

15/02/2023

BARYUM FLOROBORAT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Esranur YILMAZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2023

ÖZET

Gelişen teknoloji ile birlikte geniş kullanım alanına sahip bor bileşikleri endüstrinin vazgeçilmez ürünlerinden biri olmuştur. Elenmentel bor, boranlar, bor hidrür, boratlar ve floroboratlar özel bor ürünlerinden en yaygın olarak kullanılanlardır. Özellikle floroboratlar endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Bu çalışmada baryum floroborat öncelikle mekanokimyasal yöntem ile sentezlenmiş olup takibinde yaş yöntem uygulanarak elde edilmiştir. Birinci yöntemde elementel bor ve baryum florürden değişen mol oranlarında numuneler hazırlanmış ve bilyeli değirmende 2000 dakika boyunca mekanokimyasal işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonucunda optimum reaktant mol oranı belirlenmiştir. Değişen sürelerde deneylere devam edilmiş ve optimum süre belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda optimum mol oranı ($nB/nBaF_2$) 0,85, optimum süre 2000 dakika ve optimum şartlardaki verim ise %61,24 olarak bulunmuştur. Diğer sentez yöntemi olan yaş yöntem metodunda ise reaktant olarak floroborikasit ve baryum peroksit kullanılmıştır. Optimum reaktant mol oranı, süre ve sıcaklık belirlenmiştir. Optimum mol oranı ($nHBF_4/nBaO_2$) 1:3, optimum sıcaklık 60℃ ve süre 120 dakika olarak tespit edilmiştir. Optimum verim %98,05 olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen baryum floroborat numunelerinin FT-IR, partikül boyut ölçümleri, XRD ve TGA analizleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın son aşamasında yaş yöntem ile sentezlenen baryum floroboratın pamuklu kumaşlara uygulanabilirliğine yönelik parametreler (daldırma sıcaklığı, süresi ve çözelti konsantrasyonu) incelenmiştir. Baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşlara uygulanan FT-IR analizi neticesinde baryum floroborat molekülleri ile selüloz arasında etkileşim olduğu görülmüştür. Bunlara ilave olarak, alev geciktirici özelliğinin incelenmesi için LOI testleri yapılmıştır. LOI test sonucuna göre baryum floroboratın etkin bir alev geciktirici olduğu tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Baryum floroborat, mekanokimyasal yöntem, yaş yöntem, alev geciktirici
Sayfa Adedi : 105
Danışman : Prof. Dr. Fatih AKKURT

RESEARCH OF BARIUM FLUOROBORATE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICABILITY

(M. Sc. Thesis)

Esranur YILMAZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2023

ABSTRACT

Boron compounds with a wide range of uses combined with evolving technology have become one of the industry's most essential products. Elemental boron, boranes, boron hydride, borates and fluoroborates are the most commonly used products from special boron products. Especially fluoroborates are used in many areas in the industry. In this study, barium fluoroborate was synthesized primarily by mechanochemical method and followed by wet method. In the first method, samples were prepared at varying mole rate from elemental boron and barium fluoride and mechanochemical processing was carried out at the ball mill for 2000 minutes. As a result of the process, the optimum reactant mole ratio was determined. Experiments have been continued at varying times and optimum time has been determined. The optimum mole ratio ($nB/nBaF_2$) was 0.85, the optimal time was 2000 minutes and the efficiency in optimal conditions is 61.24% as a result of the experiments. In the wet method, which is the other synthesis method, fluoroboric acid and barium peroxide were used as reactants. The optimum reactant mole ratio, time and temperature are specified. The optimum molar ratio ($nHBF_4/nBaO_2$) was found to be 1:3, optimum temperature 60°C and time 120 minutes. the optimal yield is calculated as 98.05%. Characterization of the synthesized barium fluoroborate samples were carried out with FT-IR, particle size measurements, XRD and TGA analyses. It was observed that there was an interaction between barium fluoroborate molecules and cellulose as a result of FTIR analysis applied to fabrics treated with barium fluoroborate. In the last stage of the study, the parameters for applying on cotton fabrics to barium fluoroborate synthesized by the wet method (immersion temperature, time and solution concentration) have been examined. In addition, LOI tests were performed to examine the flame retardant property. According to the LOI test result, the barium fluoroborate was found to be an effective flame retardant.

Science Code : 91213
Key Words : Barium fluoroborate, mechanochemical method, wet method, flame retardant
Page Number : 105
Supervisor : Prof. Dr. Fatih AKKURT

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi birikimi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve beni hep destekleyen, kendsini örnek aldığım kıymetli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Fatih AKKURT'a, çalışmamda her türlü bilgi ve tecrübeleri ile katkıda bulunan Resul BİBEROĞLU ve Nasibe ARSLAN'a çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olup bana güç veren canım annem ve babam Emire-Zekeriya YILMAZ'a ve canım kardeşim Merve YILMAZ'a teşekkür ederim. İyi ki varsınız.

Çalışmanın gerçekleşmesinde katkılarından dolayı Ulusal Bor Araştırma Enstitüsüne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI 3

2.1. Bor Elementinin Tarihçesi ve Genel Özellikleri 3

2.2. Borun Türkiye'deki Yeri 6

2.3. Borun Kullanıldığı Alanlar 7

2.3.1. Cam sanayi 8

2.3.2. Seramik sanayi 8

2.3.3. Temizlik ürünleri sanayisi 8

2.3.4. Sağlık sektörü 9

2.3.5. Tarım 9

2.3.6. Nükleer enerji 10

2.3.7. Savunma sanayi 10

2.3.8. Teknolojik ürünler 11

2.3.9. Yakıt enerjisi 11

2.3.10. Metalurji sektörü 12

2.3.11. Bor fiberler 12

Sayfa

2.3.12. Alev geciktiriciler 13

2.3.13. Diğer kullanım alanları 13

2.4. Özel Bor Bileşikleri 14

2.4.1. Floroboratlar 18

2.5. Alev Geciktirici Malzemeler 21

2.6. Yanma Önleyici Test Metotları 24

2.7. Literatür Araştırması 26

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ 35

3.1. Deneysel Çalışmalar 35

3.1.1. Mekanokimyasal yöntemle baryum floroborat sentezi 35

3.1.2. Yaş yöntem ile baryum floroborat sentezi (baryum peroksit ve floroborikasit kullanılarak baryum floroborat sentezi) 40

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları 41

3.2.1. Fourier transform ınfrared (FT-IR) analizi 41

3.2.2. Partikül boyut analizi 42

3.3.3. X ışını kırınım analizi (XRD) 43

3.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA) 44

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 45

4.1. Mekanokimyasal Yöntem 45

4.2. Yaş Yöntem ile Baryum Floroborat Sentezi 50

4.3. Yaş Yöntem Karakterizasyon İşlemleri 53

4.3.1. FT-IR analizi 53

4.3.2. Partikül boyut analizi 54

4.3.3. X ışını kırınım (XRD) analizi 55

4.3.4. Termal analiz (TGA) 56

4.4. Kumaşlara Uygulanabilirlik Çalışmaları 57

Sayfa

4.4.1. Yaş yöntemle sentezlenen baryum floroboratın kumaşlara uygulama yöntemleri, koşulları ve işlem görmüş kumaşların FT-IR analizi 57

4.4.2. Kumaşların termal analizi 60

4.4.3. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi 61

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 65

KAYNAKLAR 69

EKLER 75

EK-1. Kalibrasyon Grafiği FTIR Spektrumları 76

EK-3. Optimum Mol Oranı İçin Örnek Hesaplama 92

EK-4. Optimum Süre Belirlenmesi İçin Kullanılan FT-IR Spektrumları 93

EK-5. Optimum Süre İçin Verim Hesaplama 97

EK-6. Yaş Yöntem Sonucu Sentezlenen Baryum Floroboratın Partikül Boyut Analizi Sonucu 99

EK-7. Reaktiflerin Katolog Fiyatları 101

EK-8. Maliyet Analizi 102

ÖZGEÇMİŞ 105

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Bor madeni özellikleri 4

Çizelge 2.2. Kristal borun yapı ve kafes parametre değerleri 4

Çizelge 2.3. Ticari olarak en çok kullanılan bor bileşikleri..... 5

Çizelge 2.4. Bor rezerv miktarının ülkelere dağılımı 5

Çizelge 2.5. Bor minerallerinin rezerv miktarları..... 6

Çizelge 2.6. Enerji kaynakları ve bu kaynaklardan elde edilen enerji değerleri 12

Çizelge 2.7. Alev geciktirici malzemelerin LOI değerlerine göre sınıflandırılması 25

Çizelge 3.1. Reaktantlar ve özellikleri..... 38

Çizelge 4.1. Baryum floroborat için infrared bant değerleri 47

Çizelge 4.2. nB/nBaF2 değeri 0,85 olan numunenin farklı reaksiyon sürelerine karşılık gelen pik alan değerleri 49

Çizelge 4.3. Baryum Floroborat sentezinin reaksiyon parametreleri 51

Çizelge 4.4. Baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşların farklı koşullardaki kütle artış oranları..... 57

Çizelge 4.5. LOI testinte kullanılan kumaş bilgileri..... 61

Çizelge 4.6. Kontrol numunesi ve Baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşların kütle artış oranı ve LOI değerleri 62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Rafine borun ürün üretim şeması 7

Şekil 2.2. Sektörel bazda bor tüketimi..... 7

Şekil 3.1. Öğütme kabındaki bilye hareketi..... 37

Şekil 3.2. Partikül boyutunun zamana bağlı değişimi 38

Şekil 4.1. 0,04 g ticari $NaBF4$'ın FT-IR spektrumunda seçilen pik alanı 45

Şekil 4.2. Kalibrasyon grafiği..... 46

Şekil 4.3. Farklı BaF2/B mol oranlarına sahip numunelerin FT-IR spektrumları..... 47

Şekil 4.4. nB/nBaF2 değeri 0,85:1 olan numunenin FT-IR spektrumu..... 48

Şekil 4.5. Verimin mol oranı (nB/nBaF2) ile değişimi 48

Şekil 4.6. Farklı sürelerde elde edilen FT-IR spektrumları 49

Şekil 4.7. Verimin öğütme süresi ile değişimi..... 50

Şekil 4.8. Reaktant mol oranının (nHBF4/nBaO2) verim üzerine etkisi..... 51

Şekil 4.9. Sıcaklığın verime etkisi 52

Şekil 4.10. Aynı miktarda alınan baryum floroboratın farklı sıcaklıklardaki FT-IR spektrumları..... 54

Şekil 4.11. Yaş yöntem ile sentezlenen baryum floroboratın partikül boyut analizi..... 55

Şekil 4.12. Sentezlenen baryum florboratın XRD analizi 56

Şekil 4.13. Yaş yöntemle sentezlenen ürüne ait TGA analizi 56

Şekil 4.14. Baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşlardaki değişim 58

Şekil 4.15. Baryum floroborat uygulanmış kumaş ve ham kumaşın FT-IR analizlerinin karşılaştırılması..... 60

Şekil 4.16. Ham kumaş ve baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşların TGA analizi 61

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.1. LOI test cihazı 25

Resim 3.1. a) Speks tip öğütücü, b) Gezagen tip öğütücü, c) Atritör tip öğütücü..... 36

Resim 3.2. Glove Box cihazı 39

Resim 3.3. Paslanmaz çelik reaktörler ve speks tipi öğütücü cihaz 39

Resim 3.4. Pelet hazırlamada kullanılan kalıp ve pres 42

Resim 3.5. FT-IR Spektrometre cihazı 42

Resim 3.6. Malvern Mastersizer 3000 cihazı 43

Resim 3.7. Malvern Panalytical Empyrean XRD cihazı 43

Resim 3.8. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)..... 44

Resim 4.1. Sentezlenen baryum floroborat 53

Resim 4.2. Kullanılan kumaşlar 62

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
°C	Sıcaklık, Celcius
cm^{-1}	Dalga sayısı
dk	Dakika
g	Gram
L	Litre
MJ	MegaJoule
rpm	Dakikadaki devir sayısı
Θ	Kırınım açısı

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
ASTM	American Society for Testing and Materials
$Ba(BF_4)_2$	Baryum Floroborat
BaO_2	Baryum Peroksit
BF_4^-	Floroborat iyonu
FT-IR	Fourier transform infrared spektrumu
HBF_4	Foroborik asit
LOI	Sınırlı oksijen indeksi
XRD	X Işını Kırınım Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Ülkemiz sahip olduğu bor madeni rezervleri açısından çok önemli bir paya sahiptir. Borun cevher kalitesinin yüksek e birçok alanda yaygın kullanıma sahip olması önemini her geçen gün artırmaktadır. Bor madeni; cam, nükleer, sağlık, seramik, savunma, tarım gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca borun yüksek yanma sıcaklığına sahip olması, yanma sonucunda çevreyi kirletecek ürünler açığa çıkarmaması ve yanma sonucunda oluşan ürünlerin kolaylıkla aktarılabilmesi özelliği ile yakıt hücrelerinde de kullanılmaktadır. Teknolojik gelişmelerle birlikte kullanım alanı gün geçtikçe artmaktadır.

Ülkemiz dünya bor madeni kaynağının yaklaşık % 73'üne sahiptir. Bu da dünya bor madeni sektöründe Türkiye'nin en önemli bor ihracatçısı olmasını da beraberinde getirmiştir. Ağırlıklı olarak yarı mamul formunda satılan bor, boru satın alan ülkeler tarafından işlenerek yüksek katma değerli ürünler olarak ekonomilerine kazandırmaktadırlar. Bu sebeple Türkiye sahip olduğu bor rezervleri ile dünya bor sektöründeki konumunu daha ileri düzeye getirebilmek için katma değeri yüksek bor uç ürünlerini üreten teknolojiler geliştirmeye ihtiyaç duymakta ve buna yönelik faaliyetler de ülkemizde ağırlık kazanmaktadır.

Önemli bor ürünlerinden biri de floroboratlardır. Floroboratlar; tekstil sanayinde ürünlere alev geciktirici özelliği kazandırırken, polimerizasyon tepkimelerinde ve organik ürünlerin üretiminde kataliör, mantar ve haşerelere karşı pestisit, cam sanayinde optik özellikler artırıcı olarak kullanılmaktadır. Alev geciktirici olarak kullanılan ürünlerin uygulandıkları malzemelerin temel yapısına zarar vermemeleri beklenmektedir. Yangınlarda oluşan zararı en aza indirebilmek için kaplama, kâğıt, elektronik, tekstil, havacılık, yapıştırıcı ve ağaç ürünleri endüstrilerinde kullanılan ürünlerin yapısına alev geciktiren ve duman oluşumunu engelleyen katkı malzemelerinin eklenmesinin önemi her geçen gün artmaktadır. Alev geciktirici ürünlerin tercih edilmesinin ana sebebi, eklendikleri malzemelerde alevin ilerlemesini ve yayılmasını geciktirmesi ya da engellemesidir. Borlu bileşiklerde endüstrilerde kullanılan malzemelere eklenerek, eklendikleri malzemelere zor tutuşma özelliği kazandırmaktadırlar. Kullanılan borlu bileşikler yanma esnasında toksik gaz yayılımına neden olmaması ile doğaya zarar vermeyen ürünler olarak nitelendirilmektedir.

Yapılan çalışmada üretimi ülkemizde gerçekleşmeyen özel bor ürünlerinden baryum floroboratın sentezi, karakterizasyonu ve alev geciktirici ürünlerden biri olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla baryum floroboratın farklı metotlarla üretimi gerçekleştirilmiş ve üretimi gerçekleştirilen baryum floroborat moleküllerinin yapıları hakkında bilgi edinmek için karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Üretilen maddenin uygulanabilirliğine yönelik olarak sentezlenen baryum floroborat pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise söz konusu pamuklu kumaşların karakterizasyonu ile sınırlayıcı oksijen indeksi testi (LOI) vasıtasıyla alev geciktirici özelliği tespit edilerek pamuklara uygulanabilirlikleri tespit edilmiştir.

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

2.1. Bor Elementinin Tarihçesi ve Genel Özellikleri

Bor madeni tarihte ilk olarak uzak doğudan Babiller tarafında boraks olarak ithal edilmiş ve ithal edilen boraks altın işleme sektöründe kullanılmıştır. Bor madeninin eski Mısırda tıpta (mumyalama işlemlerinde) ve metalürjide kullanıldığı bilinmektedir. Boraksın ilk temin yeri Tibet gölleridir. Eski Yunan ve Roma İmparatorluklarında borlu bileşikler temizlik malzemesi olarak kullanılmıştır. Sağlık alanında M.S. 875 yılında Arap doktorlar tarafından kullanıldığı bilinmektedir. Boratları Avrupa'ya Marco Polo Tibet'ten götürmüştür. [1].

1702 yılında kimya öğretmeni William Homberg tarafından boraks ve demir sülfat ısıtılarak ilk borik asit (H_3BO_3) oluşturulmuştur. Yıl 1771'de İtalya'daki Toskana bölgesinde sıcak sularda katı borik asit (sasalit) keşfedilmiştir. Sir Humphry, L.J. Thenard ve Gay Lussac tarafından 1808'de elementel bor bulunmuştur. 1830'da İtalya'da borik asit (H_3BO_3) üretimi yapılmıştır. İlk ticari olarak bor madenciliği 1852'de başlamıştır. Bor madeni 1870 yılında gıda sanayisinde kullanılmıştır.1909 yılında yüksek saflıkta bor Ezekiel Weintroub tarafından sentezlenmiştir. Kanser hastalığı tedavisinde de 1950 yılında kullanılmıştır.1987 yılında da bor madeni ile ilgili klinik araştırmalar başlamıştır [2].

Bor elementi periyodik cetvelin 3A grubunda bulunur. Atom ağırlığı 10,81 ve atom numarası 5'tir. Ametal olarak kabul edilse de metalik özelliklere de sahiptir ve metaloid olarak adlandırılır. Bor madeni doğada serbest olarak bulunmaz, tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Isıya dayanıklı olan Bor cevheri çok serttir ve beyaz bir kayayı andırır. Kristal görünümlü bor, görünümü ve optik özellikleri karşılaştırıldığında elmasa benzer özelliktedir. Bor elmastan sonra en sert elementtir. Yeryüzünde en yaygın 51'nci elementtir[3].

Yüksek konsantrasyonlar ve önemli ekonomik getirilere sahip bor yatakları dünyada en çok Türkiye'de ve Amerika'da bulunmaktadır. Borun bulunduğu yüksek hidrotermal aktivite ve volkanik bölgelerdir [1].Bor madeninin özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Bor madeni özellikleri [4]

Grup Numarası	13	Oda Sıcaklığında Fiziksel Hal	Katı
Periyot Numarası	2	Erime Sıcaklığı	2077 ℃
Periyodik Tablo Blok Yeri	P	Kaynama Sıcaklığı	4000 ℃
Atom Numarası	5	Yoğunluk	2,34 g/cm^3
Atom Ağırlığı	10,811	Önemli İzotopu	^{11}B
Elektron Konfigürasyonu	[He]2s^{2}2p^1	CAS Numarası	7440-42-8

Borun elektrik iletkenliği oda sıcaklığında zayıftır ama sıcaklık yükseldikçe borun elektrik iletkenliği de yükselmektir. Borun proton ve elektron sayısı 5, nötron sayısı 6, atom çapı 1,78 A'dür. Borun nükleon başına bağlanma enerjisi 6,9 mega elektron volttur. Bor elementinin kristal kafes parametre değerleri Çizelge 2.2.'de yer almaktadır. Yer kürenin dış katmanı olan litosferde bor atomlarının az miktarda bulunması kısaca canlı yaşamında çok önemli elementler olan karbon, azot ve oksijen oranlarından düşük olması çok faydalı bir durumdur. Çünkü nükleon başına daha düşük bağlanma enerjisine sahip atomlar, hidrojen ve helyum ile daha kolay birleştirme tepkimelerine girer. Bor atomu bu tür tepkimelerle karbon, azot ve oksijenin üretilmesine yol açarlar.

Çizelge 2.2. Kristal borun yapı ve kafes parametre değerleri [5]

Kristal Yapı	Tetragonal Kristal		Hegzagonal Kristal	
Kafes Parametre Değeri	b c	8,13 8,57	b c	8,57 11,98

Elementel borun kimyasal yapısı; morfoloji ve parçacık boyutu ile ilişkilidir. Mikron büyüklüğündeki amorf yapıdaki bor kolayca ve nadir olarak şiddetli reaksiyona girer, ancak kristal yapıdaki bor daha az reaktiftir. Bor elementi, borik asit gibi ürünler oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda su ile reaksiyona girer. Mineral asitleri ile girdiği tepkimelerinde, temel ürün olarak borik asit oluşmaktadır. Yapısında değişen oranlarda bor oksit (B_2O_3) ihtiva eden; kolemanit, tinkal ve üleksit önemli bor minerallerindendir [6].

Birçok alanda kullanılan bor ve borlu bileşikler ülkelerin ekonomisi için önemli ürünlerdir. Dünyada bor bileşikleri yaklaşık olarak 220 çeşittir. Bor bileşiklerinin çok az bir bölümü endüstri için büyük önem taşımaktadır. Boraks, ksiberit, provertit, kernit, üleksit ve kolemanit ticari değere sahip bor bileşiklerindendir (Çizelge 2.3.). Bor bileşiğinin ticari değeri içerisindeki bor oksit (B_2O_3) niceliği ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

Boratlar genellikle sodyum borat, kalsiyum borat, magnezyum borat ve borosilikat olarak gruplandırılmaktadır [7].

Çizelge 2.3. Ticari olarak en çok kullanılan bor bileşikleri

Bileşiğin Adı	Bileşiğin Formülü
Aşarit	$Mg_2B_2O_5.H_2O$
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}.Cl$
Datolit	$Ca_2B_2Si_2O_9.H_2O$
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$
İnterit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$
İnyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$
Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_9.7H_2O$
Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$
Sassolit	H_3BO_3
Tinkal	$Na_2B_4O_7.10H_2O$
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$

Türkiye, Amerika Birleşik Devletleri ve Rusya bor rezervlerinin büyük miktarına sahip ülkelerdir. Çizelge 2.4'te ülkelerin sahip olduğu bor rezervlerinin dağılımı verilmektedir.

Çizelge 2.4. Bor rezerv miktarının ülkelere dağılımı [8]

Ülkeler	Toplam Bor Rezerv Miktarı (B_2O_3-Bin Ton)	Dağılım (%)
Arjantin	9.000	0,7
Kazakistan	15.000	1,2
Bolivya	19.000	1,5
Sırbistan	21.000	1,6
Peru	22.000	1,7
Çin	36.000	2,8
Şili	41.000	3,2
A.B.D	80.000	6,2
Rusya	100.000	7,8
Türkiye	939.782	73,6
Toplam	1.282.782	100

2.2. Borun Türkiye'deki Yeri

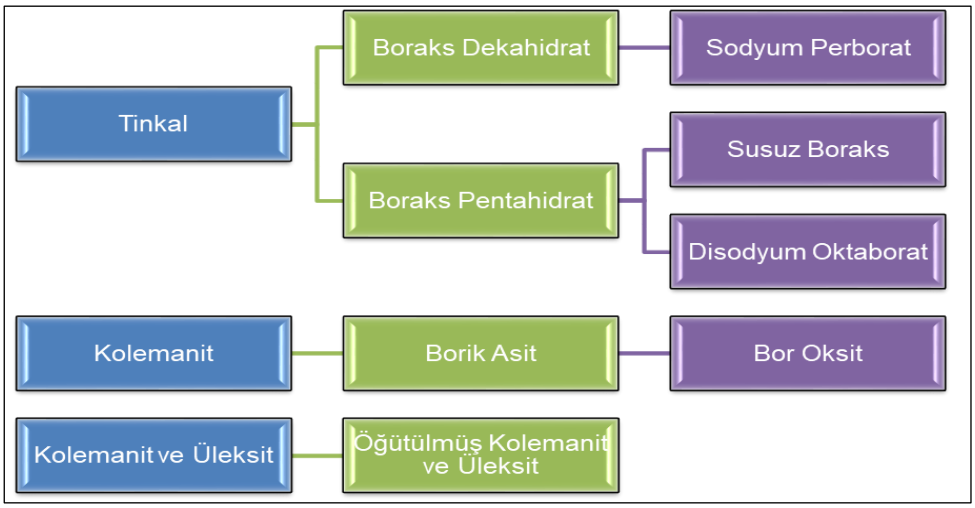
Dünyadaki bor minerallerinin toplam rezervinin 1.282 milyon ton-B_2O_3 olarak düşünülmektedir. Türkiye dünyaki bor kaynaklarının %73,6'sına sahiptir [8]. Türkiye'deki bor rezervleri Eskişehir'in Kırka ilçesi, Balıkesir'in Bigadiç ilçesi, Kütahya'nın Emet ilçesi ve Bursa'nın Kestelek ilçesindedir. Bu değerli madenin ülkemizde çıkarılması, işletimi ve pazarlama görevlerinin gerçekleştirilmesi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne 2840 numaralı kanun ile verilmiştir. Türkiye'de en çok rezerv kaynağına sahip bor mineralleri tinkal ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$) ve kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$)'tir. Tinkal yatakları Eskişehir'de, kolemanit yatakları ise Balıkesir, Kütahya ve Bursa şehirlerinde bulunmaktadır. Bunların yanı sıra Balıkesir'de üleksit rezervleri de bulunmaktadır. Ayrıca Bursa'da kolemanite ek olarak bazen üleksitte çıkarılmaktadır [8]. Bor minerallerinin rezerv miktaları Çizelge 2.5'te verilmektedir.

Çizelge 2.5. Bor minerallerinin rezerv miktarları [8]

Havza Adı	Miktar (Ton)
Emet Havzası (Kolemanit-Üleksit-Probertit)	1.803.491.939
Kırka Havzası(Tinkal)	811.468.299
Bigadiç Havzası(Kolemanit-Üleksit)	614.649.966
Kestelek Havzası (Kolemanit)	5.254.923
Toplam Rezerv Miktarı	3.234.865.128

Bor rezerv miktarı dağılımında en fazla paya Türkiye sahiptir. Ancak Amerika Birleşik Devletleri dünya bor ticaretine hâkim olan ülkedir. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki bor üretimi, uzun yıllardır iç pazarın yanı sıra uluslararası pazarında ihtiyaçlarına hizmet etmektedir. Türkiye yüksek rezerv ve cevher kalitesi avantajına sahip, ancak iç ve dış pazarlarda hala istenilen seviyede değildir.

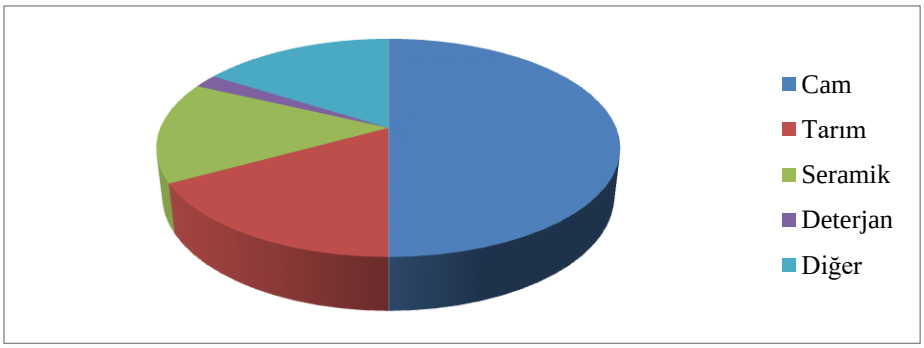
Eti Maden Müdürlüğü bünyesindeki işletmeler rafine bor ürünlerini üreterek ihracatını gerçekleştirmektedir. 2021 yılı sonunda Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün hazırladığı raporda rafine bor ürünlerinin üretim kapasitesi 2,75 milyon ton olarak açıklanmıştır [8]. Bor minerallerinin ve rafine bor ürünleri üretim şeması Şekil 2.1' de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Rafine borun ürün üretim şeması [8]

2.3. Borun Kullanıldığı Alanlar

Bor bileşikleri endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır, çoğu endüstride etken madde olarak ön plana çıkmakta ve önemi giderek artmaktadır. Bu sayede kullanım alanlarının sayısı da önemli ölçüde artırmaktadır. Genellikle ticari olarak tanımlanmakta ve içerdikleri bor oksit (B_2O_3) içeriğine göre satılmaktadır. "Borpentahidrat" ve "borik asit" en çok ticareti yapılan özel bor ürünleridir. Gelişen teknoloji ve ar-ge çalışmaları ile borun kullanıldığı alanlar da artmaktadır. Elde edilen bor minerallerinin az bir kısmı mineral bazında tüketilmekte, kalanı ise bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Borun kullanıldığı alanlar sektörel bazda incelendiğinde (2022 yılı verileri) en yüksek pay %50 oranı ile cam sektörü olurken onu sırasıyla %17 oranı ile tarım-gübre sektörü, %15 oranı ile seramik sektörü, %2 temizlik sektörü ve %16 diğer sektörler takip etmektedir [9]. Bor tüketiminin sektörlere göre dağılımı Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Sektörel bazda bor tüketimi [9]

2.3.1. Cam sanayi

Borun kullanıldığı alanların başında cam sanayi gelmektedir. Genellikle bina yalıtımlarında cam fiberlerden büyük ölçüde yararlanılmaktadır. Cam elyafı ayrıca PVC ve naylon gibi polyesterlerin direncini artırmak için de kullanılmaktadır. Borosilikat camların üretimi borun yaygın olarak kullanıldığı alanların başında gelmektedir. Üretimde camlara eklenen bor camlardaki ısıl genleşme katsayısını düşürmektedir ve bu durum camın ısıya dayanıklı olmasını sağlar. Bu işlemde bor, ergitmeyi ve vitrifikasyonu (camlaştırma) kolaylaştırmanın yanı sıra katılaşan camın rengini stabilize ederek parlaklığını, yansıtma özelliğini ve çizilmeye karşı direncini artırmaktadır. Bor kullanılarak üretilen camlar; yüksek ısı dayanımı nedeniyle fırınlarda, kolay bozunmadığı için masa örtülerinde, laboratuvar ve pek çok endüstriyel cam eşyaların üretiminde kullanılmaktadır. Sağlık ve ilaç sektöründe hassas maddelerin korunmasında borosilikat camların kullanılması bu sektördeki ihtiyacı karşılamaktadır [10].

2.3.2. Seramik sanayi

Kayaların ufalanması sonucunda oluşan kil ve kaolin benzeri ürünlerin karıştırılarak, yüksek sıcaklıkta pişirilmesiyle elde edilen seramikler, insanoğlunun çok eski çağlardan beri kullandığı malzemelerdir. Bor ve bor ürünleri kullanılarak hazırlanan seramiklerle, fiziksel darbelere ve kimyasallara karşı daha dayanıklı yeni yapılar oluşturulmaktadır. Bor, seramik endüstrisinde sır ve fritlerde kullanılmaktadır. Fritlerin akışkan yapısını ve doygunlaşma ısısını azaltan bor oksit yaklaşık %20 oranına kadar kullanılabilmektedir. Özellikle fritlere katılan hammaddelerin %17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Seramikleri çizilmez yapan bor, sırın içine % 3-24 oranında kolemanit formunda eklenir [11].

2.3.3. Temizlik ürünleri sanayisi

Bor bileşikleri doğal temizlik maddeleridir ve 1800'lerden beri kullanılmaktadır. Boraks ürünleri, yer kürenin bor madenlerinden çıkarılan ve kimyasal işlemler olmadan sadece fiziksel işlemlerin sonucu olan ürünlerdir. Boraks ve boratlar; leke çıkarmada süreci hızlandırmada ve leke beyazlatmada, enzimlerin yapısını korumada, alkaliyi tamponlamada, suya sertlik kazandıran minerallerden arıtarak suyu yumuşatmada ve yüzey

aktif madde statüsünde kullanılan malzemelerin performansını artırmaya yönelik işlevlerde kullanılması nedeniyle temizlik sektöründe önemli bir konuma sahiptir. Bu özellikleri ile de temizlik sektöründeki kullanım alanları ile ilgili ar-ge araştırmaları yoğun şekilde yapılmaktadır. Temizlik sektöründe daha etkin kullanım için hayata geçirilmiştir. Petrol türevlerinden elde edilen deterjanların insan sağlığı ve çevre açısından eksiklikleri düşünüldüğünde boraks doğallığı ile ön plana çıkmaktadır. Borat tuzları, deterjanlar ve kişisel bakım ürünlerinin üretiminde çeşitli formlarda kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin deterjanlara kazandırdığı özellikleri şöyle sıralayabiliriz [12]:

- Alkali tamponlama ve pH kontrolü,
- Su yumuşatma,
- Sürfaktan performansını artırmak için,
- Kirlerin yeniden yapışmasını önlemek için,
- Perboratları ağartma,
- Enzim stabilizasyonu,
- Kişisel bakım ürünlerinde bakteri ve mantar oluşumunu engellemek.

2.3.4. Sağlık sektörü

Bor insan vücudunun çok küçük miktarlarda da olsa ihtiyaç duyduğu önemli bir elementtir. Hücrelerde sentezlenemediği için diğer besinlerle birlikte dışarıdan alınması gerekmektedir. 1981 yılına kadar borun insanlara az miktarda etkisi olduğu düşünülmekteydi. Sonraki yıllarda yapılan araştırmalarla, düşünülenin aksine borun birçok tedavide gerekli bir element olduğu ortaya konulmuştur. Nötron Yakalama Tedavisi ile sağlıklı hücrelerin zarar görmesi engelleyerek kanser hücrelerinin yok edilmesini sağlayan elementel bor, kanser tedavisinde kullanılan uygulamalar içerisinde tıp dünyasına yeni bir tedavi yöntemi kazandırmıştır. Bor elementi ayrıca insan vücudunda sağlıklı kemik oluşumuna, kas gelişimine ve beyin fonksiyonuna yardımcı fonksiyonel görevler de üstlenmektedir [13].

2.3.5. Tarım

Topraktaki bitkiler için elzem bir element olan bor, bitkilerin büyümesi, gelişmesi, verimi ve çekirdek meydana getirmesinde aktif rol oynar. Tarımda bor gübre olarak ve

istenmeyen haşere ve yabani bitkilere karşı da koruyucu olarak kullanılmaktadır. Borun bitkilerde koruyucu olarak kullanılmasındaki en önemli özelliği yüksek çözünürlüğe sahip olmasıdır. Yüksek çözünürlük özelliği ile topraktan kolaylıkla uzaklaştırılmaktadır. Bu da borun doğaya en az zarar verici elementlerden biri olduğunu kanıtlar niteliktedir. Bitkide şeker/nişasta ve şeker/karbonhidrat değişimini dengelemek için de bor gereklidir [8].

2.3.6. Nükleer enerji

Borun nükleer enerjide kullanılması, tüketim hacmi açısından çok önemli olmasa da teknolojik ilerleme açısından önemli bir alandır. Bor mineralleri ^{10}B ve ^{11}B izotopları içerir. Bor elementinin çok yüksek nötron yakalama kapasitesi vardır. Bor izotopları, nükleer reaksiyonlar sırasında kontrol sağlar ve ayrıca dimetiletere, element bora, bor oksit veya ferrobora dönüşümü sağlandığında nükleer reaktörlerdeki kontrol çubuklarının yapım aşamasında kullanılmaktadır. Kontrol çubukları %2 borlu çelik-alüminyum alaşımıdır. Nükleer reaktörlerde koruyucu kabuk içerisinde ^{10}B izotopu kullanılır. Ayrıca nükleer reaktörler içerisinde alaşımlarda, bor eklenmiş çelikler, bor-karbür ve titanyum-bor kullanılmaktadır. Nötron tutucu olarak da paslanmaz bor içerikli çelikler tercih edilir. Nükleer reaktörlerin kontrol mekanizmaları, soğutma havuzları ve reaktörlerin alarm sistemlerinin kapatılmasında ^{10}B kullanılır. Ayrıca kolemanitler, nükleer sistemlerin atıklarının depolanmasında kullanılır.

2.3.7. Savunma sanayi

Savunma sanayinde yer alan araç, teçhizat ve silahların yapımında kullanılan bor ve rafine bor ürünleri katkı maddesi olarak büyük önem taşımaktadır. Borun sertliğinin yüksek olması, korozyona karşı yüksek dirence ve düşük yoğunluğa sahip olması gibi özellikleri sebebiyle savunma sanayinde zırh plakaları bor karbürden üretilmektedir. Bor karbür; zırh plakalarının, hafifliğin ve hareket kabiliyetinin önemli olduğu kilit araçların, zırhlı araçların ve helikopterlerin yapımında da kullanılmaktadır. Ayrıca bor karbürden üretilen özel seramik zırhlar askeri kıyafetlerde kurşun geçirmez plaka yapımında kullanılmaktadır. Zırh üretiminde hedef minimum ağırlık maksimum korumayı sağlamaktır. Bu sebeple yüksek korozyon direnci, yüksek sertlik, düşük öz kütle (yoğunluk) ve yüksek ısıya karşı uzun süre dayanım gösterme özelliklerine sahip olan bor karbür savunma sanayinde en çok tercih edilen bor ürünüdür [14].

2.3.8. Teknolojik ürünler

Borlu bileşikler günlük hayatın vazgeçilmez eşyalarından ve ihtiyaçlarından olan mobil iletişim araçları ile bilgi-işlem sektöründeki teknolojik ürünlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinden yapılan cam elyaflar, fotonların verimli olarak iletilmesini sağlar. Telefon, tablet, bilgisayar cihazlarda yaygın olarak kullanılan fiber optik kablolar teknolojinin vazgeçilmez ürünlerindendir. Yapılan arge çalışmaları ile geliştirilen fiber optik kablolar sayesinde kısa sürelerde son derece yüksek veri aktarım hızları elde edilmiştir. LCD ekran üretimindeki elzem malzemeler arasında borik asit gösterilmektedir. Modern levha teknolojisi için vazgeçilmez borlu bir hammadde de Türk kolemanitidir.

Borlu bileşikler aynı zamanda kondansatör yapmak için de kullanılmaktadır. Kondansatörlerde enerjiyi depolamak ve yanıp sönen ışıkların enerjisini dağıtmak için bilgisayarlarda, arabalarda, mobil iletişim cihazlarında ve stereo ekipmanlar gibi birçok elektronik cihazda kullanılmaktadır. Bor elementinin, demir elementi ve nadir toprak elementleri ile oluşturduğu (METGLAS) ürünler %70 oranında enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu ürün güçlü manyetik özelliğe sahiptir ve bilgisayarların disk sürücü kısımlarında, otomotiv DC motorlarında, evde kullanılan elektrikli eşyalarda ve taşınabilir elektrikli aletlerde kullanılmaktadır [15].

2.3.9. Yakıt enerjisi

1950'li yıllarda ABD Hava Kuvvetleri ve Donanması yaptıkları bir proje ile hidrokarbon bileşiklerinden %50 ve üzeri oranlarda enerji sağlayan bor bileşiklerinden roketler ve uçaklar için yakıt geliştirmiştir. Günümüzde de bu çalışmaları devam etmektedir. Ayrıca bor, araçlarda hidrojen üreten bir yakıt üreteci olarak hidrojenli yakıt sistemlerinde yakıt katkı maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar yapılmaktadır ve elektrikli araçlar içerisinde motorun çalışmasını sağlayan yakıt pillerinin yakıtı olarak da kullanıldığı sistemler üzerindeki çalışmalar ile önemli sonuçlar alınmıştır. Çalışmalar teknik olarak uygulanabilirlik açısından olumlu sonuçlar vermesine rağmen, mali açıdan geliştirilen bu sistemler istenilen düzeyde değildir.

Bor'un yanma özellikleri, borun araçlarda yakıt katkı maddesi olarak kullanımı yerine doğrudan yakıt şeklinde kullanılması fikri araştırmacıları farklı çalışmalara yönlendirmiştir. Yapılan çalışmalar ile borun enerji taşıma kapasitesinin hidrojenden daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Diğer yakıt sistemleriyle karşılaştırılmıştır. Bor yanma enerjisi 92,77 MegaJoule ile en üst sırada yer almaktadır [16].

Çizelge 2.6. Enerji kaynakları ve bu kaynaklardan elde edilen enerji değerleri [16]

Kaynaklar	Elde Edilen Enerji Değerleri (MJ/L)
Bor	92,77
Berilyum	86,15
Alüminyum	57,42
Karbon	54,01
Silikon	51,55
Fosfor	43,01
Magnezyum	29,52
Lityum	15,69
Hidrojen	8,03

2.3.10. Metalurji sektörü

Yüksek sıcaklıklarda çalışılan sektörlerde boratlar tercih edilmektedir. Sebebi ise pürüzsüz ve yapışkan olması, koruyucu tabaka oluşturmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı boratlar, demir dışı metallerin kullanıldığı endüstrilerde koruyucu cüruf oluşturucu olarak kullanılmaktadırlar. Erime hızını yükseltme özelliğine sahiptirler. Elektrolitlerin kaplamasında elektrolit elde etmek için de bor bileşiklerinden yararlanılmaktadır. Elektrolit olarak nikel kaplamada borik asit; demir dışı metallerde floroborat ve floroborik asitler kullanılmaktadır. Ayrıca metalürji sektöründe yaygın olarak kullanılan alaşımların sertliğinin artırılmasında da borlu bileşikler kullanılmaktadır. Özellikle çeliklerde sertlik artırıcı olarak ferrobor kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta metal oksitlerin bor içinde kolay erimesi çelik endüstrisinde florit yerine borun kullanılmasına olanak sağlar. 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşme özelliğinin geliştirmektedir [17].

2.3.11. Bor fiberler

Bor fiberler, mekanik özelliklerinden dolayı havacılık ve savunma sanayinde yüksek performanslı metal matriks kompozit malzeme olarak kullanılmaktadır. Bor fiberleri golf,

kayak vb. spor dallarında kullanılan spor aletlerinde de kullanılmaktadır. Ancak bor fiberlerin yüksek üretim maliyetleri sebebi ile kullanım alanları oldukça sınırlıdır [13].

2.3.12. Alev geciktiriciler

Olası yangınlarda alevin gecikmesini ve yangının malzemelere en az zararı vermesini sağlamak için geliştirilmiş ve ayrıca duman baskılama, ısı yayılımını engelleme gibi özelliklere de sahip olan özel ürünlere alev geciktiriciler denir.

Çevre dostu olmaları nedeni ile borlu bileşikler alev geciktirici alanında kullanılan ürünlerdendir. Borlu bileşiklerden elde edilen alev geciktiriciler yanan yüzeyin üzerini örterek alevin oksijen ile temasını engelleyerek yangını bastırırlar. Malzemenin yanmaya karşı direnç göstermesini sağlarlar. Böylelikle malzemede soğutma etkisi de oluştururlar. Borlu bileşiklerin toksik gaz salınımının olmaması da borun alev geciktirici olarak kullanılmasında tercih edilmesini sağlamaktadır.

Borik asit ve inorganik boratlar malzeme üzerinde koruyucu bir katman oluştururlar. Borik asit, dehidrasyonla su moleküllerini serbest bırakır ve yüksek sıcaklıklarda bor trioksite (B_2O_3) dönüşür. Bor trioksit de malzeme üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturur [18].

$$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O \tag{2.1}$$

$$4HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O \tag{2.2}$$

$$H_2B_4O_7 \rightarrow 2B_2O_3 + H_2O \tag{2.3}$$

Özel bor bileşiklerinden olan floroboratlar da alev geciktirici alanında kullanılmaktadır. Bu alanda en çok tercih edilen floroborat türü ise amonyum floroborattır.

2.3.13. Diğer kullanım alanları

Anlatılan kullanım alanlarının dışında bor, birçok sektörde ana ürün ve katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu sektörleri dokumacılık, döküm, kaynak, alçı, sondaj, lastik-lateks ürünler olarak sıralayabiliriz. Sodyum bor hidratlar atık sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Fotoğrafçılıkta borosilikat camlar; fotoğraf

makinalarında, kameralarda, dürbünlerde ve ileri görüş sistemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca fotoğraf sektöründe banyo ve film imalatında da kullanılmaktadır. Bor, kauçuk ve plastik endüstrisinde naylon ve plastiklerde ağartma maddesi olarak kullanılmaktadır. Birçok alanda kullanılan kauçuk hammaddesi ve nihai atığının değerlendirilmesi bakımından karşımıza sıklıkla çıkmaktadır. Kauçuk üretiminde bor madeninden faydalanmaktadır. Bunun yanı sıra bor radyasyon geçirmez özellikte kauçuk üretiminde de kullanılmaktadır. Kısaca bor 250 üretim alanında birçok üründe kullanılmaktadır. Bor ayrıca araçlarda hava yastıklarının hızla şişmesinde kullanılmaktadır. Kaza anında araçlardaki özel sensörler ile elementel bor katkılı kimyasal karışım harekete geçer. Ayrıca bor araçlarda antifiriz ve hidrolik aksamların içerisinde de kullanılmaktadır. Sodyum oktoboratlar ise ahşap malzeme korumada kullanılan özel bor bileşiklerindendir. Ahşap malzemelere %30'luk sodyum oktoborat çözeltisi eklenince malzemeler bozulmadan ve küflenmeden uzun süre kullanılmaktadır. Esterleşme, alkilleme, polimer endüstrisi, silisyum sentezi ve etilen benzenin üretiminde katalizör olarak bor triklorür kullanılmaktadır [19,20].

2.4. Özel Bor Bileşikleri

Bor bileşikleri, geniş kullanım ve uygulama alanlarına sahip özel ürünlerdir. Oldukça fazla alanda kullanılabilmeleri ile de ülkelerin ekonomilerine önemli katkı sağlayan malzemeler olarak tanımlanmaktadırlar. Ham ve işlenmiş ürünlerin yanı sıra geliştirilen teknolojik yöntemlerle 'Özel Bor Bileşikleri' üretilmiştir. Üretilen ürünler birçok alanda farklı amaçlar doğrultusunda kullanılmaktadır. Doğada bulunan 230'a yakın minerallerin çok az bir kısmı endüstride kullanılmaktadır [7]. Bor ve özel bor bileşikleri ileri teknoloji ürünleridir ve aynı zamanda eklendikleri malzemelere de ileri malzeme özelliği kazandırırlar [21]. Yaygın kullanım alanına sahip özel bor bileşiklerini şöyle sıralayabiliriz;

- Elementel Bor
- Bor Nitrür
- Bor Karbür
- Ferrobor
- Çinkoborat
- Bor Fosfat
- Bor Triflorür
- Bor Triklorür
- Sodyum Bor Hidrür
- Potasyum Bor Hidrür
- Boranlar
- Floroborik Asit

Elementel bor; doğada tek başına element olarak bulunmaz. Oksijene bağlı bileşikler halinde bulunmaktadır. Elementel bor üretiminde en yaygın kullanılan yöntem metalotermik redüksiyon yöntemidir. Yöntemde borlu bileşikler yüksek sıcaklıkta redükleme yapan maddeyle indirgenir ve elementel bor oluşturulur.

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO \quad (2.4)$$

Elementel bor; araçlardaki hava yastıklarında, roket yakıtlarında katkı malzemesi olarak; nükleer enerji sektöründe ise nötron tutucu olarak kullanılmaktadır.

Bor Nitrür; yüksek sıcaklıklara dayanıklı beyaz grafit olarak adlandırılmaktadır. Formülü BN_X olan bor nitrürün en yaygın kullanılanı hegzagonal bor nitrürdür. Cam ve seramik sanayilerinde ve mekanik bölümlerde yağlama özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır. Diğer yaygın kullanılan bileşiklerinden biri de kübik bor nitrürdür. Bu bileşik yüksek ısıl direncine sahip olması ile kesme araçlarında, aşındırıcıların içerisinde, çeliklerin işlenmesi sırasında, seramik ürün endüstrisinde, kozmetik ürün endüstrisinde, hava ve uzay endüstrisinde kullanılan kompozit malzemelerin üretim aşamasında kullanılmaktadır [22].

Günümüzde bor nitrür ile elmastan sonra bilinen en yüksek sertliğe sahip malzeme bor karbürdür ve kimyasal formülü B_4C'dir. En yaygın üretim şekli endotermik bir reaksiyon olan bor trioksitin karbon ile indirgenmesi yöntemidir.

$$2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO \quad (2.5)$$

Bor karbür, dişli mekanizmaları, matkap uçları vb. mekanik aletlerin yüzeylerin işlenmelerinde, kuvars gibi sert malzeme üretimlerinde, seramik parçalarda, metal matrikslerde, nükleer endüstride kalkan ve nötron tutulmasında kullanılmaktadır.

Çinkoborat; $xZnO.yB_2O_3zH_2O$ yapısında ve yaygın alev geciktirici olarak kullanılan özel bor bileşiğidir. Renkleri beyaz ve granül görünümündedir. Ergime sıcaklıkları yaklaşık 550℃, parçacık boyutu 8–20 μm ve 7,6 ph'a sahip bir bileşiktir. Alev geciktirici özelliklerinin dışında pestisitlerde, ahşapların korumasında, seramik endüstrisinde ergime düşürücü olarak kullanılmaktadır [14].

Bor fosfat; beyaz renkli, kimyasal formülü BPO_4 olan, 2.802 g/cm^3 yoğunluğa sahip katı bor bileşiklerindendir. Genellikle borik asit ve fosforik asidin reaksiyonu ile elde edilir.

$$H_3BO_3 + H_3PO_4 \rightarrow BPO_4 + 3H_2O \quad (2.6)$$

Optik özelliklerinden dolayı plazma ve katot ışını tüplerinde; sanayide hidratasyon ve oligomerizasyon tepkimelerinde katalizör görevinde ve şarj edilebilir lityum iyon pillerinde kullanılmaktadır [23,24].

Ferrobor; demir, çelik, mıknatıs ve amorf metallerin üretiminde kullanılmaktadır. FeB ve Fe_2B bileşikleri şeklinde kararlı haldedir. Dünyada üretilen ferroborun %50'den fazlası çelik sanayinde kullanılmaktadır. Üretilen ferroborun yaklaşık %10'luk kısmı da Nd-Fe-B mıknatıslarının üretiminde kullanılmaktadır. Ferrobor yüksek sıcaklıkta karbon ve demir ile indirgenerek üretilmektedir [7].

$$B_2O_3 + 3C + 2Fe \rightarrow 2FeB + 3CO \quad (2.7)$$

Bor Triflorür; kimyasal formülü BF_3 'tür. Bor halejenürler içerisinde en geniş kullanım alanına sahiptirler. Kalsiyum florür, boraks ve sülfürik asitin reaksiyonu sonucu oluşmaktadır.

$$6CaF_2 + Na_2B_4O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 4BF_3 + 6CaSO_4 + 2NaHSO_4 + 7H_2O \quad (2.8)$$

Bor triflorür üretim reaksiyonunda yüksek sülfürik asit kullanımı ve reaksiyonun düşük verimle gerçekleşmesi istenilmeyen bir durumdur. Bu durumdan ötürü 2 aşamalı üretim reaksiyonu gerçekleştirilmektedir.

1.aşama $Na_2B_4O_7 + 12HF \rightarrow Na_2O(BF_3)_4 + 6H_2O \quad (2.9)$

2.aşama $Na_2O(BF_3)_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 4BF_3 + 2NaHSO_4 + H_2O \quad (2.10)$

İki aşamalı üretim sonucu verim %90'a çıkmaktadır. Bor triflorür polimer ve organik sentezlerde katalizör olarak, nükleer enerji sektöründe nötron çeken malzemelerin yapısında ve çelik yüzey kaplamalarında kullanılmaktadır [7,25].

Bor triklorür; kimyasal formülü BCl_3'tür.Yüksek sıcaklıkta bor oksit, klor ve karbonun reaksiyonu sonucu üretilmektedir.

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3 + 3CO \quad (2.11)$$

Polimer endüstrisinde, etilen benzen sentezinde, alkilleme, esterleşme işlemelerinde ve silisyumun üretiminde katalizör olarak bor triklorür kullanılmaktadır [14].

Potasyum bor hidrür; kimyasal formülü KBH_4'dür. Antibiyotik ve streoidlerin hazırlanmasında, tekstil için üretilen boyalarda ve vitamin üretiminde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca alkoller, dioller, aldehit, keton vb. organik bileşiklerdeki OH^- gruplarının korunmasında da kullanılırlar. Potasyum bor hidrür, düşük hidrojen yoğunluğuna sahip olduğu için çok tercih edilmez ancak diğer bor hidrürlerle kıyaslandığında hidroliz sırasında ortaya çıkan ısı daha az olduğu için reaktör dizaynı için önemli bir bileşiktir [21].

Sodyum bor hidrür; ticari açıdan en çok üretilip satılan bor hidrürlerin başında gelmektedir. Kimyasal formülü $NaBH_4$'tür. Diğer bor hidrürlere göre en iyi hidrojen taşıyıcı ve depolayıcı olmasının yanında yanıcı ve patlayıcı olmaması, çevre dostu bir ürün olması da tercih sebebidir [26].

Boranlar; enerji hammaddesi olarak teknolojilerde kullanılırlar. B_nH_{n+4} ve B_nH_{n+6} yapısındaki bor hidrürlerin genel adıdır. En çok kullanılan boranlar; diboran (B_2H_6), pentaboran (B_5H_9) , dekaboran ($B_{10}H_{14}$)'dır. Boranlar 4 farklı yöntemle üretilirler;

1. Sodyum bor hidrürün bor florür ile reaksiyonundan,

$$3NaBH_4 + 4BF_3 \rightarrow 2B_2H_6 + 3NaBF_4 \quad (2.12)$$

2. Sodyum bor hidrürün asitlerle tepkimesinden,
3. Bor triklorürün 450℃'de hidrojen ile bakır alüminyum katalizörleri ile hidrürleşmesinden,
4. Bor oksidin hidrojen ortamında Al/Al_3 ile redüklenmesinden üretilir.

Boranlar toksik oldukları için hidrojen depolamada tercih edilmezler. Ancak havacılık ve uzay sanayinde yüksek performanslı yakıt olarak kullanılmaktadırlar [7].

Floroborikasit; kimyasal formülleri HBF_4'tür.Hidroflorik asit ve borik asidin tepkimesi ile oluşmaktadır.

$$4HF + B(OH)_3 \rightarrow HBF_4 + 3H_2O \quad (2.13)$$

Genellikle floroborik asitler floroborat tuzlarının hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca floroborik asitler elektro kaplamalarda ve alüminyum yüzey işlemlerinde batırma çözeltilerinde kullanılır. Savunma sanayindeki metal oksitlerde çözücü olarak kullanılırlar. Floroborat çözeltileri iletkendirler ancak floroborat anyonu inerttir. Floroboratlarla birlikte polimerleşme tepkimelerinde ve organik sentez reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadırlar [27].

2.4.1. Floroboratlar

Floroborat tuzları, oksit, karbonat ve birkaç borik asidin birleşiminin hidroflorik asit ile reaksiyonundan oluşmaktadır. [28]. Genellikle metal sanayinde, elektronik ürünlerin parçalarında, galvonik banyo ürünlerinde ve ateşe dayanıklı ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Floroboratların metal çözeltileri, katalizör ve kaplama çözeltisi olarak da kullanılmaktadır. Cd, Fe, Ag, Zn, Cu, Ni, In, Pb, Sn metalleri floroborat çözeltilerinin kapladığı metallerdendir [20,25]. Floroboratlar nitrondan ya da tetra fenil arsonyum klorürden gravimetrik tayin ile analiz edilirler. Katı haldeki floroborat iyonu dört yüzlü (tetrahedral) yapıya sahip bor atomu ve bu atoma neredeyse eşit mesafede B-F bağlarının oluşturduğu bir yapıya sahiptir. Floroborat iyonları geleneksel olarak koordine olmayan iyonlar olarak adlandırılır. Geçiş metalleri ile koordine kovalent bağ oluşturmazlar. Geçiş metali floroboratların suda çözünürlükleri yüksekken alkali metal floroboratların suda çözünürlükleri azdır. Geçiş metali floroboratları çeşitli oranlarda su ile kristallenirler. Sodyum, amonyum ve potasyum floroboratlar bünyelerinde su bulundurmadan kristallenirler. Genellikle metal floroboratlar metanolde ve etanolde çözünürler. Gümüş (Ag) ve bakır (Cu) gibi metallerin oluşturdukları floroboratlar aromatik çözücülerde çözünürler. Floroboratlar suda kademeli olarak borik asit ve flor iyonu oluşana kadar hidroliz olur.

$$BF_4 + H_2O \rightarrow (HO)BF_3 + H^+ + F^- \quad (2.14)$$

$$(HO)BF_3 + H_2O \rightarrow (HO)_2BF_2^- + H^+ + F^- \quad (2.15)$$

$$(HO)_2BF_2 + H_2O \rightarrow (HO)_3BF^- + H^+ + F^- \quad (2.16)$$

$$(HO)_3BF^- \rightarrow B(OH)_3 + F^- \quad (2.17)$$

Yaygın olarak kullanılan bazı floroboratların özellikleri verilmiştir;

Sodyum floroborat

Sodyum floroborat sodyum hidroksit (NaOH) ya da sodyum karbonat (Na_2CO_3)'ın floroborik asit ile tepkimesinden veya borik asitin disodyum heksa florosilikat ($Na_2[SiF_6]$) ile etkileşiminden oluşan, kimyasal formülü $NaBF_4$ olan inorganik bileşiktir.

$$NaOH + HBF_4 \rightarrow NaBF_4 + H_2O \quad (2.18)$$

$$Na_2CO_3 + 2HBF_4 \rightarrow 2NaBF_4 + H_2O + CO_2 \quad (2.19)$$

Sodyum karbonatlar, transesterifikasyon tepkimelerinde polikarbonatların hazırlanmasında kullanılırlar. Ayrıca katalizör olarak etilen oksitten oligester hazırlanmasında görev alırlar. Bu özelliklerinin yanı sıra pamuklu kumaşlardaki selülozun formaldehite çapraz şekilde bağlanması için katalizör olarak kullanılır. Böylece pamuklu kumaşlara etkin bir alev geciktirici özellik kazandırmaktadırlar [29, 30].

Potasyum floroborat

Bu floroborat, floroborik asit ile potasyum karbonat (K_2CO_3) veya potasyum hidroksitin (KOH) tepkimesinden oluşur.

$$2HBF_4 + K_2CO_3 \rightarrow 2KBF_4 + H_2CO_3 \quad (2.20)$$

$$HBF_4 + KOH \rightarrow KBF_4 + H_2O \quad (2.21)$$

Potasyum floroboratlar refrakter malzemelerin yanmasını azaltmak amacıyla soğutucu olarak kullanılmaktadır. Ayrıca poliüretanlarda alevi geciktirme ve dumanı azaltma etkisi gösterir. Bu özelliklerinin yanı sıra yüksek saflıkta elementel bor potasyum floroboratların elektrolizinden elde edilmektedir [31].

Amonyum floroborat

Kimyasal formülü NH_4BF_4 olan amoyum floroborat, amonyum hidroksit ile floroborik asitin tepkimesi ile üretilmektedir [32].

$$NH_3 + HBF_4 \rightarrow NH_4BF_4 + 2H_2 \quad (2.22)$$

Alternatif olarak da amonyum floroborat, amonyum biyoflorid ile borik asidin tepkimesi ile üretilmektedir [33].

$$2NH_4HF_2 + H_3BO_3 \rightarrow NH_4BF_4 + 3H_2O + NH_3 \quad (2.23)$$

Amonyum floroborat kristal yapıda ve beyaz renklidir [34]. Amonyum floroborat, alev geciktirici malzemelerde, tarımda mantar ve pestisitlere karşı, metal endüstrisinde lehim işlerinde ve organik reaksiyonlarda kullanılmaktadır [32].

Bakır floroborat

Kristal yapıda ve mavi renkli olan bakır floroboratın kimyasal formülü Cu (BF_4)'dır. Bakır(II) florür ile elementel borun reaksiyonu ya da bakır (II) oksit ile floroborik asitin reaksiyonundan üretilmektedir [35].

$$4CuF_2 + 2B \rightarrow Cu(BF_4)_2 + 3Cu \quad (2.24)$$

$$CuO + 2HBF_4 \rightarrow Cu(BF_4)_2 + H_2O \quad (2.25)$$

ThiaMichael 20 tepkimesinde, açilleme tepkimelerinde, β- amido ketonlar ve ketoesterleri üretmeye yönelik bileşiklerin tepkimelerinde bakır floroboratlar etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır [37].

Çinko floroborat

Kimyasal formülü $Zn(BF_4)_2$ ‘dır. Floroborik asitin çinko asit ile reaksiyonundan oluşmaktadır.

$$ZnO + 2HBF_4 \rightarrow Zn(BF_4)_2 + H_2O \quad (2.26)$$

Çinko floroborat, kristal yapıda ve beyaz renklidir. Ayrıca suda çözünür. Tekstil endüstrisinde buruşma geciktiricilerin hazırlanmasında kullanılmaktadır [35]. Ayrıca çinko floroborat çevre dostu bir üründür. Yandığında toksik gaz oluşumuna neden olmadıklar için sanayi de tercih sebebidirler [38].

2.5. Alev Geciktirici Malzemeler

İnsanlık tarihinin büyük ve etkili icatlarından gösterilen ateş; kontrolü sağlanamadığında can ve mal kayıpları ile birlikte istenmeyen sonuçlara neden olmaktadır. Günlük hayatta en çok kullanılan malzemelerin başında gelen kompozitlerin, polimerlerin ve selülozik ürünlerin genel yapısı ve kimyasal olarak bileşimleri alevlerle kolay tutuşmalarına neden olmaktadır. Bu malzemelerin kolay alev almaları sonucunda yıkıcı etkilerin ortaya çıkması kaçınılmaz sonuçlardandır. Bu tür yıkıcı durumların engellenmesi için etkili alev geciktirici malzeme üretimi bilim dünyasında öncelikli araştırma ve hedeflerden olmuştur. Malzeme alanındaki gelişmelerle birlikte birçok ürüne ve malzemeye alevlere karşı direnç gösterebilme özelliğinin sağlanması için çalışmalar yapılmaktadır. Gelişen teknoloji ile yükselen hayat kalitesini iyileştiren malzemelerin üretilmesi ve bu malzemelerin alevlere karşı gösterdikleri direnç önemli bir konudur. Çünkü geliştirilen ve üretilen bu yeni malzemelerin kimyasal bileşimi yanma eğilimlerinin göstermektedir. İstenilen özelliklerde malzeme üretilirken, üretilen malzemeye geç alev alabilme özelliğinin eklenmesi günümüz şartlarında göz ardı edilemez bir durumdur. Çeşitli uygulama yöntemleri ile malzemelere uygulanan alev geciktiricilerin, malzemelerin yanmasını engellemeleri ya da geç yanmasını sağlamaları günümüz teknolojisinde önemli bir konudur [39,40].

Alev geciktiricilerin, alev geciktirme özelliklerinin yanı sıra sahip olması gereken özellikleri şöyle sıralayabiliriz;

- Eklendiği ürünün özelliklerini değiştirmemesi,
- Yanma şiddetini azaltabilme kabiliyeti,
- Toksik olmaması,
- Tutuşma hızının düşük olması
- Bozunma sırasında yüzey alanı geniş oksitler oluşturması,
- Partikül boyutunun küçük ve ince olması,
- En az safsızlık içermesi,
- Duman oluşturmaması,
- Kullanılan bileşikler için özellik ve görünümünün kabul edilebilir düzeyde olması,
- Ürün fiyatına etkisinin en az düzeyde olması [42]

Endüstride yaygın olarak kullanılan alev geciktiricileri halojen içerikli, inorganik hidroksit içerikli, fosfor içerikli, borlu, azotlu, silikonlu alev geciktiriciler olarak sıralayabiliriz [43].

Organik alev geciktirici olarak genellikle halojenli alev geciktiriciler kullanılmaktadır. Halojenli alev geciktiriciler endüstride yaygın olarak kullanılmalarına karşın çevreye zarar vermeleri ve toksik gaz salınımı yapmaları nedeniyle kullanımları bazı ülkelerde sınırlandırılmış ya da kullanımları yasaklanmıştır. Bu yasaklanmalar da alev geciktirici kimyasalları kombine şekilde kullanımını artırmıştır. Gaz fazda yüksek alev geciktirici performansa sahip bu bileşikler ile ilgili arge çalışmaları yapılmaktadır [44].

İnorganik hidroksitleri içeren alev geciktiriciler halojen içeren alev geciktiricilere göre daha ekonomiktirler. Daha kolay kontrol edilebilirler ve daha az toksiklerdir. İnorganik hidroksitler içerisinde en çok kullanılan alüminyum trihidroksittir (AHT). Ancak alüminyum trihidroksitler yüksek sıcaklıklarda kullanıma uygun değildir. Bu sebeple yüksek sıcaklıklarda kullanılan inorganik hidroksit magnezyum hidroksittir ($Mg(OH)_2$). Hidroksit içeren alev geciktiriciler alevle karşılaştıklarında endotermik bozunma gerçeklerşir ve su oluşur. Gerçekleşen reaksiyonun hem endotermik olması hem de su açığa çıkması ortamın soğumasını sağlar. Ayrıca polimer yapının pirolizini azaltır ve yakıtın seyreltilmesini sağlar [42]. Öte yandan bu tür alev geciktiricilerin verimlilikleri düşüktür. Bu sebeple fazla miktarlarda kullanılmaları gerekmektedir. Fazla miktarda kullanılmaları da malzemenin yapısının bozulmasına yol açmaktadır. Bu sebeple metal hidroksitler diğer alev geciktiricilere eklenerek kullanılmaktadırlar. Eklendikleri alev geciktiricilerin performanslarını arttırdıkları bilinmektedir.

Fosforlu alev geciktiriciler çok yönlü malzemelerdir ve kullanımları oldukça yaygındır. Fosfor içeren alev geciktiricilerin yanma esnasında çok az toksik gaz meydana getirmeleri nedeniyle halojenli alev geciktiricilere alternatif olarak görülmektedir. Kırmızı fosfor, fosfonat bileşikleri, fosfin, fosfitler yaygın kullanılan fosfor içerikli alev geciktiricilerdendir. Genellikle fosfor içerikli alev geciktiriciler epoksi reçinelerin yanma önleyiciliğini artırmada kullanılmaktadır [45].

Azot içeren alev geciktiriciler toksitesi oldukça az olduğundan çevre dostu alev geciktiricilerdendir. Yanma sırasında zehirli bileşikler oluşturmaz düşük duman salınımı yoktur. Yanma sonrasında geri dönüşüm için uygun bir bileşiktir. Düşük yoğunluğa sahiptir ve polimerlere –NH- bağı ile eklenerek alev önleyici etkinlik kazandırmaktadır [45].

Endüstride en yaygın kullanılan antimon içerikli alev geciktirici amonyum trioksittir. PVC gibi halojen içeren polimerlerle kullanıldıklarında iyi bir alev geciktirici sinerji oluşturmaktadır. Aşındırıcı gaz oluşturmaması, düşük toksite ve iyi bir termal etkinliğe sahip olması, saklanma sırasında çökelme oluşturmaması, uçucu olmaması antimon içerikli alev geciktiricilerin tercih sebeplerindendir.

Bor içeren alev geciktiriciler iyi termal durum, iyi bir duman bastırıcı ve düşük toksisiteye sahip çevre dostu bileşiklerdendir. Borlu alev geciktiriciler hem yoğuşma hem de gaz fazlarında farklı alev geciktirici etki modları nedeniyle çeşitli polimerik malzemelerde çok fonksiyonlu bir alev geciktirici katkı maddesi olarak uygulama alanı bulmaktadır. Borlu bileşikler yoğuşma fazında (genellikle kömür oluşumunun arttığı faz) fiziksel ve kimyasal yollarla kömürün stabilizasyonu, damlamanın engellenmesi, sinterleme ve eritme ajanı olarak kömürün bariyer etkisinin iyileştirilmesinde önemli bir rol oynar. İnorganik bor bileşiklerinin çoğu endotermik olarak ayrışır bu da ortamın soğumasını sağlar ve reaksiyon sonucu su molekülleri serbest kalır. Su moleküllerinin serbest kalması ile yakıt seyreltilmiş olmaktadır. Bunlar, bor bileşiklerinin gaz fazında genel olarak gözlenen fiziksel alev geciktirici etkisidir. Bunların yanı sıra bazı organobor bileşikleri, yanma sırasında radikal temizleyiciler olarak hareket eden serbest radikalleri serbest bırakır (alev inhibisyonu) ve su yerine yanıcı olmayan gazları serbest bırakarak yakıtın seyreltmesini sağlamaktadır. Bor bileşikleri ticari uygulamalarda tek başına veya diğer alev geciktiriciler ile birlikte çeşitli polimerlerde kullanılmaktadır. Ayrıca bor bileşikleri ticari olarak selüloz bazlı ürünlerde

(pamuk, ahşap ve kağıt) ve polivinil klorürde (PVC) alev geciktirici özelliği vermek için kısmen antimon trioksit (ATO) veya mineral dolgu maddeleriyle yer değiştirmektedir [46]. Bunun yanı sıra mineral ve fosfor bazlı alev geciktirici katkı maddeleri ile sinerjistik dolgu maddesi olarak ticari uygulamalarda kullanılmaktadır [47,48].

2.6. Yanma Önleyici Test Metotları

Alev geciktirici malzemelerin özellikleri incelenirken birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler;

Konik kalorimetre testi

Test metodunda; 100 mm x 100 mm boyutlarında hazırlanan numuneler, alev ile ısı akısına tabi tutulurlar. Analiz sonucunda malzemenin yanma sırasındaki oksijen tüketimi, yanma ısısı ve süresi, toplam ısı salınımı, duman salınımı gibi bilgiler elde edilmektedir.

Mikro ölçekli yanma kalorimetresi

Yöntemde, miligram ölçekli hazırlanan örnekler ısı ile parçalanır, parçalanma esnasında ortaya çıkan yanıcı gaz karışımları yanma odasına gönderimi sağlanır ve bol miktarda oksijenle karıştırılarak yakılır. Oluşan ürünler ile analizler gerçekleştirilmektedir. Bu metot çok küçük numunelerde ya da gaz fazında aktif özellik gösteren alev geciktiricilerde kullanılmaktadır.

UL-94 testi

Analizde; bek alevi dik asılı örneğin alt kısmına 45 derecelik bir açıyla 10 saniye uygulanmaktadır. Örnek alev aldıktan sonra 30 saniye içinde sönerse ikinci kez aynı uygulama yapılır ama bu sefer 10 saniye süresince aleve maruz bırakılır ve yanma davranışı değerlendirilmektedir.

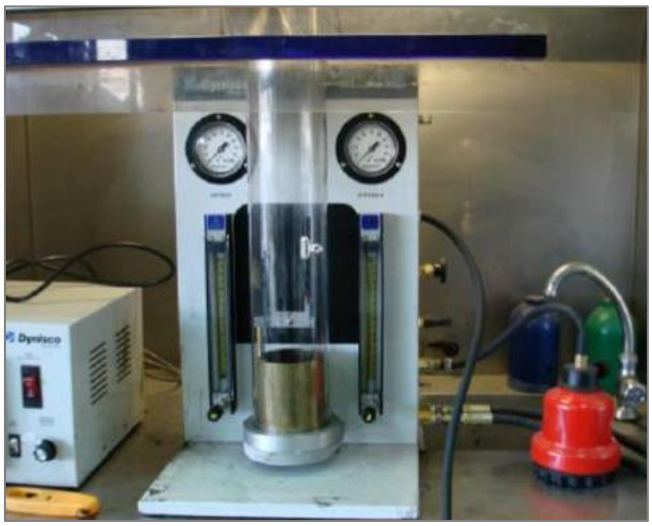
Dikey alev testi

30,5 cm x 8,9 cm boyutlarındaki örnekler, kapalı bir kısımda 12 saniye metan alevi ile etkileşimi sağlanarak alev geciktirici özelliği test edilmektedir. Tekstil sektöründeki

ürünlerin bu testi geçebilmeleri için örneklerin kendiliğinden sönmeleri gerekmektedir. Ayrıca bu test, artık kütle ve yanma süresi hakkında bilgi vermektedir.

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi

Bu test metodu; malzemelerin yanması için gerekli olan en düşük oksijen konsantrasyonunu göstermektedir. Yanma olayının gerçekleşmesi için atmosferdeki oksijen yoğunluğundan fazla miktarda oksijene ihtiyaç duyan malzemeler, yanmaz malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. LOI değeri, termal dayanımı yüksek bir cam tüp içine numunenin dik olarak yerleştirilmesi ve farklı yoğunluklarda oksijen oranlarına göre yanma davranışlarının değerlendirilmesine dayanarak bulunur [49].



Resim 2.1. LOI test cihazı [38]

Atmosferdeki oksijen konsantrasyonunun %21 olması nedeniyle LOI değeri %21'in altındaki malzemeler yanabilir özelliktedir. Genellikle LOI değeri %25'ten büyük olanlar kendiliğinden sönmektedir [43]. LOI değerine göre malzemelerin sınıflandırılmaları Çizelge 2.7'de verilmektedir.

Çizelge 2.7. Alev geciktirici malzemelerin LOI değerlerine göre sınıflandırılması [32]

LOI Değeri	Malzemenin Özelliği
<%24	Yanabilir Malzeme-Alev Alabilir
%24-%28	Sınırlı Alev Geciktirici Özelliğe Sahip
%29-%34	Alev Geciktirici Özelliğre Sahip Malzeme
>%34	Ekstra Alev Geciktirici Özelliğe Sahip Malzeme

2.7. Literatür Araştırması

Aydın (2015), mekanokimyasal metot ve yaş yöntem metodu ile çinko floroborat sentezlemiştir. Sentezlenen çinko floroboratın alev geciktiriciliği ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Çalışmanın mekanokimyasal işlemi sonucunda çinko floroborat üretiminde optimum koşullar; mol oranı ($nB/nZnF_2$) 1,6:1 olarak, optimum süre 3000 dakika olarak belirlenmiştir. Bu metot sonucunda %82 saflıkta çinko floroborat sentezi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan diğer metot olan yaş yöntemle çinko floroboratın; mol oranı ($nHBF_4/nZnO$) 1,5:1, sentez sıcaklığı (90°C) ve %98 saflıkta sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ürünün FTIR ve BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak karakterizasyon çalışması yapılmış ve karakterizasyona TGA-DTA analizi ile devam edilmiştir. Analizlerle sentez ürününün termal özellikleri incelenmiştir. Yapılan LOI testleri ile çinko floroboratın alev geciktirici özelliği tespit edilmiştir [43].

Gökdai ve arkadaşları (2016), susuz bor oksitten elementel boru mekanokimyasal yöntemle sentezlemiş ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Çalışmada indirgeme işlemi için metalik magnezyum tozu kullanılmıştır. Bor oksit ve magnezyumun öğütülmesi inert atmosfer ortamında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş toz ısıl işleme tabi tutulmuştur. Sentezlenen ürünün karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarındaki X-ışını kırınımı analiz sonucuna göre 1/3,3 toz-bilya ağırlık oranında ve 600 dakika sonunda elementel bor sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ürünün yaş analiz yöntemi ile karakterizasyonu yapılmış % 95 saflıkta borun elde edildiği tespit edilmiştir [50].

Gürü ve Çakanyıldırım (2010) yaptıkları çalışmada, $NaBH_4$'ü bilyeli öğütme metodu ile $NaBO_2$ ve MgH_2'den inert gaz altında yüksek sıcaklık ve basınç uygulamadan sentezlemiştir. $NaBH_4$ kullanımının, $NaBO_2$'nin geri dönüşümündeki gelişmeler için daha uygun hale getireceğini belirtmişlerdir. $NaBO_2$'nin MgH_2 ile birlikte inert atmosfer altında katı faz reaksiyonuyla en uygun geri dönüşüm koşullarını tespit etmek için deneyler 3 set olarak yapılmıştır. Katkı maddelerinin hidrojenerasyon tepkimelerindeki etkisi incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda katkı maddelerinin sürece yardımcı olmadığı tespit edilmiştir. Bu sebeple tepkime süresi ve stokiyometrik oranın belirlenmesi için saf $NaBO_2$ ve MgH_2'ın tepkimesi ile deneyler yapılmıştır. Tepkime süresi 400 ile 800 dakika arasında değişmiş ve MgH_2 farklı miktarlarda eklenmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu

FT-IR ile yapılmıştır ve miktarları için iyodimetrik yöntem ve dehidrejenerasyon testleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda reaktant %30 fazla MgH_2 ilavesiyle 11 saat süresince bilyeli öğütme yapıldığında $NaBH_4$ veriminin %73 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen ürünün etilen diamin ile saflaştırıldığında verimim % 92,33'e yükseldiği tespit edilmiştir [51]

İpek (2018), yaptığı çalışmada iki farklı yöntem ile bakır floroboratın sentezini gerçekleştirmiştir. Öncelikle mekanokimyasal yöntem ile reaktantların sentezi için en uygun mol oranı ve sentez süresi bulunmuştur. Bu metot sonucunda en uygun mol oranı ($nB/nCuF_2$) 0,85, en uygun süre 1500 dakika ve verim de %84,5 olarak bulunmuştur. Diğer yöntem olan yaş yöntemde ise, reaktantlar bakır oksit ve floroborikasittir. Bu yöntem sonucunda ise en uygun sentez koşulları mol oranı ($nHBF_4/nCuO$) 1,7, sıcaklık 90°C ve süre 120 dakika olarak bulunmuştur. Verim ise %95,3 olarak belirlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen ürünün saflığı ise %97 olarak bulunmuştur. Karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve termal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen bakır floroborat ile yapılan LOI testlerinin sonuçları incelenmiş ve bakır floroboratın iyi bir alev geciktirici ürün olduğu görülmüştür [35].

Gürü ve arkadaşları (2017), yaptıkları çalışma mekanokimyasal reaksiyonla, çinko florit ve bordan; çinko floroboratın sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında; çinko floroborat, yüksek enerjili bilyalı frezeleme metodu ile sentezlenmiştir. Reaktif mol oranının (B/ZnF_2) ve bilyalı öğütme süresinin ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, reaksiyon karışımındaki ürün (fazla reaktant ve yan ürünler dahil) su ile ekstre edilerek saflaştırılmıştır. Örneklerin karakterizasyonunda FT-IR cihazı ve iyon seçici elektrot kullanılmış, SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Numunenin ayrışması TGA-DTA ile karakterize edilmiş, verileri TGA-DTA ile karşılaştırmak için örnek 300-500℃'de sinterlenmiştir. Sonuçlar, B-F bağının ayrışmasının 300℃'de başladığını göstermiştir. Bu deneyler sonucunda, bilyalı frezleme metodu ile mekanokimyasal reaksiyon süresince 0,8 mol oranında ve 3000 dakikada maksimum verim elde edilmiştir. Saflaştırma basamağı ilave edilerek %83 saflıkta çinko floroborat üretilmiştir [52].

Çelik, yapılan çalışmada sodyum tetrafloroborat ($NaBF_4$)'ın sentezi ve kristalizasyon şartlarını belirlemiştir. Sodyum tetrafloroboratın sentezi reaktant olarak potasyum hidroksit

ve floroborik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Partikül boyut analizi, verim, optimum sıcaklık, karıştırma hızı ve süresinin, HBF_4/KOH mol oranının reaksiyona etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucunda yüksek sıcaklıkların verimi olumsuz etkilediği buna karşın HBF_4/KOH mol oranındaki artışların verim üzerinde olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir. Reaksiyonun en verimli şekilde gerçekleşmesi için karıştırma süresi 30 dakika ve karıştırma hızının ise en fazla 700 rpm'e çıkarılması gerektiği belirlenmiştir. Çöktürme kristalizasyonu metodu ile sentezlenen potasyum tetrafloroboratın, reaktif konsantrasyonları ve tepkime hızı arasında bulunan katsayılar makul bir değerde olmadığı için aktivasyon enerjisi hesaplanamamıştır [53].

Suryanarayana (2001), yaptığı çalışmada rahatsız edici, sık toz kirliliği problemini analiz etmiş ve bunu önlemek veya en aza indirgemek için yöntemler önermiştir. Ayrıca çalışmasında mekanik alaşımlama sürecinin modellenmesine dair mevcut anlayış da tartışılmıştır, mekanik alaşımlamanın mevcut ve potansiyel uygulamaları tanımlanmıştır. Mümkün olan her yerde, bir başka denge dışı işlem tekniği olan hızlı katılaşma işlemleriyle mekanik alaşımlama ile elde edilen ürün fazları üzerinde karşılaştırmalar yapılmıştır [54].

Kurt (2019), çalışmasında iki farklı yöntem kullanarak kurşun floroborat elde etmiş ve kurşun floroboratın alev geciktirici etkisini incelemiştir. Deneyler sonucunda kurşun floroborat üretimi için en iyi reaktant mol oranı ($nHBF_4$/nPbO) 1:3, sıcaklık 50℃ olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda verim %95 ve saflık %96 olarak bulunmuştur. İyon seçici elektrot ve FT-IR kullanılarak karakterize edilmiştir. TGA ve XRD analizleri yapılmıştır. Kurşun floroborat bileşiğinin alev geciktirici özelliğinin incelenmesi için LOI analizi gerçekleştirilmiştir. Bu test ile ürünün etkin bir alev geciktirici olduğu görülmüştür [55].

Takacs (2014), makalesinde hız sabitinin oldukça üzerinde büyük miktarda enerji yığınının yerel olarak bulunmasının, mekanokimyasal reaksiyonların kilit özelliği olduğunu iddia etmiştir. Çalışma sonucunda fotokimyadaki foton enerjisinin neden olduğu reaksiyonlara benzer şekilde termal olarak gerçekleşemeyen reaksiyonların mümkün olduğunu tespit etmiştir. Bir molekülün oryantasyonuna ya da bir katının kristalografik eksenlerine göre mekanik yükün yönü önemli olabileceğini belirtmiştir. Organik bileşiklerin birçok mekanik kimyasal reaksiyonu, birincil bağları kırmaya uygun olmayan düşük öğütme enerjisinde gerçekleştiğini ve inorganik sistemlerde, zorla karıştırmadan ve yoğun frezelemeden

kaynaklanan yüksek hata yoğunluğundan dolayı olağandışı ürünlerin oluştuğunu belirtmiştir [56].

Wu ve Li (2012), çalışmalarında ileri düzey seramiklerin hazırlanmasına yönelik son zamanlardaki mekanokimyasal işlemlerin gelişimi hakkında genel bilgi vermiştir. Bazı temel mekanik etkiler öncelikle karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Oksit malzemelerden, oksit olmayan malzemelerden ve kompozit malzemelerden nano yapılı malzemelere dayanan birkaç önemli uygulama alanı çalışmada listelenmiştir [57].

Mariselvam ve arkadaşları (2019), raporlarında europyum katkılı baryum lityum floroborat camların (Eu^{3+}: BLFB) yapısal ve spektroskopik özelliklerini; geleneksel eriyik söndürme tekniği ve ışıma özelliklerini kullanarak incelemişlerdir. Kimyasal bileşimi (70-x) H_3BO_3 + $10Li_2CO_3$ + $10BaCO_3$ + $5CaF_2$ + 5ZnO + xEu_2O_3 (burada x = 0,1, 0,5, 1,2, 3; ağırlıkça) olan europyum katkılı camlar indüklenen süper eriyik söndürme metodu ile hazırlanmıştır. X-Işını kırınımı, camın amorf doğasını doğrulamıştır. Judd-Ofelt parametrelerini (Ω2, Ω4, Ω6) emisyon spektrumlarından hesaplayıp ve yoğunluk parametrelerindeki eğilimleri Ω2>Ω4>Ω6 olarak bulmuşlardır. Judd-Ofelt parametreleri, europyum ($Eu^{3+)}$ iyonlarının tüm emisyon seviyeleri için geçiş olasılığı, dallanma oranı, radyasyon ömrü ve uyarılmış emisyon enine kesiti gibi radyasyon özelliklerini tahmin etmek için kullanmışlardır. Fonon enerjisini (1228 cm-1) fonon yan bant spektrumlarından hesaplamışlardır. Emisyon spektrumlarından floresan yoğunluk oranını (R) ve renklilik değerlerini hesaplamışlardır. Tüm bardaklarda europyumun bozunma profillerinin doğasını ölçüp ve hesaplanan ömürleri ile karşılaştırmışlardır [58].

Babu ve Jayasankar (2000), Eu^{3+} iyonlarının lityum borat ve lityum floroborat camlardaki optik absorpsiyonunu, uyarma ve emisyon spektrumlarını araştırmışlardır. Absorpsiyon spektrumlarında gözlemlenen Eu^{3+} iyonunun zemin durumundan (^7F_o) kaynaklanan geçişlerin osilatör kuvvetlerine termal düzeltmenin göreceli değerlerini tartışmışlardır. Emisyon spektrumlarından elde edilen Judd-Ofelt parametrelerini $^5K_6$, $^3P_0$, $^5H_3$, $^5L_7$, $^5D_3$, $^5D_2$, $^5D_1$ ve $^5D_0$ dahil olmak üzere sekiz seviye için toplam spontan emisyon olasılıklarını (A), ömürleri (τR) ve dallanma oranlarını (βR) hesaplamak için kullanmışlardır. τR ve βR'nin tahmini değerleri, $^5D_0$ seviye için ölçülen değerlerle karşılaştırmışlardır. Uyarılmış emisyon kesitlerini (σ (λp)); $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ve $^5D_1 \rightarrow {}^7F_j$ geçişleri için değerlendirmişlerdir.

Camlardaki lityum oksit ve lityum florür içeriklerinin optik özelliklerinin bileşimsel değişimlerini tartışmış ve benzer sonuçlarla karşılaştırmışlardır [59].

Babu ve Jayasankar (2000), lityum borat ve lityum floroborat camlarda Sm^{3+} iyonları için optik absorpsiyonu, uyarmayı, emisyon spektrumlarını ve ömürlerini incelemişlerdir. Judd-Ofelt parametrelerinin bileşimsel bağımlılığını değerlendirmiş ve bu parametreler ile $^4G(4)_{7/2}$, $^4G(4)_{5/2}$, $^6F_{11/2}$, $^6F_{9/2}$, $^6F_{1/2}$, $^6H_{13/2}$, $^6H_{11/2}$ ve $^6H_{9/2}$ seviyeleri için radyasyon ömürlerini (τR) ve dallanma oranlarını (βR) tahmin etmişlerdir. Işınım özelliklerini, Sm^{3+} : borat, oksit, fosfat, florür ve florofosfat camları ve Sm^{3+}: $Y_3Al_5O_{12}$ kristali uyarılmış seviyeleri için de tahmin etmişlerdir. Elektrik (Aed) ve manyetik (Amd) dipol geçiş olasılıklarını, τR ve βR değerlerini yukarıdaki seviyeler için sunmuşlardır. Judd-Ofelt yoğunluk parametreleri, yakın aralıklı çokluları atamada yararlı olduğu bulunan osilatör kuvvetlerini tahmin etmek için kullanmışlardır. Uyarılmış emisyon kesitlerini, σ(λp), $^4G(4)_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ geçişleri için değerlendirmişlerdir. Camların bileşimsel değişikliklerine bağlı optik özelliklerin bağımlılığını tartışmış ve benzer sonuçlarla karşılaştırmışlardır [60].

Rani ve arkadaşları (2019), Dy^{3+} iyonları ile katkılı baryum kurşun alümino floro borat (BaPbAlFB) camlarını eriyik söndürme tekniği kullanarak hazırlamış ve fotonik cihazlarda kullanımlarını anlamak için çeşitli spektroskopik teknikler kullanarak karakterize etmişlerdir. SEM ve EDX spektral çalışmalarını sırasıyla camsı doğayı ve elementel analizi anlamak için hazırlanan gözlükler üzerinde gerçekleştirmişlerdir. BaPbAlFB camındaki ağırlık kaybını TGA tarafından incelemişlerdir. Judd-Ofelt (J-O) teorisi, BaPbAlFB camlarındaki Dy^{3+} iyonlarının belirgin emisyon geçişleri için radyasyon parametrelerini değerlendirmek için absorpsiyon spektral özelliklerini ölçülen osilatör kuvvetlerine uygulamışlardır. Fotolüminesans (PL) spektral ölçümleri, hazırlanan camlarda Dy^{3+} iyonlarının konsantrasyonlarının %1.0 molünün ötesine geçtiğini göstermiştir. Bu camlarda daha yüksek Dy^{3+} iyonları konsantrasyonu için gözlenen bozunma profilleri, hazırlanan camlarda yer alan enerji transfer mekanizmasını anlamak için Inokuti-Hirayama (IeH) modeline oturtulmuştur. Bozunum spektral özelliklerinden ölçülen deneysel ömürlerin, hazırlanan camların kuantum verimliliğini anlamak için radyasyon ömür değerleri ile ilişkili olduğunu görmüşlerdir. PL spektrumlarından, CIE koordinatları, ilişkili renk sıcaklığı (CCT) ve sarı-mavi (Y/B) yoğunluk oranları gibi kolorimetrik parametrelerinden,

bu camların kullanım alanları için beyaz LED'ler ve lazerler gibi fotonik cihazların uygun olacağını anlamışlardır [61].

Pan ve arkadaşlarına ait buluşta; bir baryum floroboratın, doğrusal olmayan bir optik kristal hazırlama yöntemini ve bununla birlikte kullanımını sağladığı hem baryum floroboratın hem de doğrusal olmayan optik kristal BaBOF'ın kimyasal bir formülüne sahip olduğu, kristallerin ortombik kristal sistemine ait olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca, baryum floroborat bileşiğinin bir katı hal reaksiyonu ile hazırlandığı yüksek sıcaklıkta eriyen bir sıvı yöntemi ile sentezlenen baryum floroborat kristalinin; fazla sert ve kesme, parlatma ve depolama işlemlerinin kolay olduğu belirlenmiştir. Baryum floroborat kristali; ikinci harmonik üreteci, yukarı frekans dönüştürücüsü, aşağı frekans dönüştürücüsü veya optik parametrik osilatör (salıngaç) veya benzerinin doğrusal olmayan optik cihazlarının hazırlanmasında yaygın olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir [62].

Mariselvam ve arkadaşlarının (2018) çalışmalarında neodimyum katkılı baryum lityum floroborat camlarının yeni serisi kimyasal bileşimi (70-x) H_3BO_3 -10Li_2CO_3 - 10$BaCO_3$ - 5CaF_2 -5ZnO - xNd_2O_3 (x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1; x, ağırlıkça %) olan geleneksel eriyik söndürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Optik soğurma spektrumları ve emisyon spektrumları dalga boyu 190–1100 nm aralıklarında kaydedilmiştir. Emisyon spektrumları, yakın kızılötesi bölgedeki sırasıyla $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2, 11/2, 13/2}$ geçiş seviyelerine karşılık gelen 874, 1057, 1331 nm'de üç belirgin tepe sergilemiştir. $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ geçişinin emisyon yoğunluğu, neodimyum konsantrasyonundaki ağırlıkça %0,5'e kadar artışla artar ve ağırlıkça %1 ve ağırlıkça %2 konsantrasyonda konsantrasyon söndürme mekanizması gözlenmiştir. Nd^{3+} iyon konsantrasyonunun artması ile $^4F_{3/2}$ seviyesinin ömrünün azaldığı görülmüştür [63].

Ahamed ve arkadaşları (2013), çalışmalarında farklı konsantrasyonlarda üç değerlikli disprosyum iyonları katkılı baryum çinko lityum floroborat (LBZLFB) camları geleneksel eriyik söndürme yöntemiyle sentezlemiş ve XRD, DSC, FTIR, FT-Raman, optik soğurma, foto ışıldama ve bozulma eğrisi analizi yoluyla karakterize etmişlerdir. X-ışını kırınımı çalışmaları, incelenen cam matrislerin şekilsiz doğasını ortaya koymuştur. Trigonal BO_3 ve tetrahedral BO_4 birimlerinin birlikteliği IR ve Raman spektroskopisi ile kanıtlanmıştır. Görünür emisyon spektrumundan, sarıdan maviye yoğunluk oranları ve renk koordinatları tahmin edilmiştir. Bu Dy^{3+} katkılı camlar, 454 nm uyarılma altında beyaz ışık üretimi için

kullanımları incelenmiştir ve mevcut LBZLFB cam, beyaz ışık üretimi için daha uygundur [64].

Mariselvam ve arkadaşları deneylerinde neodimyum katkılı baryum bizmut floroborat (BBFB) camlarının yeni serisi kimyasal bileşimi (70-x) H_3BO_3 + $5Bi_2O_3$ + $10BaC0_3$ + $7.5CaF_2$ + 7.5ZnO + xNd_2O_3 (x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1; x, ağırlıkça %) olan geleneksel eriyik söndürme yöntemi ile hazırlamışlardır. Nd^{3+} iyonlarının farklı konsantrasyonları ve $^4F_{3/2}$ için emisyon için 808 nm lazer diyot uyarımı ile kaydedilen yakın kızılötesi emisyon spektrumları 1060 nm'de $^4I_{11/2}$ geçişinin çok yoğun olduğu bulunmuştur. $^4F_{3/2}$ floresan seviyesi için ölçülen bozulma eğrileri, konsantrasyondaki artışla birlikte ömrünün kısalmasıyla birlikte tek üstel yapı göstermiştir. Uyarılmış emisyon kesiti, dallanma oranları, kazanç bandı genişliği ve optik kazanç değerleri gibi lazer parametrelerinin BBFB: Nd^{3+} (ağırlıkça %0,5) cam için yüksek olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, sonuçlar mevcut: Nd^{3+} (ağırlıkça %0,5) camın 1.06 μm civarında bir bölgede etkin bir kızılötesi lazer kaynağı olarak kullanılabileceğini öne sürmüştür [65].

Ahamed ve arkadaşları (2012), deneylerinde Sm^{3+} katkılı baryum çinko lityum floroborat (LBZLFB) camlarının kimyasal bileşimi 20PbO + 5BaO + 5ZnO + 10LiF + (60x) B_2O_3 + xSm_2O_3, (burada x = 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 mol%) olan geleneksel eriyik söndürme tekniği ile hazırlamış ve yapısal ve spektroskopik davranışlarını incelemiş ve raporlamışlardır. Bu cam numunelerinin amorf yapısı XRD çalışmaları ile doğrulanmıştır. FT-IR ve FT-Raman spektrumları camların BO_3, BO_4, köprüleme yapmayan oksijen ve güçlü OH bağlar içerdiğini ortaya koymuştur. Yapışma parametreleri ve osilatör kuvvetleri; absorpsiyon spektrumlarından belirlenmiştir. Sm^{3+} iyonlarının $^4G_{5/2}$ seviyesinde bozulma oranları ölçülmüş ve düşük konsantrasyonlarda (<%1,0 mol) tek olduğu tespit edilmiştir. $^4G_{5/2}$ seviyesindeki emisyon karakteristik parametrelerinden, LBZLFB camların görünür bölgede çalışan lazerler, floresan gösterge cihazları ve optik yükselteçler gibi fotonik cihazlar için yararlı olabileceği sonucuna varılmıştır [66].

Dwivedi ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan deneylerde Sm, Ce ve Sm:Ce katkılı baryum floroborat camlarında spektroskopik özellikler incelenmiştir. 266 nm ve 355 nm uyarımları altında, Ce^{3+} iyonu 5d-4f geçişi nedeniyle geniş mavi emisyon sağlarken; Sm katkılı camlar, modifiye yoğunluğa sahip 4f-4f geçişleri nedeniyle normal turuncu-kırmızı emisyonlar sağlamıştır. Sm:Ce kodlanmış cam numunenin ışıldama spektrumu, Ce^{3+} 'den

Sm^{3+} ‘ e güçlü bir enerji transferi ortaya çıkarmıştır. Sm:Ce katkılı numunede, Sm^{3+} ve Ce^{3+} bantların emisyon yoğunlukları 355 nm uyarımlarla önemli ölçüde azaltılırken Sm^{3+} bantlarının yoğunlukları ise 266 nm etkisinde arttırılmıştır. 355 nm'lik uyarımlarda emisyon yoğunluğundaki azalma, Ce^{4+} ve Sm^{2+} iyonlarının oluşumu ile doğrulanmıştır [67].

Petrova ve arkadaşları, deneylerinde PbF_2 – BaF_2 – B_2O_3, PbF_2 – BaO-B_2O_3 ve nadir toprak iyonları ile katkılı PbO-BaF_2-B_2O_3 sistemlerindeki kurşun-baryum floroborat camları sentezlemiş ve bu camlar üzerinde çalışmıştır. Bu camlara dayanarak, florit yapısının bir kristal fazı olan seramikler de dahil olmak üzere florür kristal fazlı saydam cam seramiklerin üretilmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir. Katkılı camların, cam seramikleri ve Pb, Ba ve nadir iyonları içeren polikristal kompleks florürlerin spektral ve ışıldayan özellikleri incelenmiştir [68].

Ledemi ve arkadaşları, Femtosaniye lazer ile indüklenen WO_3 içeren floroborat camlarında kırılma indeksi modifikasyonu çalışmasında Ultrafast lazer darbeleriyle ışınlama işleminden sonra lokal kırılma indeksi modifikasyonu yoluyla hacimleri içindeki optik dalga kılavuzlarını yazmak için NaF-$Na_2B_4O_7$-WO_3 sistemine ait yeni camlar incelemiştir. İkili cam sistemi olan $Na_2B_4O_7$-WO_3'e ait bardaklara uygun NaF ilavesi ile yüksek miktarda WO_3 (%35 mol) içeren yüksek hacimli, çizgi içermeyen dökme camlar elde edilmiştir. Bu camların fiziksel ve yapısal özellikleri UV-görünür spektroskopi, diferansiyel taramalı kalorimetre, dansitometri ve Raman spektroskopisi ile incelenmiştir [69].

Dwivedi ve Rai (2009), çalışmalarında Dy^{3+} ve $Dy^{3+/}Yb^{3+}$ katkılı baryum floroborat camları sentezlemiş ve ışıldama özellikleri sırasıyla UV (355 nm) ve NIR (976 nm) uyarımları altında izlenmiştir. İki numunenin soğurma spektrumları kaydedilmiştir. Dy^{3+} katkılı örnek, 355 nm uyarma altında güçlü sarımsı beyaz emisyon sağlamıştır fakat 976 nm uyarma ile emisyon gözlenmemiştir. Öte yandan $Dy^{3+/}Yb^{3+}$ iyonları katkılı örnek; diğer seviyeden Yb^{3+} ‘den Dy^{3+} iyonlarına enerji transferi işlemi ile uyarmayla 976 nm’de mavi, sarı ve kırmızı bölgelerde zayıf dönüşüm emisyonu vermiştir. Bu emisyonlar için üç fotonun katıldığı belirlenmiştir. Bu numunelerin farklı geçişleri için bozulma eğrisi kaydedilmiş ve ilgili seviyelerin ömrü hesaplanmıştır [70].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİSTİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.1. Deneysel Çalışmalar

Baryum floroborat, öncelikle mekanokimyasal yöntem ile sentezlenmiş olup takibinde yaş yöntem de uygulanarak da yine sentez işlmi gerçekleştirilmiştir. Birinci yöntemde elementel bor ve baryum florür farklı parametreler denenerek mekanokimyasal olarak reaksiyona alınmıştır. Reaksiyon denklemi Eşitlik 3.1'de verilmiştir.

$$4BaF_2 + 2B \rightarrow Ba(BF_4)_2 + 3Ba \quad (3.1)$$

Yaş yöntemde baryum peroksit ve floroborik asit reaktant olarak kullanılmıştır. Eşitlik 3.2' ye göre reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

$$BaO_2 + 2HBF_4 \rightarrow Ba(BF_4)_2 + H_2O_2 \quad (3.2)$$

3.1.1. Mekanokimyasal yöntemle baryum floroborat sentezi

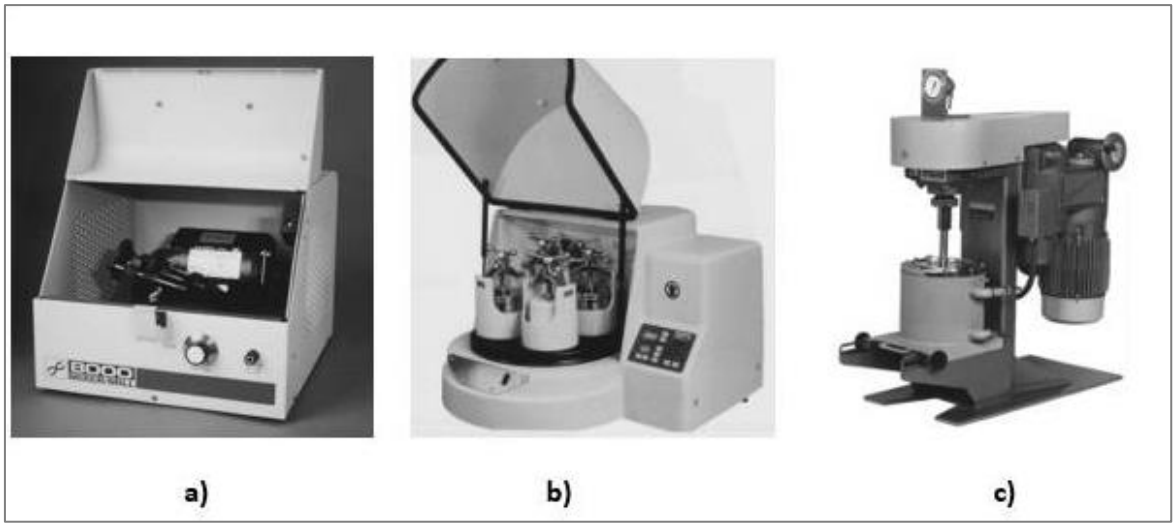
Bu yöntem, yüksek enerjiye sahip bilyalı öğütücüde, ince bir yapıya sahip olan kompozit tozlarının üretildiği toz metalurjusi yöntemidir.. Sentezin ilk adımı mekanik alaşımlamadır. Mekanik alaşımlamada, değirmen ya da öğütücü ile hammadde öğütücü ortamda (inert ya da hava ortamında) bilya varlığında mekanik etkiyle istenilen tanecik boyutu ve içeriğe dönüştürülmektedir. Bu sentez yöntemi homojen malzeme üretiminde kullanılan bir toz üretim tekniğidir. Ayrıca mekanokimyasal sentez yöntemi oda sıcaklığında mekanokimyasal tepkimeler, saf metaller, nano kompozit malzemeler ve ticari olarak kullanılan birçok malzemenin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Basit ama etkili bir prosestir. Metallerde, polimerlerde ve kompozit ürünlerde kullanılmaktadır. Metal borürlerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Genel tepkime denklemi de Eş.3.3'deki gibidir [71];

$$Me + 2B \rightarrow MeB_2 \quad (3.3)$$

Mekanokimyasal yöntemi etkileyen parametreler şunlardır;

- Hammadde
- Öğütme cihazının türleri
- Proses değişkenleri (hız, süre, bilya/toz oranı, öğütme atmosferi, cihaz tipi, öğütme haznesi)

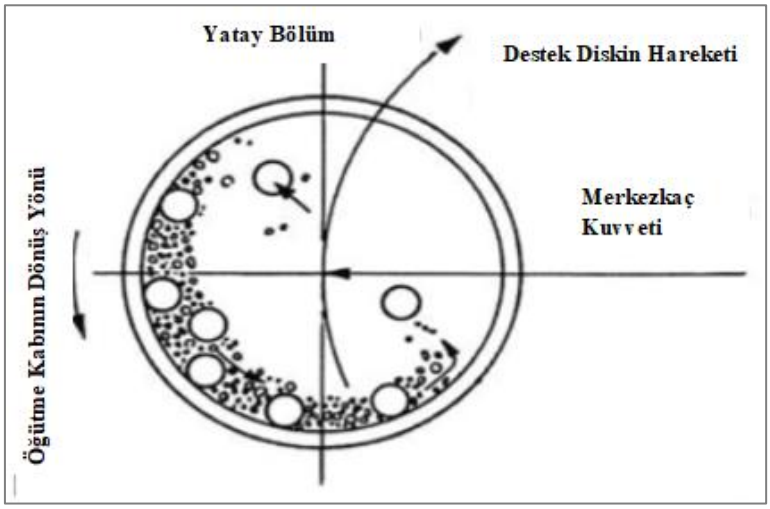
Hammadde seçimi, toz taneciklerinin boyutunun öğütücüde kullanılan bilyadan küçük olması gerekmektedir. Hammadde seçiminde ortamın türü de önemli bir parametredir. Çünkü öğütme işlemi kuru ya da sıvı ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir. Diğer önemli parametre hangi tip öğütme cihazının kullanılacağıdır. Öğütme cihazları tepkime verimlerine, soğutma-ısınma oranlarına, kapasitelerine göre sınıflandırılmaktadır. Öğütme cihazları speks tipi, gezegen tipi ve atritör tip değirmen olarak üç gruba ayrılmaktadır.



Resim 3.1. a) Speks tip öğütücü, b) Gezagen tip öğütücü, c) Atritör tip öğütücü [74]

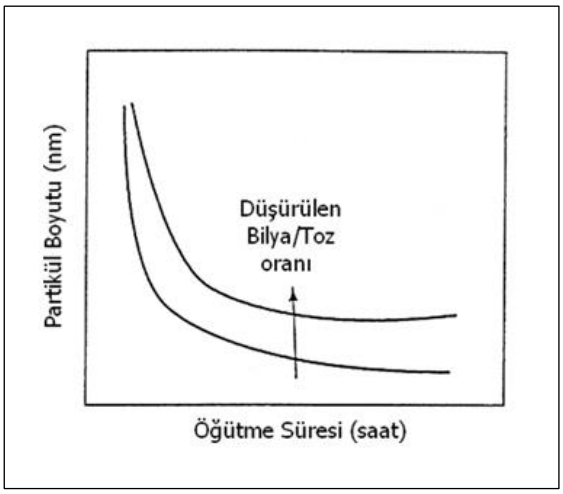
Spex tipi değirmenler genellikle paslanmaz çelik öğütücü kavanozlar ve bilyalardan oluşmaktadır. Kavanozla paslanmaz çelik dışında tungsten karbür, silisyum nitrür, zirkonyum ve plastik malzemelerden de üretilmektedir. 1200 devir/ dakika çalışma hızı ile çalışmaktadır. Bundan dolayı da yüksek enerjili değirmen olarak adlandırılmaktadır. Diğer öğütücü türü gezegen tipi öğütücüdür. Spex öğütücülere göre daha düşük hızda çalışır. Çalışma hızı 400 devir/ dakikadır. Spex öğütücülerle kıyaslandığında daha düşük enerjili değirmenlerdir. Ancak gezegen tipi öğütücülerde daha fazla toz aynı anda alaşımlandırılmaktadır ve bu öğütücülerde hazneler kendi eksenlerine ilave olarak altlıkları

ile birlikte daha geniş çapta dönüş hareketi yapmaktadır. Üçüncü olarak spex ve gezgen türü öğütücülere göre daha yavaş olan değirmen türü atritör değirmenlerdir [72].



Şekil 3.1. Öğütme kabındaki bilye hareketi [73]

Mekanokimyasal yöntemde süre önemli bir değişkendir. Normal koşullarda süre, tozun kırıldığı kararlı durumun meydana geldiği periyodun yakalandığı zaman aralığıdır. Ayrıca süre kullanılan öğütücüye, öğütücünün devir sayısına, öğütücüdeki sıcaklığa ve bilya / toz oranına bağlı olarak değişmektedir. Süre seçimi sayılan bu parametrelerin çeşitli kombinasyonlarına ve toza bağlıdır. Eğer toz fazla öğütülme işlemine tabi tutulursa kirlenme oranı artmaktadır ve istenilmeyen fazlar oluşmaktadır. Bu nedenle süre seçimi önemlidir. Süre seçimi için gerekli optimizasyon yapılmalıdır. Diğer önemli parametre bilya/ toz oranıdır. Çalışmalarda bilya/toz oranı 1:1 ile 220:1 arasında değişen oranlarda denemeler yapılmıştır. Spex tipi değirmenlerde genellikle oran 10:1, eğer yüksek kapasitelerde çalışmalar yapılacak ise atritör değirmenlerde oranlar 50:1 ile 100:1 aralığında çalışılmıştır [72]. Çalışmalarda bilye miktarı arttıkça toz boyutlarının küçüldüğü görülmektedir. Fakat kirlenmelerin önüne geçmek adına bilya/toz oranının optimizasyonu gerekmektedir. Değirmendeki partikül boyutunun zamana bağlı değişimi Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Partikül boyutunun zamana bağlı değişimi [72]

Mekanokimyasal yöntemin en büyük artısı nano boyutlarda dahi toz elde edilebilmesidir. Diğer yöntemlerle erişilemeyen tanecik boyutları bu yöntem ile elde edilmektedir. Bunların yanı sıra tepkime sonucunda istemeyen ara bileşiklerin oluşmaması, amaçlanan fazların başarılı şekilde elde edilebilmesi, oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi ve istenen toz taneciklerinin kısa zamanlarda sentezlenmesi yöntemin diğer avantajlarındandır. Kısaca yüksek sayfiyette ince toz taneciklerinde homojen bileşimler üretilmektedir.

Bu çalışmada, mekonokimyasal yöntem ile baryum floroborat ($Ba(BF_4)_2$) sentezi hedeflenmiştir. Baryum florür ve elementel bor argon atmosferinde, speks değirmende çeşitli parametrelerin ışığında tepkimeye alınmıştır. Mekonokimyasal yöntem ile sentezlenen baryum floroboratın tepkime denklemi Eş.3.1'de ve kullanılan reaktantların özellikleri Çizelge 3.1'de verilmektedir.

$$4BaF_2 + 2B \rightarrow Ba(BF_4)_2 + 3Ba \quad (3.1)$$

Çizelge 3.1. Reaktantlar ve özellikleri

Reaktant	Temin Edilen Firma	Saflık (%)
Baryum Florür	Sigma-Aldrich	%99,99
Elementel Bor	Merck	%99,9

Baryum florür (BaF_2) ve elementel borun (B) muhafaza edilmesi, tartım alınması ve reaktöre dolum yapma işlemleri LAB Star marka (Resim 3.2) Glove-Box cihazının içerisinde argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.2. Glove Box cihazı

Glove-Box cihazındaki tartımın ardınan reaktantlar, 8000-D Mixer Mill marka Speks tipi değirmen içerisinde tepkime gerçekleştirilmek için çelik reaktörlerin içerisine konulmuştur. Değirmende kullanılacak bilyaların ağırlıkları bilya/toz oranı 12:1 olarak hazırlanmış ve çelik reaktörlere konulmuştur. Karışımın homojen olması için reaktörlere konulacak bilyelerin boyutları küçük, orta ve büyük olacak şekilde seçilmiştir. Çalışmada kullanılan çelik reaktörler, bilyalar ve spex tipi öğütücü Resim 3.3'te verilmiştir.



Resim 3.3. Paslanmaz çelik reaktörler ve speks tipi öğütücü cihaz

Baryum florür ve elementel bor, değişen oranlarda bilyalı değirmende mekanokimyasal reaksiyona sokulmuş ve optimum mol oranı tespit edilmiştir. Optimum mol oranının belirlenmesinden sonra optimum sürenin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Sentezlenen baryum floroboratın karakterizasyon çalışmaları FT-IR Spektrum kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Baryum floroborat üretiminde stokiyometrik oranı belirleme aşaması

Eşitlik 3.1' de verilen tepkimeye göre B/BaF_2 mol oranı 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,90;1 olarak seçilmiştir. 2000 dakikada elementel bor ve baryum florür reaksiyona sokulmuştur ve baryum floroborat üretilmiştir. Ürünün, FT-IR cihazı ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Baryum floroborat üretiminde süre optimizasyonu

B/BaF_2 oranının tespitini takiben bor ve baryum florür karışımı 1000, 1500, 2000 ve 2500 dakika boyunca tepkimeye alınmış ve bilyeli değirmende öğütülerek optimum süre belirlenmiştir.

3.1.2. Yaş yöntem ile baryum floroborat sentezi (baryum peroksit ve floroborikasit kullanılarak baryum floroborat sentezi)

Yapılan çalışmada baryum floroborat sentezi, baryum peroksit ve floroborik asit reaksiyona sokularak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon Eş 3.2'de verilmiştir.

$$BaO_2 + 2HBF_4 \rightarrow Ba(BF_4)_2 + H_2O_2 \quad (3.2)$$

Floroborik asidin cam yüzeylerde korozif etki göstermesinden dolayı deneyler teflon reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra deneylere manyetik karıştırıcıya sahip ısıtıcı üzerine yerleştirilen teflon reaktörler ile farklı şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneyde miktarı belirlenen floroborik asit teflon reaktör içerisine konulmuştur. Teflon reaktör de manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine alınmıştır. Sonrasında istenilen sıcaklık ve karıştırma hızı ayarı yapılmıştır. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı istenilen sıcaklığa sabitlendiğinde floroborik asit üzerine baryum peroksit eklenmiştir. Deneylerin sonunda reaktör kapatılıp soğumaya bırakılmıştır. Deneyler farklı stokiyometrik oranlarda ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirilmiş ve katı oda sıcaklığında kurutulmuştur. Tüm bu işlemlerde farklı sıcaklık ve mol oranlarında çalışılmıştır. Elde edilen veriler ışığında optimum mol oranı ve optimum sıcaklık tayin edilmiştir. Optimum koşullarda üretilen baryum peroksitin LOI değeri belirlenmiştir.

Yaş yöntem ile baryum floroborat sentezinde stokiyometrik oran belirlenmesi

Yaş yöntem ile baryum floroborat sentezinde gerçekleşen reaksiyon Eş 3.2' de verilmiştir. Bu reaksiyona göre HBF_4 / BaO_2 mol oranı 2:1, 3:1, 4:1 olacak şekilde 60°C 'de floroborik asit ve baryum peroksit reaksiyona tabi tutulmuştur. 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen numuneler; süzgeç kâğıdında süzülüp kurutulduktan sonra madde miktarları kaydedilmiştir. FT-IR cihazı kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yaş yöntem ile baryum floroborat sentezinde sıcaklık optimizasyonunun yapılması

Optimum mol oranı belirlendikten sonra farklı sıcaklıklarda (40°C, 60°C, 80°C, 100°C) deneyler gerçekleştirilerek, 120 dakika boyunca süren reaksiyonların sonucu kaydedilmiştir. Verim hesabı yapılarak baryum floroborat sentezi için optimum sıcaklık belirlenmiştir.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.1. Fourier transform ınfrared (FT-IR) analizi

Deneyler sonucunda, yapısal karakterizasyonlar Jasco marka FT-IR-480+ cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizi için sentezlenen numunelerden uygun oranlarda alınıp, potasyum bromür (KBr) ile karıştırılarak pelletler hazırlanmıştır. Hazırlanan pelletler preslenmiştir.



Resim 3.4. Pelet hazırlamada kullanılan kalıp ve pres

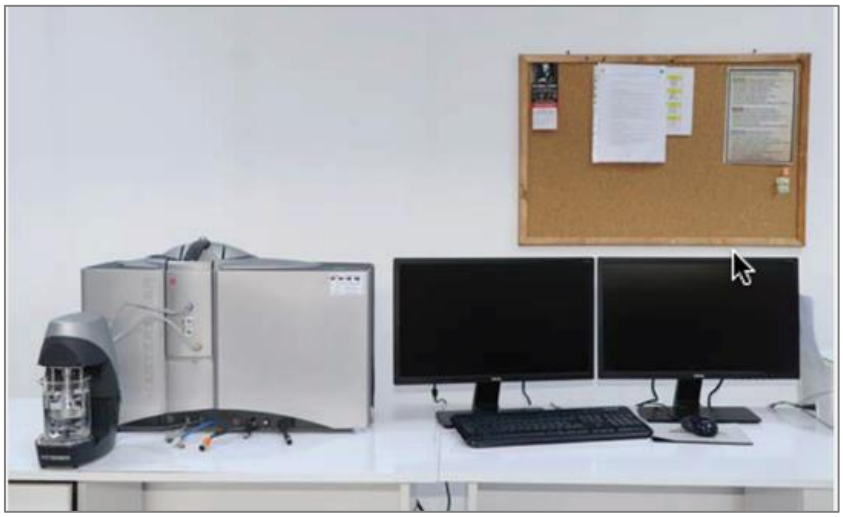
Ölçümler, 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ve çözünürlük 16 cm^{-1} olacak şekilde yapılmıştır. FT-IR grafiklerinden çalışmada elde edilen numunelerin bağ yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Çalışmada kullanılan FT-IR cihazı Resim 3.5'te gösterilmiştir.



Resim 3.5. FT-IR Spektrometre cihazı

3.2.2. Partikül boyut analizi

Çalışmada partikül boyut analizi için Malvern Mastersizer 3000 cihazı kullanılmıştır. Cihaz Resim 3.6'da gösterilmiştir.



Resim 3.6. Malvern Mastersizer 3000 cihazı

3.3.3. X ışını kırınım analizi (XRD)

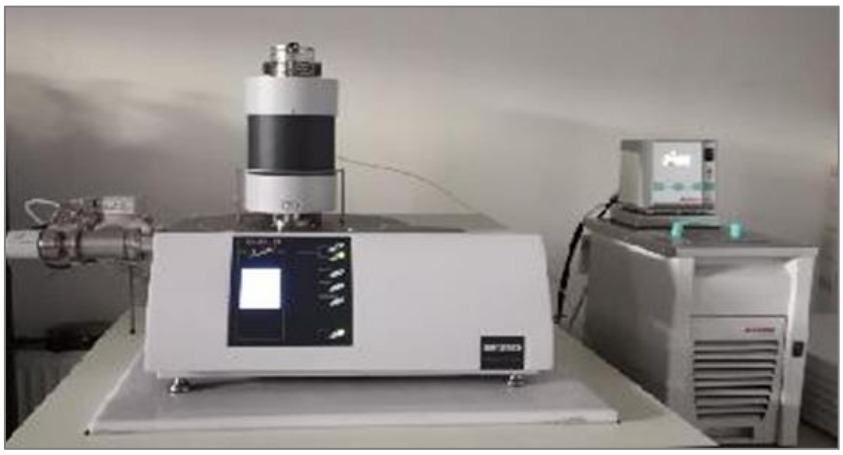
Çalışmada ham kumaş ve baryum floroborat pamuklu kumaşların liflerinin kristal yapısındaki değişikliği analiz etmek için XRD cihazı kullanılmıştır. Veriler Malvern Panalytical Empyrean marka cihazda 40kV-45mA'da kaydedilmiştir. Cihaz Resim 3.7'de gösterilmiştir.



Resim 3.7. Malvern Panalytical Empyrean XRD cihazı

3.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Çalışmada yaş yöntem metodu ile sentezlenen baryum floroboratın termal özelliklerinin incelenmesi için Netzsch STA449F3 Jupiter cihazı kullanmıştır. Sentezlenen ürüne analiz 20-800℃ sıcaklık aralığında, 10℃/dk ısıtma hızında ve hava atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

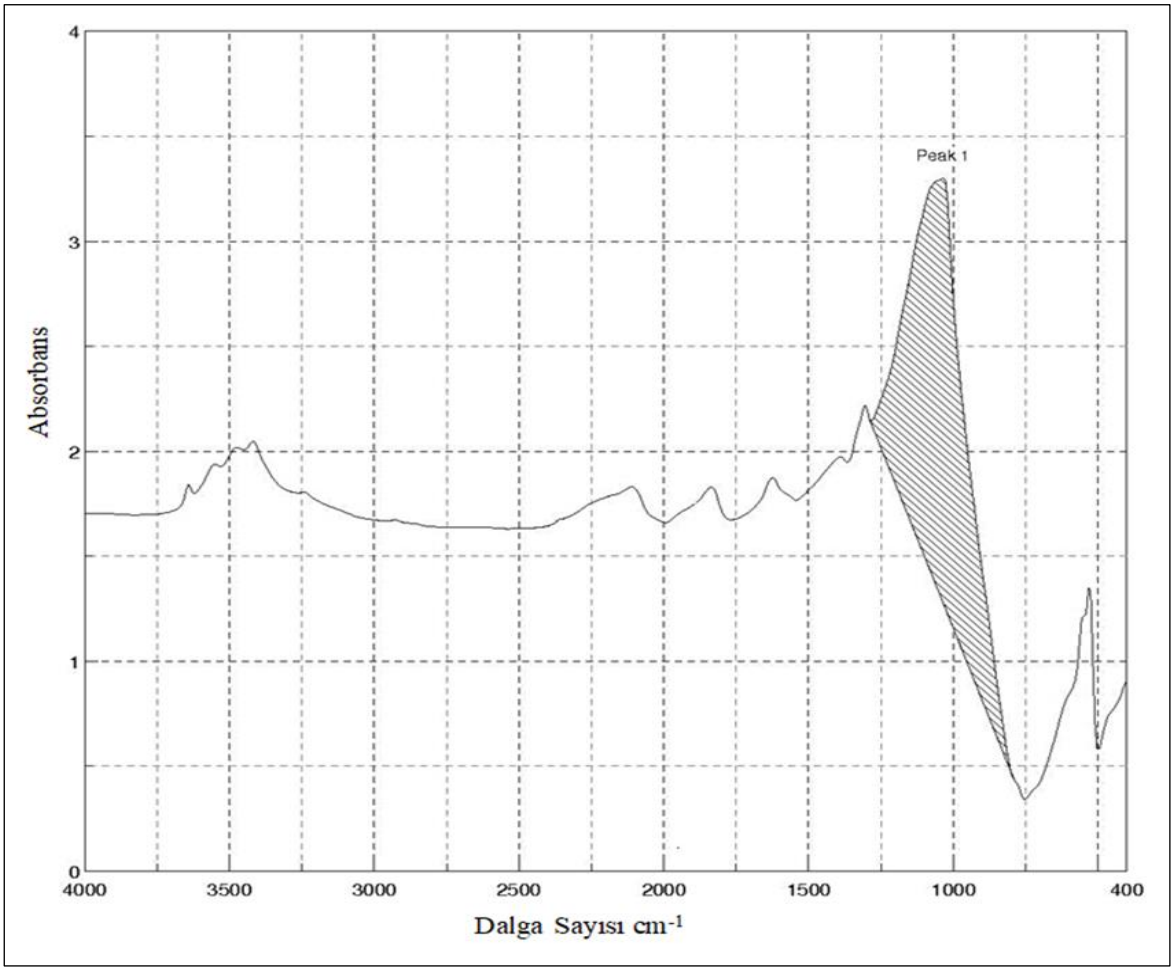


Resim 3.8. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

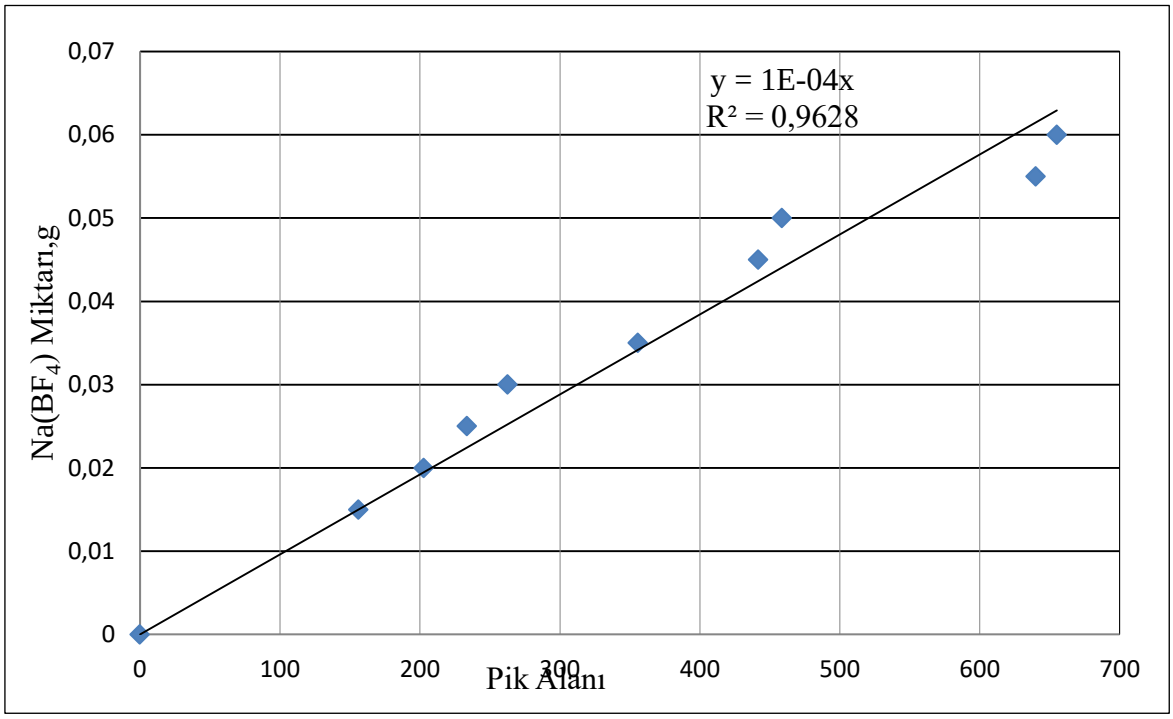
4.1. Mekanokimyasal Yöntem

B-F bağının karakteristik FT-IR absorpsiyon bandının literatürden 1000-1100 cm^{-1} tespit edilmiştir [75]. Baryum floroborattan 0,015; 0,02; 0,025; 0,03; 0,035; 0,045; 0,05; 0,055; 0,06 g alınarak 1000-1100 cm^{-1} absorpsiyon bandında çıkan pik alanı için kalibrasyon değerleri bulunmuştur. Baryum floroborat ticari bir ürün olarak satılmadığından deneyde ticari sodyum floroborat ($Na(BF_4)$) verilerinden faydanılmıştır [76]. Pelletler; 0,04 g $NaBF_4$ ve 0,46 g KBr alınarak toplamda 0,5 g olacak şekilde hazırlanmıştır. Oluşturulan pelletin FT-IR sonucu pik alanının 458,72 olduğu görülmüştür. Oluşturulan bu pelletin FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir [76].



Şekil 4.1. 0,04 g ticari $NaBF_4$'ın FT-IR spektrumunda seçilen pik alanı

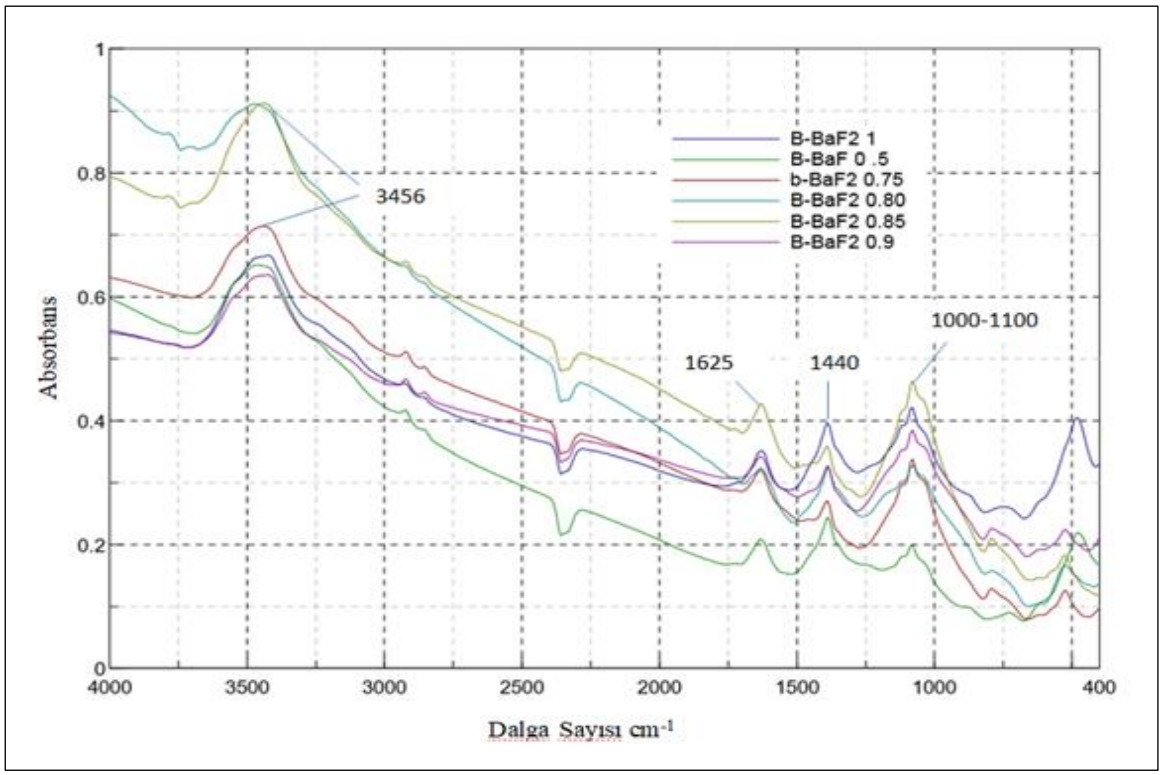
Oluşturulan bu pelletlerin FT-IR spektrumları Ek-1'de verilmiştir. Kullanılan sodyum floroborat miktarlarına karşılık elde edilen pik alanları grafiğe geçirilmiş ve kalibrayon grafiği (Şekil 4.2.) oluşturulmuştur.



Şekil 4.2. Kalibrasyon grafiği

Mol oranı etkisi

Sentezlenecek olan $Ba(BF_4)_2$ için reaktantların (B/BaF_2) stokiyometrik oranının tespiti için mol oranları 0,5;0,75;0,80;0,85;0,90;1 olacak şekilde hazırlanan numıneler bilyalı değirmende 2000 dakika boyunca öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin FT-IR spektrumları Ek-2 'de verilmiştir. Pik şiddetlerinin daha net görülebilmesi için hazırlanmış tüm numunelerin FT-IR spektrumları Şekil 4.3'te verilmiştir.



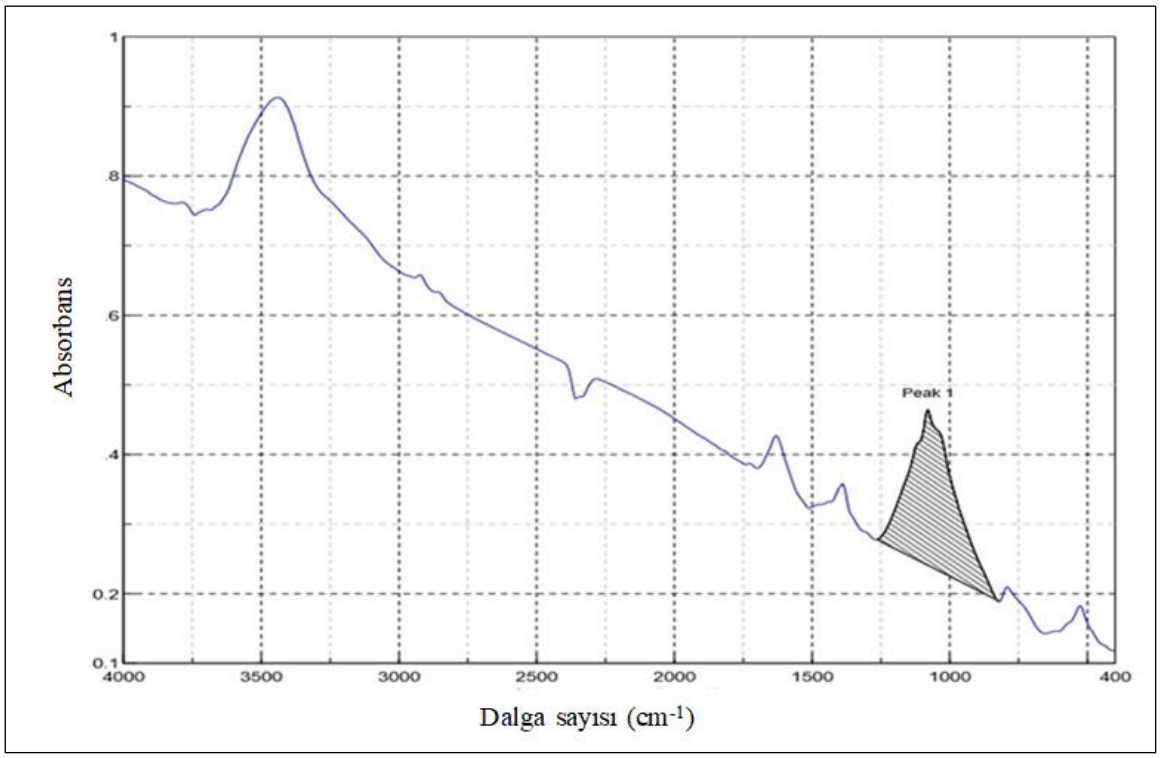
Şekil 4.3. Farklı BaF_2/B mol oranlarına sahip numunelerin FT-IR spektrumları

Baryum floroboratın FT-IR analizine bakıldığında (Şekil 4.3) yapısında bulunan B-F bant titreşim değerleri 1000 ile 1100 aralığında olduğu, OH^- titreşim bant değeri 3456, Ba-O bant titreşim değeri 1625 ve B-O bant titreşim değeri ise 1140 olarak görülmektedir. Elde edilen veriler ile literatürdeki titreşim bant değerleri uyumluluk göstermektedir. Çalışmada elde edilen bant titreşim değerleri ile literatürdeki bant titreşim değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu veriler ışığında baryum floroboratın başarı ile sentezlendiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.1. Baryum floroborat için infrared bant değerleri

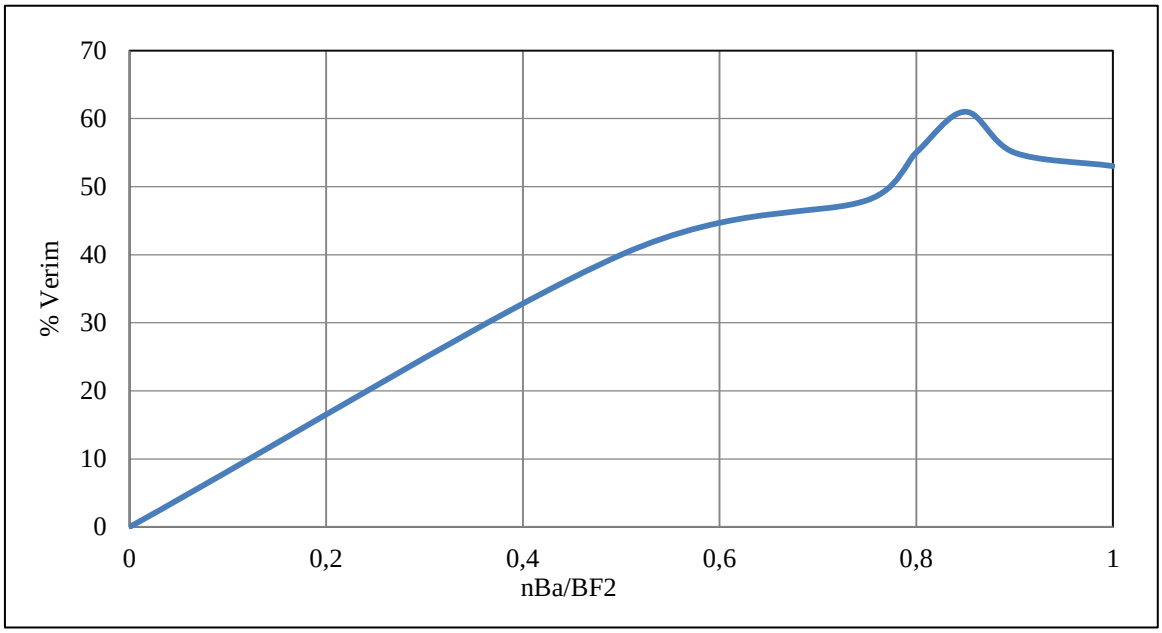
Bant Titreşim	Dalga Sayısı (cm^{-1}) (Deney Verileri)	Dalga Sayısı (cm^{-1}) (Literatür Verileri)	Kaynak
B-F	1000-1100	1000-1100	[75]
B-O	1440	~1140	[77]
Ba-O	1625	1610	[78]
O-H	3456	3700-3100	[78]

En yüksek pik değeri numune mol oranı 0,85 olan numunede gözlemlenmiştir. Bu numunenin pik alanı 43,4416 olarak bulunmuştur.n_B/n_{BaF_2} değeri 0,85 olan $Ba(BF_4)_2$ FT-IR spektrumu Şekil 4.4'deki gibidir.



Şekil 4.4. nB/nBaF$_2$ değeri 0,85:1 olan numunenin FT-IR spektrumu

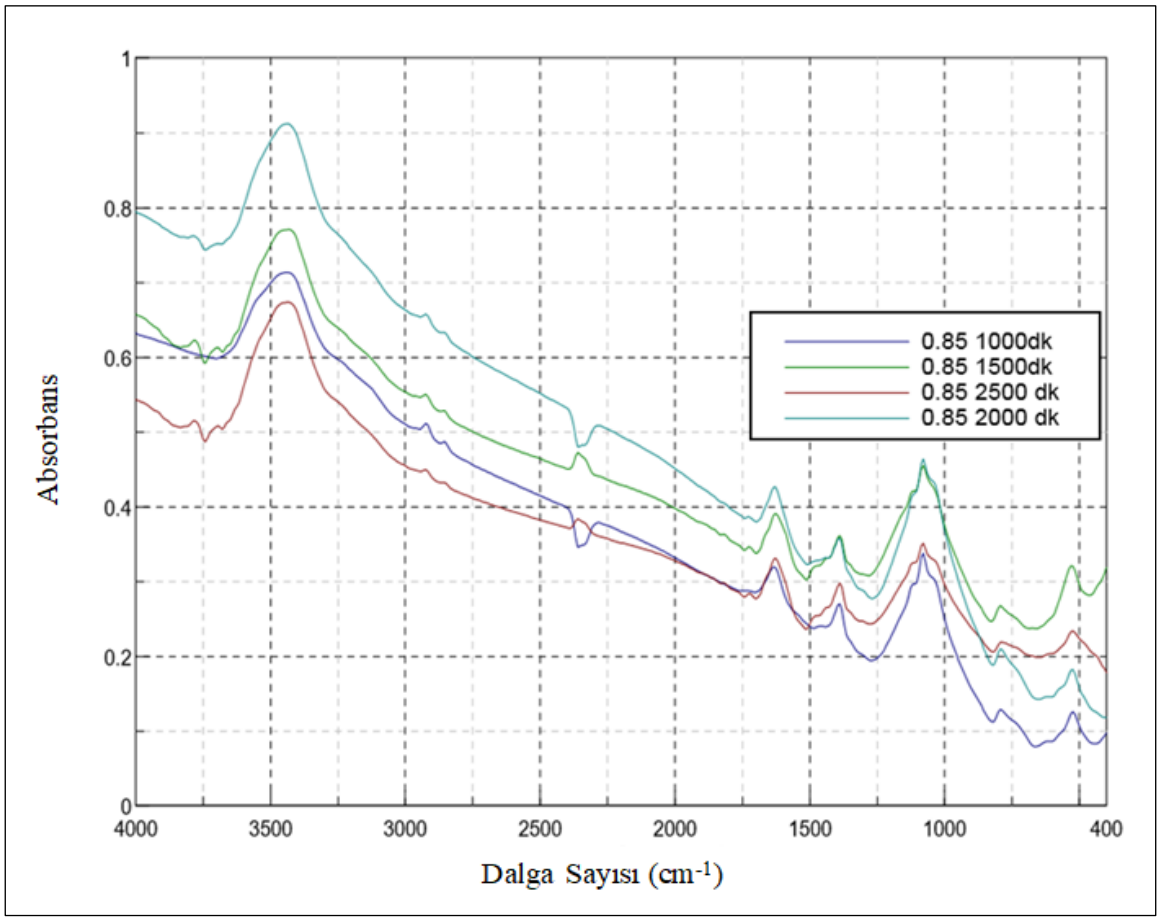
Kalibrasyon grafiği kullanılarak farklı mol oranları için verim hesabı yapılmıştır. Kalibrasyon verilerine göre hesaplanan verim değerlerine göre optimum mol oranının 0,85 olduğu tespit edilmiştir. Süre optimizasyonu çalışmaları 0,85 optimum mol oranı değerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5. Verimin mol oranı (nB/nBaF$_2$) ile değişimi

Bilyalı değirmende kalma süresi

B/BaF_2 oranının 0,85 olduğu belirlendikten sonra hazırlanan bor ve baryum florür karışımları bilyalı değirmende 1000, 1500, 2000, 2500 dakikalık süreler seçilerek süre tespit edilmiştir. Bu numunelerin FT-IR spektrumları Ek 4'te mevcuttur. Şekil 4.6'da çalışma sonucunda elde edilen FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir



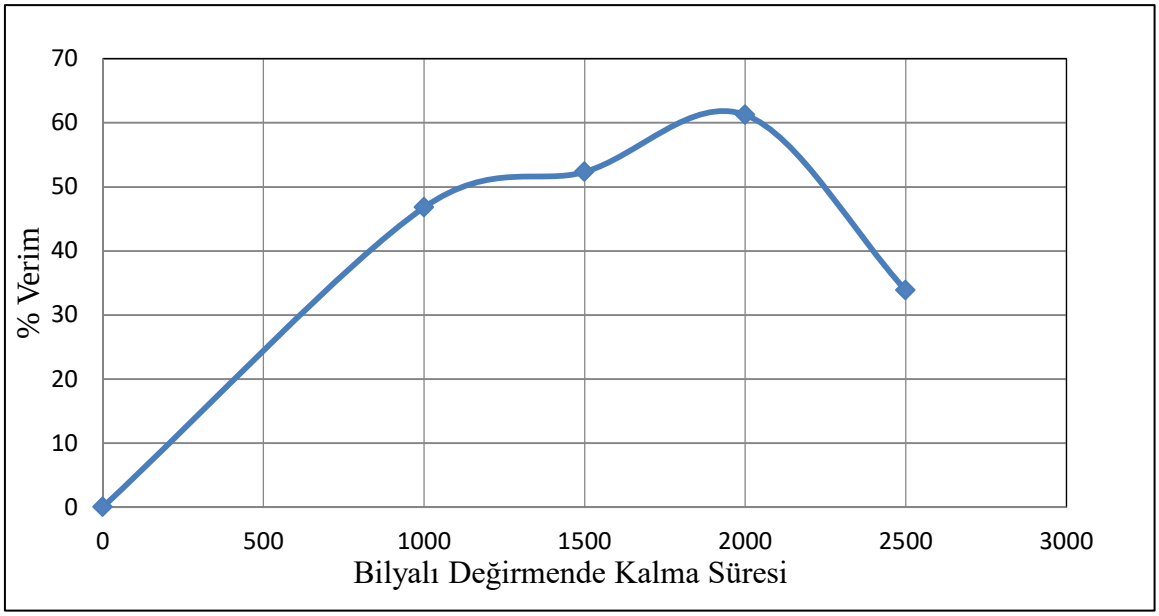
Şekil 4.6. Farklı sürelerde elde edilen FT-IR spektrumları

n_B/n_{BaF_2} oranı 0,85 olan numunenin farkli sürelerde sentezlenen FT-IR spektrumlarına ait pik alanları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. n_B/n_{BaF_2} değeri 0,85 olan numunenin farklı reaksiyon sürelerine karşılık gelen pik alan değerleri

Reaksiyon Süresi (dk)	1000	1500	2000	2500
Pik Alanı	32,0106	33,2400	43,4416	24,0069

Çalışmanın süre optimizasyonu sonucunda en şiddetli pik değerine öğütme süresi 2000 dakika olduğu sürede ulaşılmıştır. Pik alanlarında 2000 dakikaya kadar artış gözlenmiştir. 2000 dakikanın üzerine çıkıldığında pik alanlarında düşüş gözlenmiştir. Bu sebeple daha yüksek öğütme sürelerinde çalışılmamıştır. Kalibrasyon verilerinin eşliğinde optimum sürenin 2000 dakika olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.7'de öğütme süresine karşılık yüzde verim değerleri grafik halinde verilmiştir.



Şekil 4.7. Verimin öğütme süresi ile değişimi

B/BaF_2 mol oranı 0,85 ve öğütme süresi 2000 dakika olan numunenin verimi % 61,24 bulunmuştur.

4.2. Yaş Yöntem ile Baryum Floroborat Sentezi

Yaş yöntem ile baryum floroborat; baryum peroksit ve floroborik asit kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez reaksiyonu Eş.3.2'de verilmiştir. Elde edilen ürünler FT-IR ile karakterize edilmiş ve en yüksek baryum floroborat miktarını veren değişkenler tespit edilmiştir.

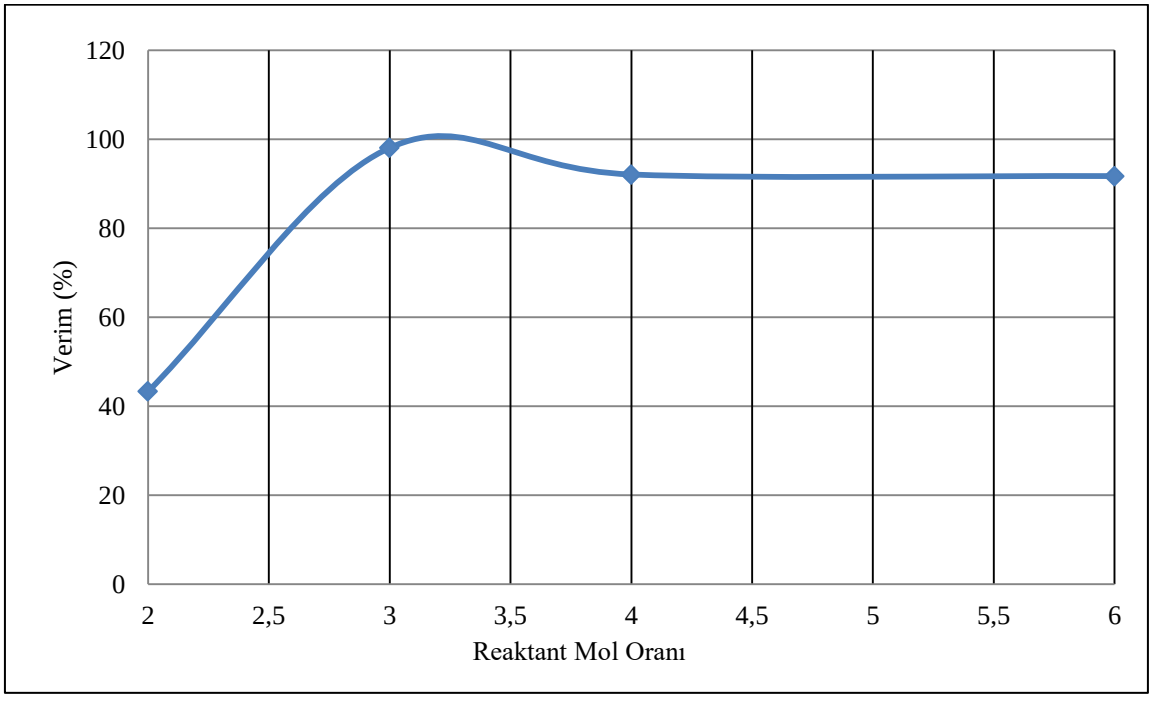
Çizelge 4.3. Baryum Floroborat sentezinin reaksiyon parametreleri

Deney Grubu	$nHBF_4/nBaO_2$	Sıcaklık (℃)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dakika)
1	2:1	60	400	120
2	3:1	40,60,80,100	400	120
3	4:1	60	400	120
4	6:1	60	400	120

Mol oranının verime etkisi

Reaksiyona göre; $nHBF_4/nBaO_2$ değeri 6:1, 4:1,3:1 ve 2:1 olacak şekilde deneyler yapılarak optimum mol oranı belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların bu aşamasında sıcaklık 60°C ve karıştırma hızı 400 rpm olarak sabit hızda tutulmuştur. Ürünler önce soğutulmuş, ardından süzme işlemi gerçekleştirilmiş ve son aşamada da oda sıcaklığında kurutulması sağlanmıştır. Değişen mollerdeki ürünlerin verimleri Eş. 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu veriler ile birlikte Şekil 4.8'deki mol oranına karşılık verim değerlerinin gösterildiği grafiği elde edilmiştir.

$$\%\,\text{Verim} = \frac{\text{Üretilen Baryum Floroborat Miktarı,g}}{\text{Denkeleme Göre Üretilebilecek Baryum Floroborat Miktarı,g}} \times 100 \qquad (4.1)$$

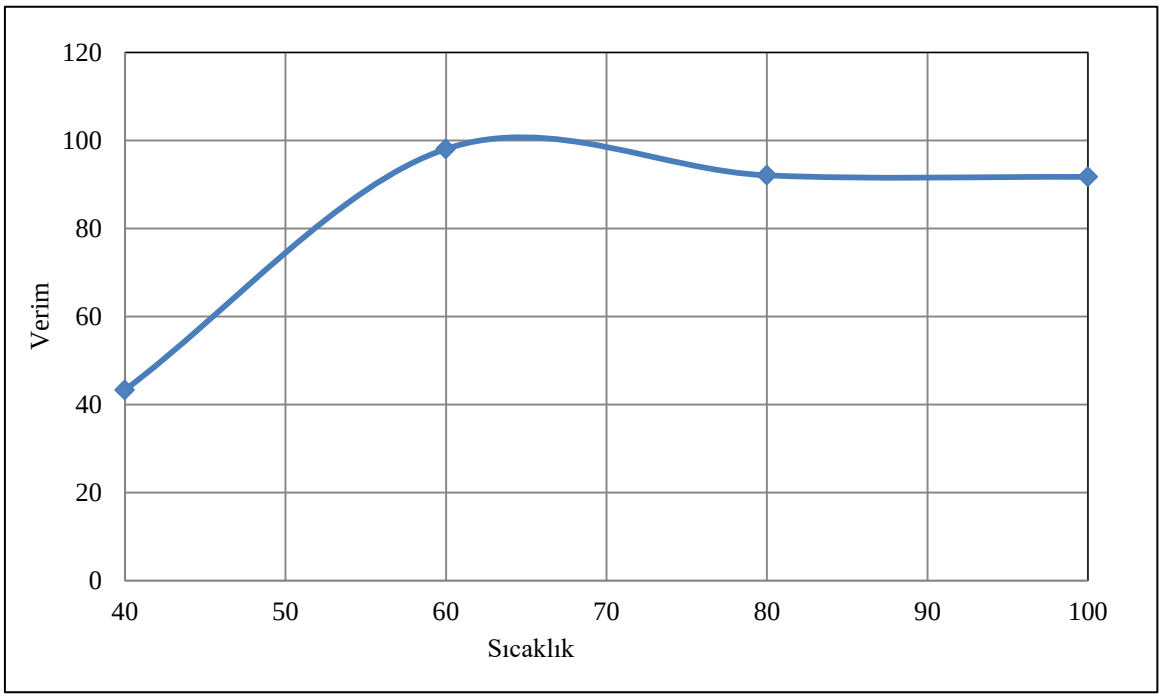


Şekil 4.8. Reaktant mol oranının ($nHBF_4/nBaO_2$) verim üzerine etkisi (60°C sıcaklıkta)

Grafikte de görüldüğü gibi baryum floroborat en yüksek verime 3:1 mol oranında ve %98,05 olarak elde edilmiştir.

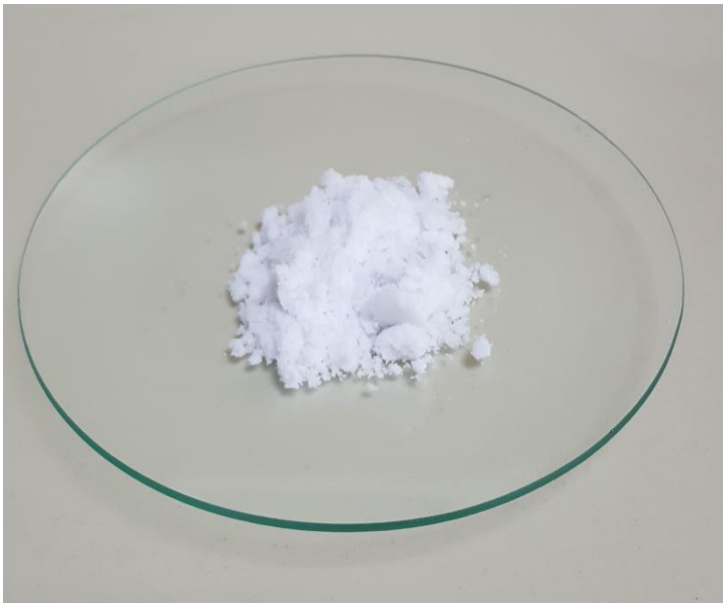
Sıcaklığın verime etkisi

Optimum mol oranı belirleme aşamasından sonra çalışmaya farklı sıcaklıklarda devam edilmiştir. Her sıcaklık sonucunda oluşan madde miktarlarından verim hesabı yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen verim değerleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Sıcaklığın verime etkisi

Grafikte verimin 60℃'ye kadar arttığı ve 60℃'nin üzerinde çalışıldığında verimin azaldığı görülmüştür. Bu sebeple optimum sıcaklık 60 ℃ olarak belirlenmiştir. Sentezlenen baryum floroboratın görseli Resim 4.1'de verilmiştir.



Resim 4.1. Sentezlenen baryum floroborat

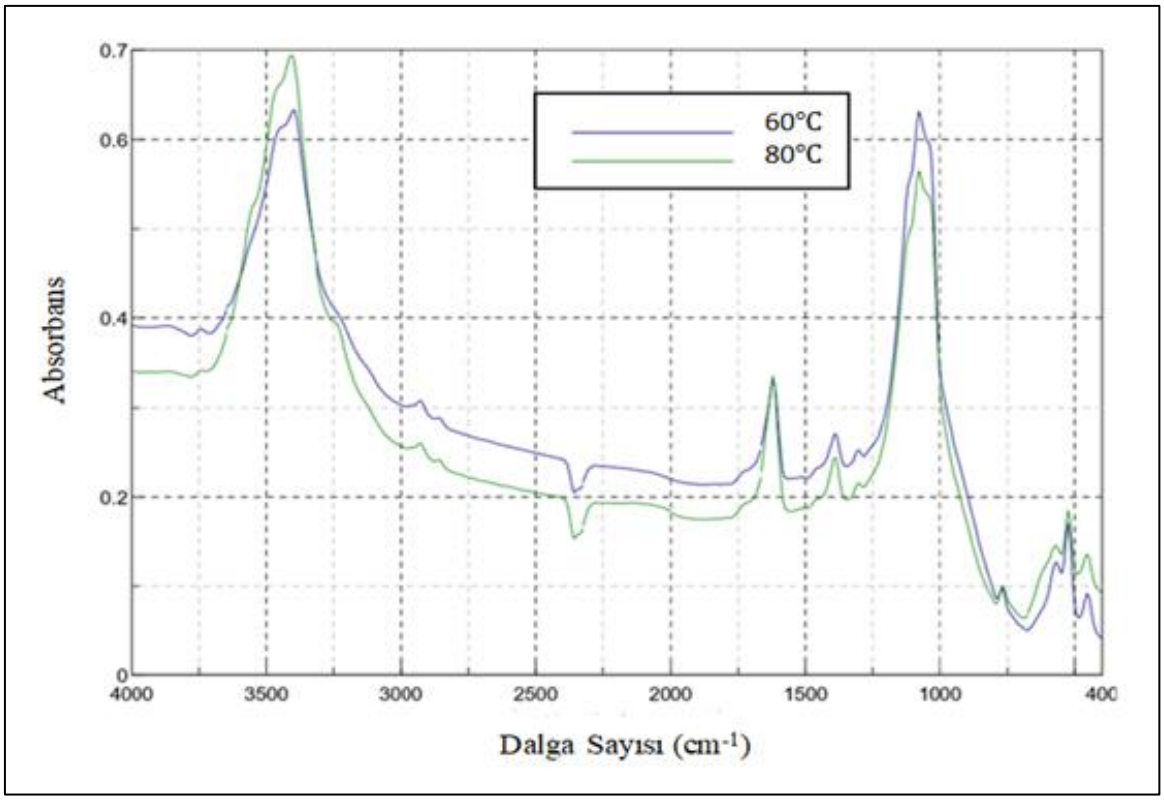
Sürenin verime etkisi

$nHBF_4/nBaO_2$'in mol oranı 3:1 ve sıcaklığın 60 ℃ olduğu koşullarda reaksiyon başlatılmış ve farklı sürelerde reaksiyon sonlandırılıp sentezlenen ürün miktarı tartılmıştır. Süre 120 dakikanın üzerine çıktığında sentezlenen ürün miktarında önemli bir artış gözlenmemiştir. Bu sebeple optimum süre 120 dakika olarak belirlenmiştir.

4.3. Yaş Yöntem Karakterizasyon İşlemleri

4.3.1. FT-IR analizi

Yaş yöntemle sentezlenen numunelere ait FT-IR pikleri Şekil 4.2' de verilen kalibrasyon grafiğindeki veriler ile karşılaştırılmıştır. HBF_4/BaO_2 mol oranı 3:1; sıcaklık 60 °C ve 80 °C olduğu durumlar için aynı miktarda ürünler alınmış FT-IR analizleri yapılmıştır. Sonuçları Şekil 4.10'da verilmiştir.

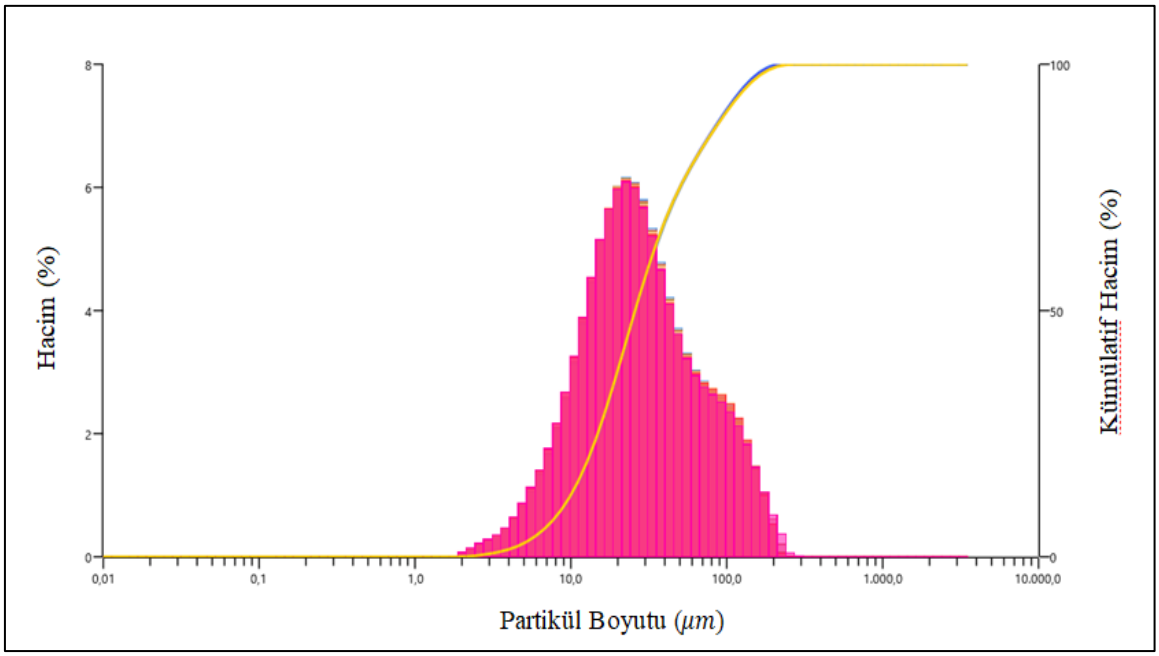


Şekil 4.10. Aynı miktarda alınan baryum floroboratın farklı sıcaklıklardaki FT-IR spektrumları

Literatürde B-F bağının karakteristik FT-IR absorpsiyon bandı 1000-1100 cm^{-1} bandında olduğu bilinmektedir. Optimum şartlarda üretilen baryum floroboratın FT-IR spektrumu analizinde B-F bağı incelendiğinde piklerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [75, 77, 78].

4.3.2. Partikül boyut analizi

Yaş yöntem ile optimum koşullarda (60℃,$nHBF_4/nBaO_2$) sentezlenen Baryum floroboratın partikül boyut analizi sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir.

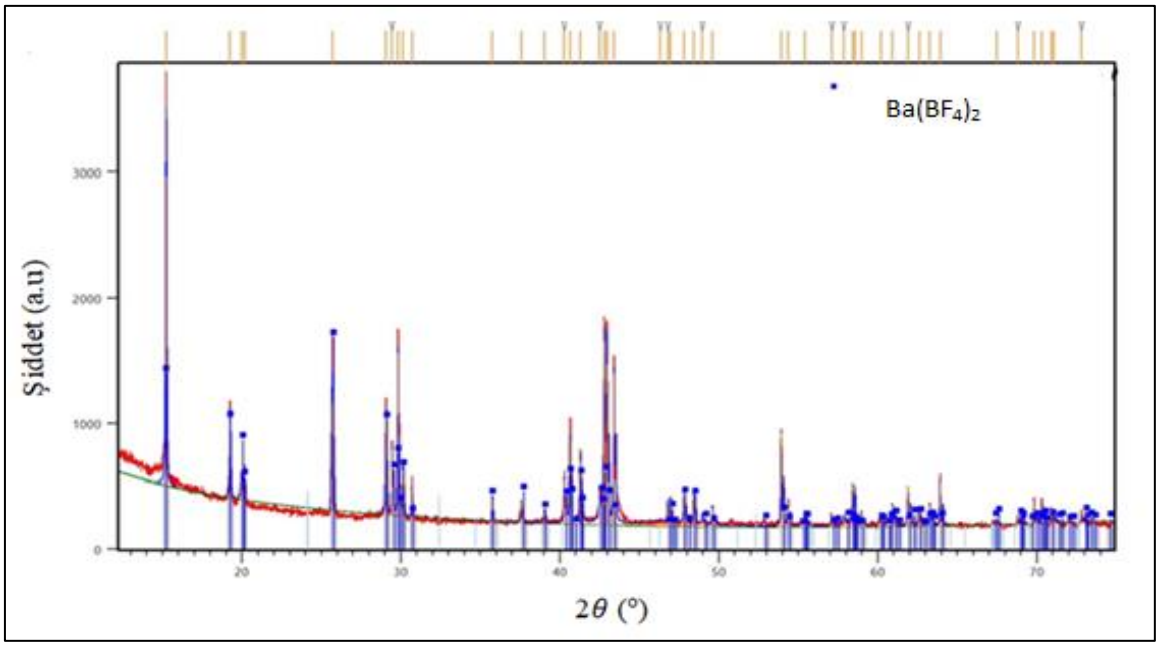


Şekil 4.11. Yaş yöntem ile sentezlenen baryum floroboratın partikül boyut analizi

Analizde dispersant olarak ethanol (etil alkol) kullanılmıştır. Numunenin etil alkol içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması sağlanmıştır. Deney sonuçlarına bakıldığında D(50)'sinin 26,3 µm ve altında, D (90)'ının ise 96,4 µm ve altında olduğu görülmüştür.

4.3.3. X ışını kırınım (XRD) analizi

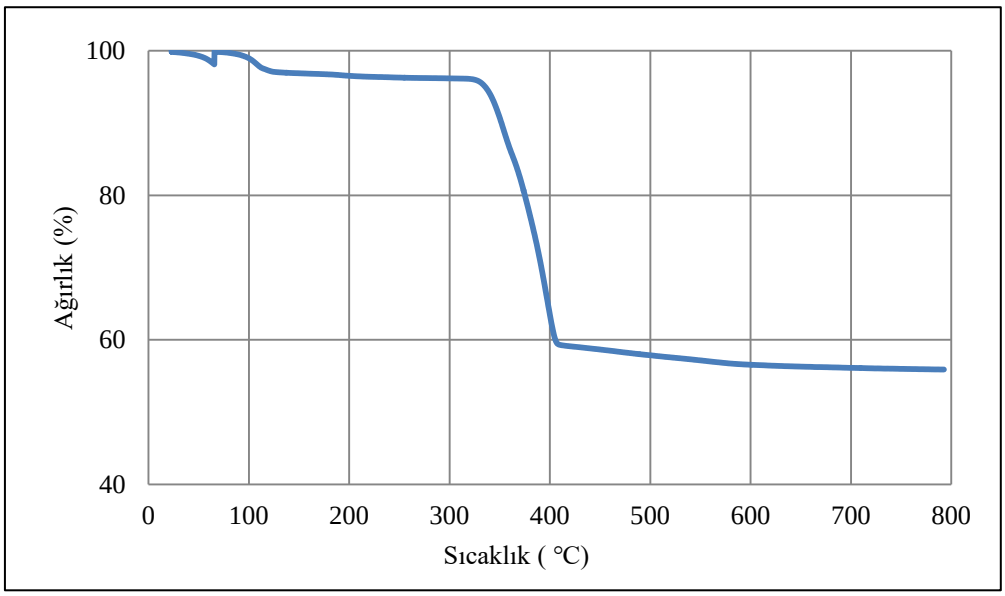
Sentezlenen baryum floroboratın molekül yapısı hakkında bilgi edinmek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.12'de optimum koşullarda (nHBF4 /nBaO2 = 3:1; 60°C; 120 dakika) sentezlenen baryum floroborata ait XRD sonuçları verilmiştir. Baryum floroboratın XRD verileri ile kristal boyutu (D) 116,980 nm olarak bulunmuştur. Baryum floroboratın sentezlenebildiği, kristal kafes yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. Sentezlenen (reaktif oranı 3:1, tepkime sıcaklığı 60°C; 120 dakika) baryum florboratın XRD analizi

4.3.4. Termal analiz (TGA)

Yaş yöntem ile sentezlenen ürüne; 20-800 ℃ sıcaklık aralığında, azot atmosferinde 10 ℃/dk ısıtma hızında TGA analizi yapılmıştır. Şekil 4.13.'te sıcaklık artışına bağlı kütle kaybı görülmektedir. Termogram incelendiğinde ürünün ısıl olarak kararlı olduğunu, yaklaşık 350℃-420℃ aralığında kütle kaybı görülmektedir.



Şekil 4.13. Yaş yöntemle sentezlenen ürüne ait TGA analizi

4.4. Kumaşlara Uygulanabilirlik Çalışmaları

4.4.1. Yaş yöntemle sentezlenen baryum floroboratın kumaşlara uygulama yöntemleri, koşulları ve işlem görmüş kumaşların FT-IR analizi

Baryum floroboratın kumaşlara uygulama yöntem ve koşullarının seçimi

Alev geciktiricilerin pamuklu kumaşlara uygulama yöntem ve şartları, alev geciktiricinin dayanıklılığını ve alev geciktiriciliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Etkili alev geciktirme elde etmek için, Baryum floroborat'ın farklı konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklarında çalışılarak bu parametrelerin alev geciktirici üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır.

Pamuklu kumaşlara emdirilen alev geciktirici miktarı arttıkça kumaşlardaki alev geciktirici özelliği de artmaktadır. Kütle kazancı olarak tanımlanan kütle miktarındaki artışın hesaplandığı formül eşitlik 4.1'de verilmiştir.

$$\%WG = [(W_{son} - W_{ilk})/W_{ilk}] \times 100 \quad (4.1)$$

Eşitlikte W_{son} işlemden sonraki kumaş kütlesi, W_{ilk} işlemden önceki pamuklu kumaşın kütlesidir. Çalışılan konsantrasyon, sıcaklık, süre ve kütle artış oranları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşların farklı koşullardaki kütle artış oranları

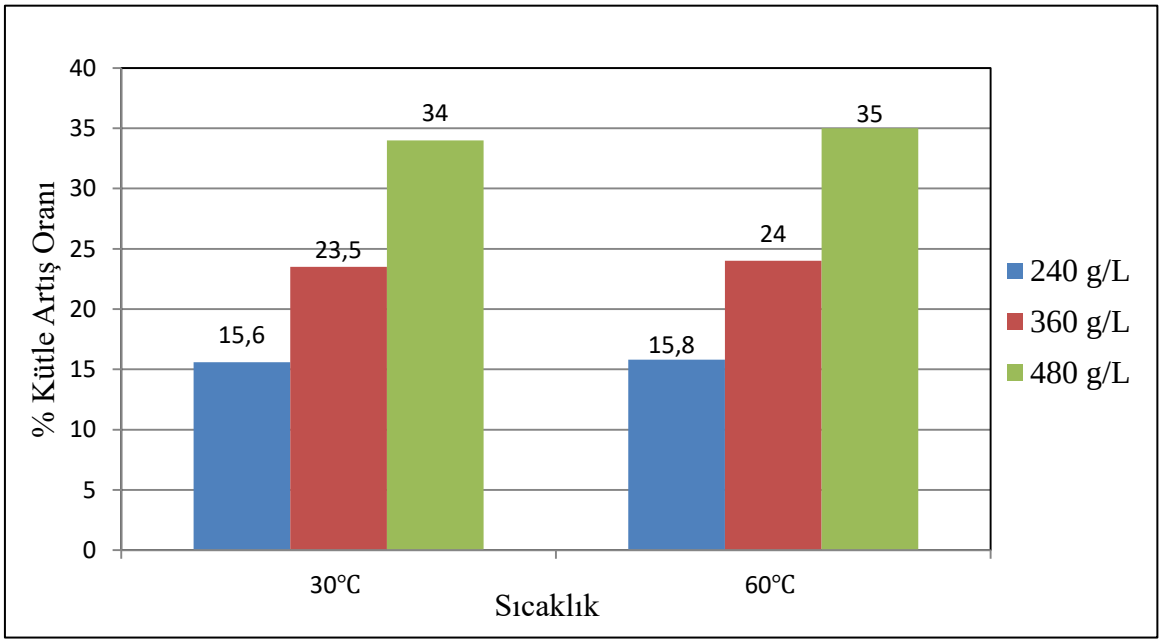
Numune	Konsantrasyon(g/L)	Sıcaklık ℃	Dakika (dk)	Kütle Artışı %
Baryum Floborat Kaplanmış Kumaşlar	240	30	30	15,5
			60	15,75
		60	30	15,87
			60	15,90
	360	30	30	23
			60	23,45
		60	30	24
			60	24,78
	480	30	30	33
			60	33,7
		60	30	35
			60	36

Sürenin etkisi

Baryum floroborat çözeltisi 240 g/l, 360 g/l ve 480 g/l olmak üzere üç farklı konsantrasyonda ve 30°C ve 60°C sıcaklıklarında hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere kumaşlar 30 dakika ve 60 dakika daldırılmıştır. Baryum floroborat çözeltisine 30 dakika ve 60 dakika daldırılan kumaşlarda kütle artış oranlarının birbirine çok yakın olması her iki sürede de kumaşlara yaklaşık aynı oranda alev geciktirici ürünün nüfus ettiği tespit edilmiştir. Bundan dolayı sürenin artırılması kumaşlardaki yüzde (%) kütle artış oranında etki göstermediği görülmüştür. Bundan dolayı işlem görmüş kumaşların alev geciktirici etkilerinin de benzer olacağı söylenebilmektedir. Çalışmalar üçer kez tekrerlanmıştr. Süre çalışmaları sonucuna bakılarak, farklı sürelerde çalışmalara gerek olmadığı değerlendirilmiştir.

Daldırma sicakliğinin etkisi

Baryum flroborat çözeltilerinin kumaşlara uygulama aşamasında çözelti sıcaklığının etkisini incelemek için 30°C ve 60°C olmak üzere iki farklı daldırma sıcaklığında çalışılmıştır. Deneyler üçer kez tekrarlanmıştır ve bu iki farklı sıcaklıkta hazırlanan çözeltilere daldırılan kumaşların kütle artış oranları incelenmiştir ve bu oranlar Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşlardaki değişim

Sıcaklık arttıkça baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşların kütlelerinde önemli bir artış meydana gelmemiştir.

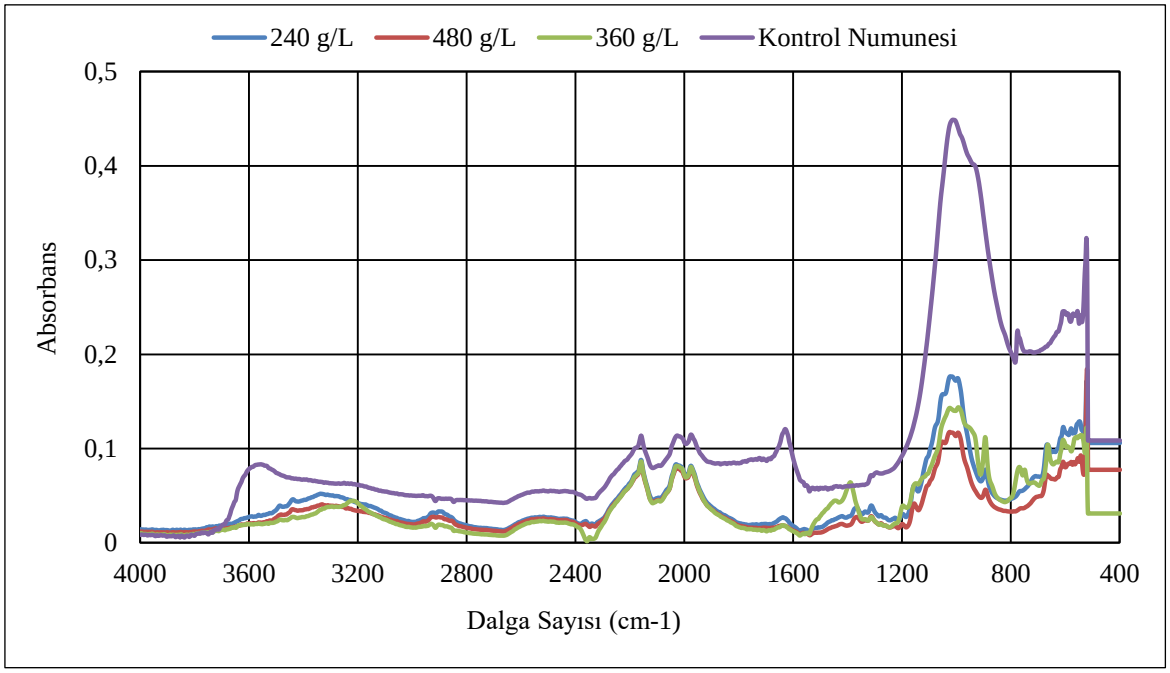
Konsantrasyon etkisi

Diğer önemli bir parametre olan konsantrasyon incelendiğinde; 240 g/l, 360 g/l ve 480 g/l olmak üzere üç farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kumaşlara uygulanmıştır. Çalışmada konsantrasyon etkisini araştırmada 30℃ ve 60℃ sıcaklıklarında çalışılmıştır. Kumaşlardaki % kütle artış oranları Şekil 4.11'de verilmiştir. Sıcaklık 30℃ ve baryum floroborat çözelti konsantrasyonu 240 g/l iken kumaştaki kütle artış oranı %15,5 iken 360 g/l konsantrasyonda % 23'e ve 480 g/l konsantrasyonda % 30'a yükselmiştir. Sıcaklık 60℃ ve baryum floroborat çözelti konsantrasyonu 240 g/l iken kumaştaki kütle artış oranı %17 iken 360 g/l konsantrasyonda % 26,5'e ve 480 g/l konsantrasyonda % 35,5'e yükselmiştir. Çalışmalar üçer kez tekrarlanmıştır ve bu verilere göre baryum floroborat çözeltisinin kumaşa nüfus ettiği ve konsantrasyon oranı arttıkça kumaşlardaki % kütle oranın da arttığı görülmüştür.

Elde edilen verilerde ve literatürde alev geciktirici olarak sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki ürünlerin alev geciktirici özelliklerinin konsantrasyonla doğru orantılı şekilde değiştiği görülmektedir. Bu nedenle çalışmada alev geciktirici özellik incelenirken farklı konsantrasyonlarda çözeltiler kumaşlara nüfus ettirilmiş ve LOI testleri ve FT-IR analizleri yapılmıştır.

Baryum floroborat uygulanmış kumaşların FT-IR analizleri

Baryum floroborat uygulanmış kumaş ve kontol numunesinin 400-4000 cm^{-1} bandında FT-IR analizleri yapılmıştır (Şekil 4.15).



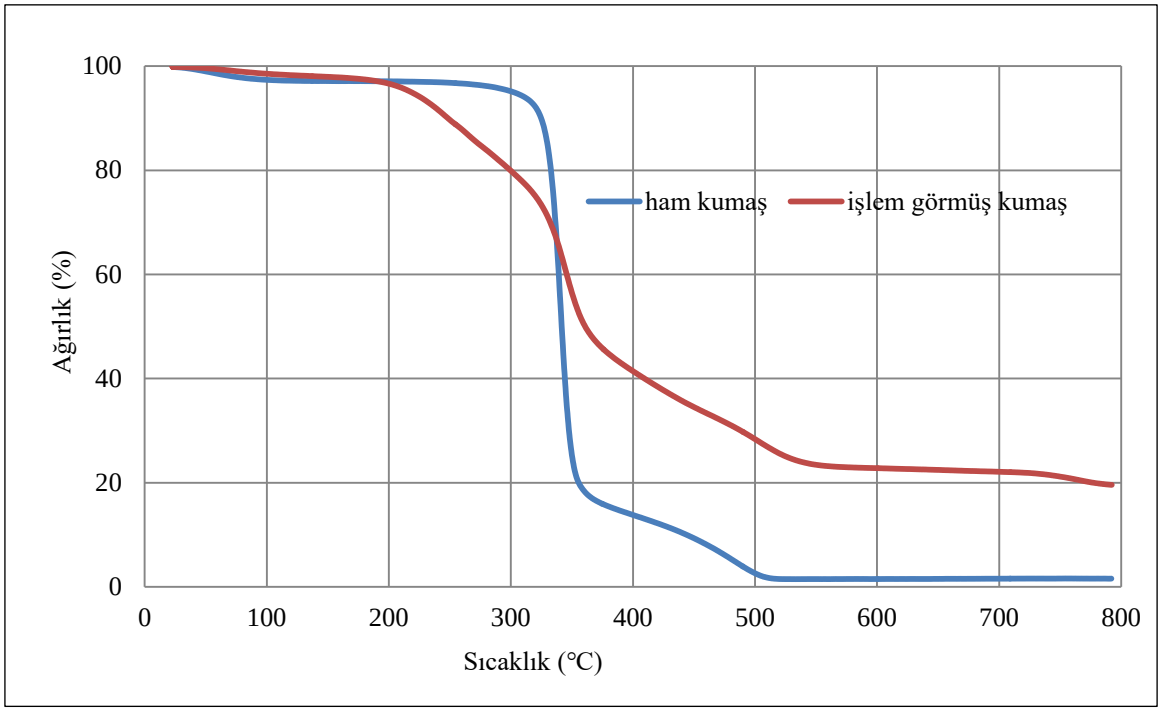
Şekil 4.15. Baryum floroborat uygulanmış kumaş ve ham kumaşın FT-IR analizlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.15 incelendiğinde baryum floroborat ile işlem görmüş kumaş numunelerindeki piklerin, ham kumaş yani kontrol numunesindeki piklerden zayıf olduğu görülmektedir. Baryum floroborat konsantrasyonunun artması ile selülozun yapısındaki karakteristik pik yoğunluğu azalmıştır. Bu da baryum floroborat moleküllerinin kumaş liflerine başarılı bir şekilde dâhil olduğunu göstermektedir.

4.4.2. Kumaşların termal analizi

Yaş yöntem ile sentezlenen ürünle işlem görmüş kumaşa ve ham kumaşa; 20-800 ℃ sıcaklık aralığında, 10 ℃/dk ısıtma hızında TGA analizi yapılmıştır. Ham kumaştaki 310-360 ℃ aralığında TGA eğrilerinde yaklaşık %95 oranında kütle kaybı belirlenmiştir. İşlem görmüş kumaştaki TGA eğrilerindeki kütle kaybı ise yaklaşık %75 olarak belirlenmiştir. Bu veriler; işlem görmüş kumaşların işlem görmemiş kumaşlara göre termal dayanıklılığının yüksek olduğunu açıkça göstermektedir.

Literatürde, malzemelerin yüksek sıcaklıkta ısıl kararlılığının arttırılmasının, alev geciktirici özelliğinin de iyileştirilmesiyle ilişkili olabileceğine yönelik çalışmalar mevcuttur [79].Yapılan TGA analizleri Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Ham kumaş ve baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşların TGA analizi

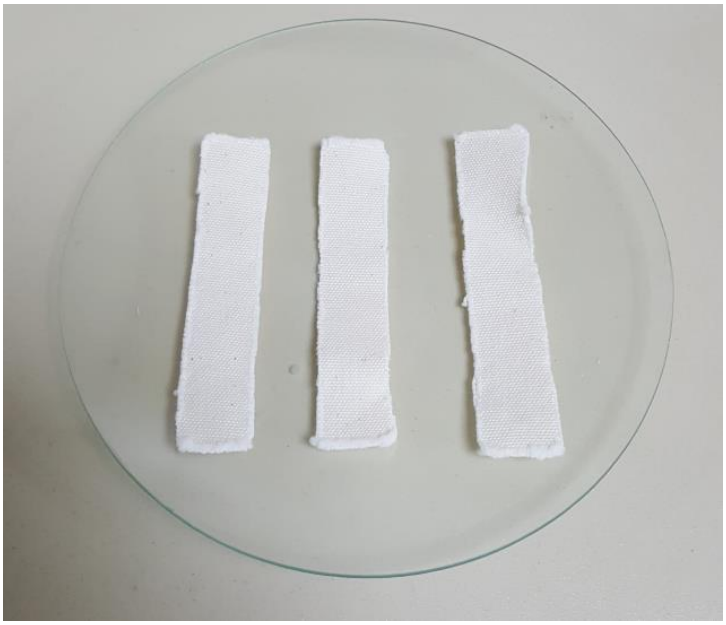
4.4.3. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi

LOI değeri, malzemelerin yanması için gerekli olan oksijen-nitrojen karışımlı bir gaz içerisindeki minimum hacim fraksiyon konsantrasyonunu belirtir. Pamuklu kumaşlardaki alev geciktirici etkisinin belirlenmesinde önemli bir test metodudur. Çalışmada kullanılan pamuklu kumaşlara ait bilgiler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. LOI testinte kullanılan kumaş bilgileri

Pamuklu Kumaşın	
Lif Türü	% 100 pamuk ring ipliği
Dokuma Şekli	2x2
Alan Yoğunluğu	35 g/m^2
İp Sıklığı	Atkı yönünde 15 adet/cm, çözgü yönünde 23 adet/cm

Kullanılan pamuklu kumaş numuneleri Resim 4.2'de gösterilmiştir.



Resim 4.2. Kullanılan kumaşlar

Yaş yöntem sonucu sentezlenen baryum floroborat kristallerinin ASTM D2863-00 standardına uygun şekilde LOI testleri yapılmış ve bu testlere ait verilerin ortalama değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Kontrol numunesi ve baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşların kütle artış oranı ve LOI değerleri

Numune	Kütle Artış Oranı (%)	LOI Değeri (%)
Kontrol Numunesi	-	18
Konsantrasyon-240 g/L	15,7	23
Konsantrasyon-360 g/L	23,75	35
Konsantrasyon-480 g/L	34,5	40

Kullanılan kontrol numunesi işlem görmemiş yani baryum floroborat çözeltisi uygulanmamış pamuklu kumaştır. Kontrol numunesinin LOI değeri %18 olarak bulunmuştur. Havadaki oksijen oranından (%21) daha düşük olduğu için alevden uzaklaştırıldığında yanmaya devam etmiştir. Kontrol numunesinin %18 olarak test edilen LOI değeri, kontrol numunesinin kolay yandığını ve standartlara göre alev alabilen malzeme olarak sınıflandırıldığını ortaya koymuştur.

Çalışma sonunda tespit edilen veriler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde kumaşlara uygulanan baryum floroborat çözeltilerinin konsantrasyonları arttıkça

kumaşlardaki kütle artış oranın arttığı görülmektedir. Farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerle işlem görmüş kumaşların LOI değerleri %23, %35 ve %40 olarak elde edilmiştir. Bu verilere göre çözelti konsantrasyonu arttıkça LOI değerlerinin de arttığı görülmektedir. İşlem görmüş kumaşlardaki LOI değeri, %21'den yani havadaki oksijen oranından daha yüksek olduğu için kumaşların alev çekildikten bir süre sonra söndüğü ya da alev uygulaması sırasında hemen söndüğü gözlemlenmiştir.

Sonuçlar doğrultusunda baryum floroboratın etkin bir alev geciktirici özelliğe sahip olduğu saptanmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada, özel bor bileşikleri içerisinde yer alan floroboratlardan biri olan baryum floroborat; mekanokimyasal ve yaş yöntem metotları ile sentezlenmiştir.

Mekanokimyasal baryum floroborat sentezinde reaktant olarak baryum florür ve elementel bor kullanılmıştır. Yöntemde optimum mol oranının belirlenmesi için, reaktantlar farklı mol oranlarında (0,5;0,75;0,80;0,85;0,90;1), 2000 dk boyunca bilyalı değirmende mekanokimyasal işlem gerçekleştirilmiştir. Optimum reaktant mol oranı ($nB/nBaF_2$) 0,85 belirlenmiştir. Mol oranı 0,85'e ulaşıncaya kadar sentezlenen baryum floroborat veriminde artış gözlenmiştir. 0,85 oranından sonra verimde düşüş gözlenmiştir. Verimin düşme nedeni ortamdaki reaktantların mol oranlarının artması ile ortamda seyreltmenin meydana gelmesidir.

Optimum mol oranı belirlendikten sonra değişen sürelerde (1000, 1500, 2000, 2500) öğütme işlemine tabi tutulmuş ve süre optimizasyonu yapılmış ve optimum süre 2000 dk olarak belirlenmiştir. Sentezlenen baryum floroborat numunelerinin karakterizasyon çalışmaları FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon grafiği ile deneysel çalışmaların sonuçları yorumlanmış ve % verim değerleri elde edilmiştir. Optimum şartlarda %61,24 verimle baryum floroborat sentezlenmiştir.

Yaş yöntem ile baryum floroborat sentezinde baryum peroksit ve floroborikasit reaktant olarak kullanılmıştır. Çalışmada değişen mol oranlarında (1:2;1:3,1:4;1:6) çalışılmış ve mol oranı 1:3 olarak belirlenmiştir. Çalışmaya sıcaklık değerleri (40,60,80,100) değiştirilerek devam edilmiştir. Verim hesaplamaları sonucu optimum sıcaklık 60 ℃ ve süre 120 dakika olarak tespit edilmiştir. Yaş yöntem ile sentezlenen baryum floroboratın molekül yapısı hakkında bilgi edinmek için XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen XRD verilerine göre baryum floroboratın başarılı bir şekilde sentezlenebildiği ve kristal kafes yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen ürünün termal özellikleri de termogravimetrik analizi yapılarak incelenmiştir. Analiz sonucunda kütle kaybının oluşması ısı ile bağıl nemin uzaklaşmasından kaynaklanmıştır. İşlem görmüş kumaşlardaki kütle kaybı,işlem görmemiş kumaşlardaki kütle kaybından daha az olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte termal kararlılığın artması ile kumaşların ısıl dayanımının arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Optimum koşularda sentezlenen baryum floroboratın alev geciktirici özelliğinin araştırılması için pamuklu kumaşlara uygulama parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Çalışılan parametreler; çözeltinin konsantrasyonu, sıcaklığı ve daldırma süresidir. Pamuklu kumaşlara uygulanan baryum floroborat çözeltilerinde iki farklı (30dk ve 60 dk) sürede çalışılmıştır. Çalışma sonucunda sürenin artırılması, kumaşlardaki yüzde kütle artış oranında önemli bir etki göstermediği görülmüştür. Farklı sürelerde çalışmalara gerek olmadığı değerlendirilmiştir. Çalışılan ikinci parametre ise daldırma sıcaklığıdır. Daldırma sıcaklığı arttıkça baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşların kütlelerinde önemli bir artış meydana gelmemiştir. Üçüncü parametre olarak çözelti konsantrasyonun kumaşlardaki kütle artış oranı incelenmiştir ve konsantrasyon oranı arttıkça kumaşlardaki % kütle oranının da arttığı görülmüştür. Elde edilen verilerde ve literatürde alev geciktirici olarak sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki ürünlerin alev geciktirici özelliklerinin konsantrasyonla doğru orantılı şekilde değiştiği görülmektedir. Bu nedenle çalışmada alev geciktirici özellik incelenirken farklı konsantrasyonlarda çözeltiler kumaşlara nüfus ettirilmiş ve LOI testleri ve FT-IR analizleri yapılmıştır.

Baryum floroborat ile işlem görmüş kumaşların FT-IR analizi sonucunda; baryum floroborat ile işlem görmüş kumaş numunelerindeki piklerin, ham kumaş yani kontrol numunesindeki piklerden zayıf olduğu görülmektedir. Baryum floroborat konsantrasyonunun artması ile selülozun yapısındaki karakteristik pik yoğunluğu azalmıştır. Bu da baryum floroborat moleküllerinin kumaş liflerine başarılı bir şekilde dâhil olduğunu göstermektedir.

LOI analizi maddelerin alev geciktirici özelliklerini belirlemede kullanılan önemli test metotlarındandır. Baryum floroborat ile işlem görmüş numunelere LOI testi yapılarak baryum floroboratın alev geciktirici özelliği incelenmiştir. Çalışma sonucunda değişen konsantrasyonlarda baryum floroborat çözeltileri hazırlanmış ve pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. Baryum floroborat uygulanmayan katkısız kumaşın LOI değeri 18 olarak bulunmuştur.480 g/L olarak hazırlanan baryum floroborat çözeltisi uygulanmış kumaşın LOI değeri 40 olarak bulunmuş ve baryum floroboratın etkili bir alev geciktirici özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Yaş yöntem ile sentezlenen optimum koşullardaki numunenin molekül yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla partikül boyut ölçüm analizleri ile karakterizasyon çalışmaları desteklenmiştir.

Literatürde baryum floroboratın sentezlenmesi ve alev geciktirici özelliği üzerinde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bunlar göz önüne alındığında bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların özgün olduğu ve gelecekteki çalışmalara katkı sağlayabileceği görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Çalık, A. (2002). Türkiyenin bor madenleri ve özellikleri. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 43(508), 36-41.

2. Kuru, R., and Yarat, A. (2017). Bor ve sağlığımıza olan etkilerine güncel bir bakış. *Clinical and Experimental Health Sciences*, 7(3), 107-115.

3. Beatty, R. (2005). "*Boron" the elements.* New York: Marshall Cavendish Corporation.

4. İnternet: Royal Society of Chemistr. URL: https://www.rsc.org/periodic-table/element/5/boron, Son Erişim Tarihi: 01.12.2022.

5. Taşçı, A. (1993). *Borlanmış çeliklerin aşınma ve korozyon dayanımları.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Enerji Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 20-25.

6. Bilgiç, M., ve Dayık, M. (2013). Borun özellikleri ve tekstil endüstrisinde kullanımıyla sağladığı avantajlar. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(2), 27-35.

7. Yünlü, K. (2016). *Bor ve bileşikleri sentez yöntemleri, yapı özellikleri ve uygulama alanları*. Ankara: Boren, 1-741.

8. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Bor Sektör Raporu. (2020). URL: https://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/June2022/2021%20YILI%20BOR%20SEKT%C3%96R%20RAPORU.pdf, Son Erişim Tarihi: 01.12.2022.

9. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Bor Sektör Raporu. (2022). URL: https://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/June2022/2021%20YILI%20BOR%20SEKT%C3%96R%20RAPORU, Erişim Tarihi: 01.01.2023.

10. Ediz, N., ve Özdağ, H. (2001). Bor mineralleri ve ekonomisi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 133-151.

11. İnternet: Tenmak-Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü. URL: https://boren.tenmak.gov.tr/tr/calisma-alanlari/kullanim-alanlari/cam-ve-seramiksanayi.html#:~:text=Bor%2C%20seramik%20sanayinde%20%C3%A7o%C4%9Funlukla%20s%C4%B1r,%C4%B1s%C4%B1sal%20genle%C5%9Fme%20kat%20say%C4%B1s%C4%B1n%C4%B1%20d%C3%BCzenlemektir, Son Erişim Tarihi: 01.12.2022.

12. İnternet: Eti Maden İşletmeleri. URL: https://www.etimaden.gov.tr/temizlik, Son Erişim Tarihi: 01.12.2022.

13. Durgun, Z. G. (2010). *Çeşitli kalsiyum boratların sentezi, karakterizasyonu ve alev geciktirici etkinliklerinin incelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 24.

14. Ayar, B. (2007). *Çinko borat sentezi ve yüksek sıcaklıkta pigment olarak kullanılabilirliği.* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16.

15. Konya Ticaret Odası. (2002). *Türkiye'nin geleceğini aydınlatan ışık: Bor*. Konya: Konya Ticaret Odası, 173, 22-36.

16. Eraslan, K., ve Karakoç, F. (2002, 3-4 Ekim). *Borlu yakıt sistemleri.* Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 155-159.

17. Fırat, A. (2001). *Bor madenleri alt komisyonu raporu.* DTP, Ankara, 1-100.

18. Ayaz, S. (2006). *Borik asit esterlerinin üretimi.* Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 52.

19. Mengi, T. E. (2005). *Bor madeni ve Türkiye açısından önemi.* Yüksek Lisans Tezi, Atılım Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.

20. Çınkı, M. (2001). *Ulusal maden varlığımız ve bor gerçeği.* Ankara: Ankara Ticaret Odası, 57-169.

21. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası. (2003). *Bor raporu.* Ankara: TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 8-10.

22. Poslü, K., ve Çebi, H. (2001). Özel bor kimyasalları ve bor dünyasındaki gelişmeler. *Madencilik Bülteni*, 62, 25-28.

23. Sevov, S. C. (1996). The first metal borophosphate with an open framework structure. *Angewandte Chemie International Edition,* 35(22), 2630-2632.

24. Jak, M. J. G., Kelder, E. M., Zomeren, A. A., and Schoonman, J. (1996). Structrual and electric properties and dynamically compacted all solid state rechargeable lithium ion battery components. *Meeting of the Electrochemical Society*, 96(14), 58-70.

25. Baudis, U., and Fitchte, R. (1985). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: Boron and boron alloys.* Weinheim: Wiley-VCH, 281-282.

26. Telli, Ö. G. F. (2008). *Bor uç ürünleri ve üretim yöntemleri.* Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 20-30.

27. O'Connor, D. E., and Wyness, G. (1974). *Process for synthesızıng specific complete mixed polyol esters*. *U.S. Patent No. 3,808,245*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

28. Papcun, J. R. (2000). Fluorine compounds, inorganic, fluoroboric acid and fluoroborates. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-10.

29. Dale, J., and Daasvatne, K. (1976). Selective preparation of cation-complexing cyclic oligoethers from ethylene oxide by a template effect. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications,* (8), 295-296.

30. 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.

31. Cooper, H. S. (1951). *Electrolytic method of making boron.* U.S. Patent No. 2,572,248. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

32. Ceyhan, A. A., Bağcı, S., Baytar, O., ve Şahin, Ö. (2020), Amonyum floroborat üretimi ve üretim parametrelerinin belirlenmesi. *Bor Dergisi*, 5(2), 63-72.

33. Booth, H. S., and Rhemar, S. (1946). *Inorganıc synthesis,* New York: McGraw-Hill Book Co., 2, 23.

34. Lynto, H. and Clark, M. J. R. (1969). Criystal structures of potassium, ammonium, rubidium, and cesium tetrafluoroborates. *Canadian Journal of Chemistry*, 47(14), 2579-2586.

35. İpek, D. (2018). *Bakır floroborat sentezi ve alev geçiktirici olarak kullanılabilirliği.* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10-14.

36. 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(10), 1721-1724.

37. Yadav, J., Reddy, B., Subba, V., 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.

38. Aydın, D. Y., Gürü, M., Ayar, B., and Çakanyıldırım, Ç. (2016). Bor bileşiklerinin alev geciktirici ve yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak uygulanabilirliği. *Journal of Boron*, 1(1), 33-39.

39. Liu, B. W., Zhao, H. B., and Wang, Y. Z. (2022). Advanced flame-retardant methods for polymeric materials. *Advanced Materials*, 34(46), 2107905.

40. Lazar, S. T., Kolibaba, T. J., and Grunlan, J. C. (2020). Flame-retardant surface treatments. *Nature Reviews Materials*, 5(4), 259-275.

41. Bourbigot, S., and Duquesne, S. (2007). Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 17(22), 2283-2300.

42. Kaya, M., and Oz, D. (1999). *Mineral esaslı alev geciktirici ve duman bastına katkı maddeleri*. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 14, 15.

43. Aydın, Y. D. (2015). *Çinko floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği.* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 67.

44. Tektaş, E., Mergen, A. (2003). Çinko borat üretimi fizibilite etüdü. Ankara: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 5-7.

45. Kracklauer, J., Lewin, M., Atlas, M. and Pearce, E. M. (Eds.). (1978). *Flame retardant polymeric materials.* New York: Plenum Pres, 115-118.

46. William Coaker, A. (2003). Fire and flame retardants for PVC. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 9(3), 108-115.

47. Shen, K. K. (2021). Boron-based flame retardants in non-halogen based polymers. In: *Non-halogenated flame retardant handbook*. 2nd edition. Beverly, MA: Scrivener Publishing LLC, 309-336.

48. Lu, S. Y., and Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*, 27(8), 1661-1712.

49. Kaynak, C. (2010). Kolemanit'in polimerik malzemelerde alev geciktirici olarak kullanılabilirliği. *EtiMaden İGM Raporu*, Rapor No:10.03.08.01.00.14, Ankara, 3-4.

50. Gökdai, D., Gürü, M., and Toğrul, T. (2016). Mekanokimyasal yöntemle bor oksitten elementel bor sentezlenmesi ve karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 31(2), 425-433.

51. Gürü, M., and Çakanyıldırım, Ç. (2010). Processing of NaBH4 from NaBO2 with MgH2 by ball milling and usage as hydrogen carrier. *Renewable Energy*, 35(9), 1895-1899.

52. Aydın, D. Y., Gürü, M., Ipek, D., and Özyürek, D. (2017). Synthesis and characterization of zinc fluoroborate from zinc fluoride and boron by mechanochemical reaction. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42, 4409-4416.

53. Çelik, S. M. (2019). *Sodyum ve potasyum tetrafloroborat bileşiklerinin üretiminde kristalizasyon şartlarının belirlenmesi*. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

54. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(2), 1-184.

55. Kurt, H. (2019). *Kurşun floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği.* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

56. Takacs, L. (2014). What is unique about mechanochemical reactions?. *Acta Physica Polonica A*, 126(4), 1040-1043.

57. Wu, H., and Li, Q. (2012). Application of mechanochemical synthesis of advanced materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 1(2), 130-137.

58. Mariselvam, K., Kumar, R., and Karthik, S. (2019). Optical and luminescence characteristics of europium doped barium lithium fluoroborate glasses, *Chemical Physics*, 525, 110379.

59. Babu, P., and Jayasankar, C. K. (2000). Optical spectroscopy of Eu3+ ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 279(4), 262-281.

60. Jayasankar, C. K., and Babu, P. (2000). Optical properties of Sm3+ ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 307(1-2), 82-95.

61. Rani, P. R., Venkateswarlu, M., Mahamuda, S., Swapna, K., Deopa, N., and Rao, A. S. (2019). Spectroscopic studies of Dy3+ ions doped barium lead alumino fluoro borate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 787, 503-518.

62. Pan, S., Wu, H., and Hou, X. (2013). *Barium fluoroborate, nonlinear optical crystal of barum fluoroborate, preparation method and use thereof.* U.S. Patent No. 8,545,785. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

63. Mariselvam, K., Kumar, R. A., and Suresh, K. (2018). Optical properties of Nd3+ doped barium lithium fluoroborate glasses for near-infrared (NIR) emission. *Physica B: Condensed Matter*, 534, 68-75.

64. Ahamed, S. Z. A., Reddy, C. M., and Raju, B. D. P. (2013). Structural, thermal and optical investigations of Dy3+ ions doped lead containing lithium fluoroborate glasses for simulation of white light. *Optical Materials*, 35(7), 1385-1394.

65. Mariselvam, K., Kumar, R. A., and Manasa, P. (2018). Spectroscopic investigations of neodymium doped barium bismuth fluoroborate glasses. *Infrared Physics & Technology*, 91, 18-26.

66. Ahamed, S. Z. A., Reddy, C. M., and Raju, B. D. P. (2013). Spectroscopic and laser properties of Sm3+ ions doped lithium fluoroborate glasses for efficient visible lasers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 103, 246-254.

67. Dwivedi, Y., Bahadur, A., and Rai, S. B. (2010). Spectroscopic study of Sm: Ce ions co-doped in barium fluoroborate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(33-34), 1650-1654.

68. Petrova, O. B., Sevostjanova, T. S., Anurova, M. O., and Khomyakov, A. V. (2016). Lead− barium fluoroborate glass ceramics doped with Nd 3+ or Er 3+. *Optics and Spectroscopy*, 120, 260-267.

69. Ledemi, Y., Bérubé, J. P., Vallée, R., and Messaddeq, Y. (2014). Refractive index modification in fluoro-borate glasses containing WO3 induced by femtosecond laser. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 385, 153-159.

70. Dwivedi, Y., and Rai, S. B. (2009). Spectroscopic study of Dy3+ and Dy3+/Yb3+ ions co-doped in barium fluoroborate glass. *Optical Materials*, 31(10), 1472-1477.

71. Aynibal, F. (2009). *IVB grubu metal borürlerin ve lantan hekzaborürün mekanokimyasal reaksiyon ortamında sentezlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

72. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(2), 1-184.

73. Suryanarayana, C. (1999). Chapter 4, mechanical alloying, non-equilibrium processing of materials, non-equilibrium processing of materials. *Pergamon Materials Series*, 2, 49-85.

74. Dörtbölük, C. (2006). *Alüminyum matrisli kompozit malzemelerin toz metalurjusi yöntemiyle üretilmesi ve karakterizasyonu.* Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 4-22.

75. Leoni, P., Sommovigo, M., Pasquali, M., Midollini, S., Braga, D., and Sabatino, P. (1991). Coordinated water/anion hydrogen bonds and Pd-H bond acidity in cationic palladium (II) aquo hydrides and the x-ray crystal and molecular structures of trans-[(Cy3P) 2Pd (H)(H2O)] BF4 (Cy= cyclohexyl). *Organometallics*, 10(4), 1038-1044.

76. Arda, T. (2022). *Sodyum floroborat sentezi, karakterizasyonu ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği.* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 33.

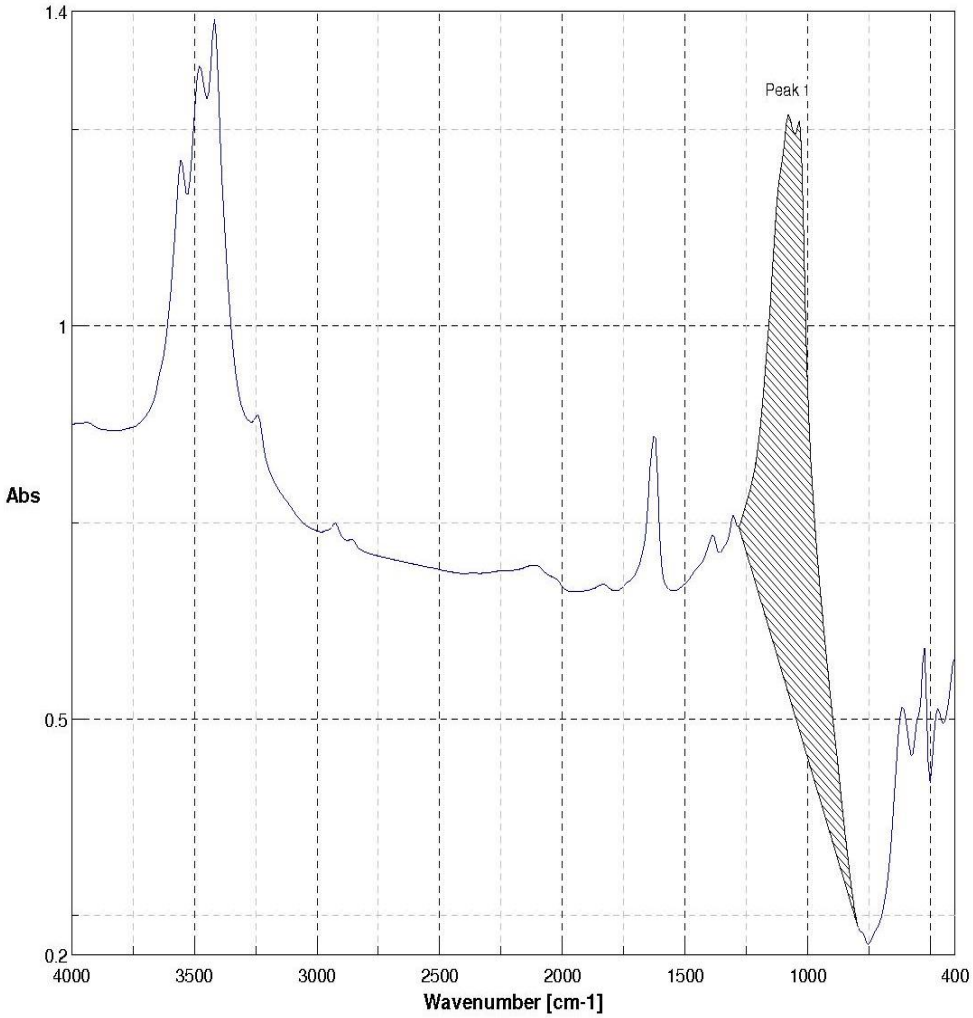
77. Kundu, C. K., Wang, W., Zhou, S., Wang, X., Sheng, H., Pan, Y., Song, L., and Hu, Y. (2017). A green approach to constructing multilayered nanocoating for flame retardant treatment of polyamide 66 fabric from chitosan and sodium alginate. *Carbohydrate Polymers*, 166, 131-138.

78. Bazeera, A. Z., and Amrin, M. I. (2017). Synthesis and characterization of barium oxide nanoparticles. *IOSR Journal of Applied Physics*, *1*, 76-80.

79. Aydın, Y. D., Gürü, M., and Akkurt, F. (2021). Investigation of synthesis parameters of antimony fluoroborate and ıts usability as a flame retardant for cellulosic fabrics. *Cellulose Chemistry and Technology*, 55(7-8), 893-900.

EKLER

EK-1. Kalibrasyon Grafiği FTIR Spektrumları

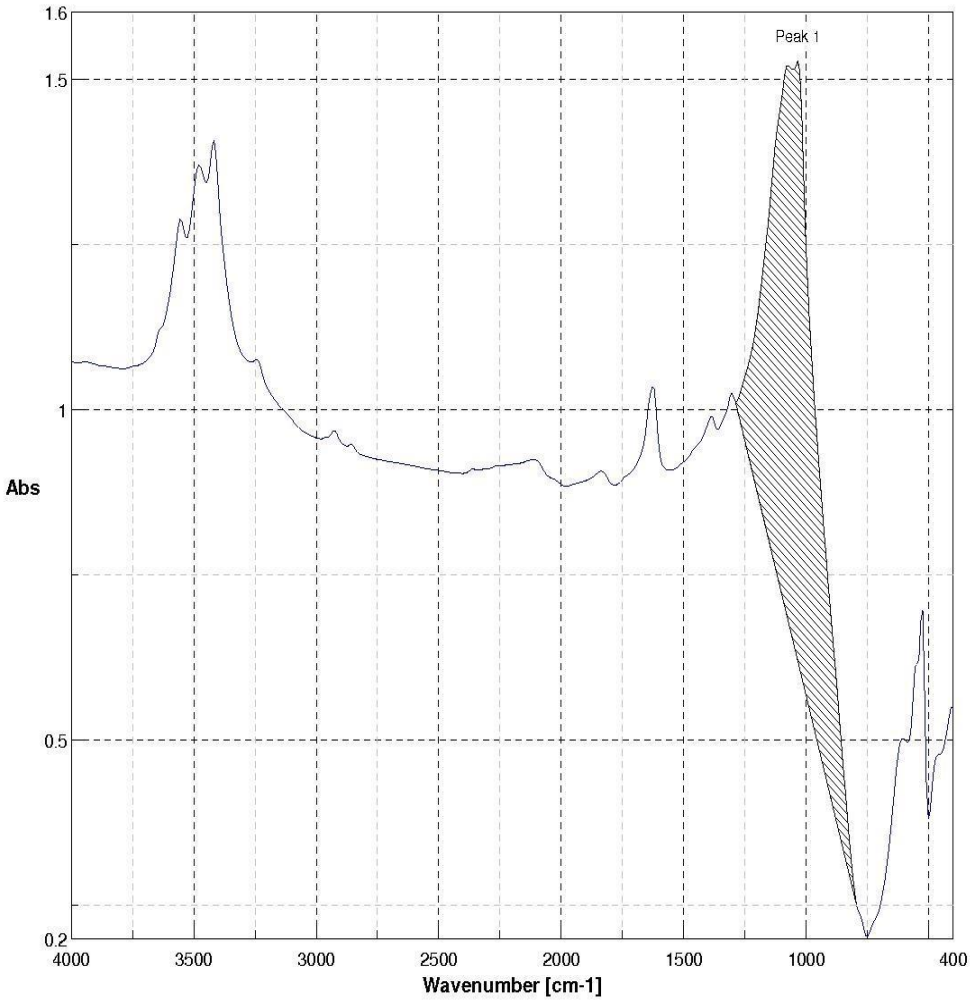


Accumulation	Auto (81)
Resolution	16 cm-1
Zero Filling	OFF
Apodization	Cosine
Gain	Auto (8)
Scanning Speed	Auto (2 mm/sec)
Date/Time	09.11.2020 14:56
Operator	
File Name	0,015 g
Sample Name	
Comment	

	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1280.5	794.528	156.138	----

Şekil E1.1. 0,015 g Ba(BF4)2 kullanılarak oluşturulan pellet

EK-1. (devam) Kalibrasyon Grafiği FTIR Spektrumları

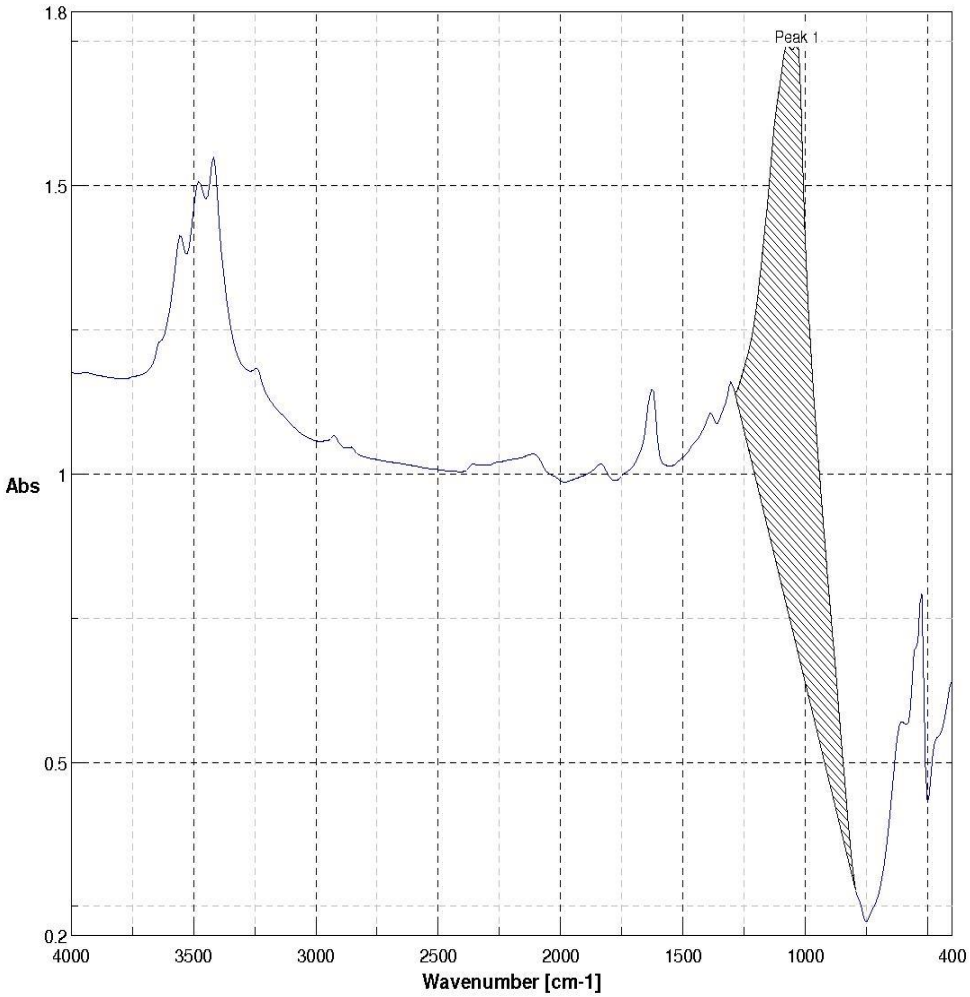


Accumulation	Auto (133)
Resolution	16 cm-1
Zero Filling	OFF
Apodization	Cosine
Gain	Auto (8)
Scanning Speed	Auto (2 mm/sec)
Date/Time	09.11.2020 15:28
Operator	
File Name	0,02 g
Sample Name	
Comment	

	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1288.22	794.528	202.828	----

Şekil E1.2. 0,02 g $NaBF_4$ kullanılarak oluşturulan pellet

EK-1. (devam) Kalibrasyon Grafiği FTIR Spektrumları

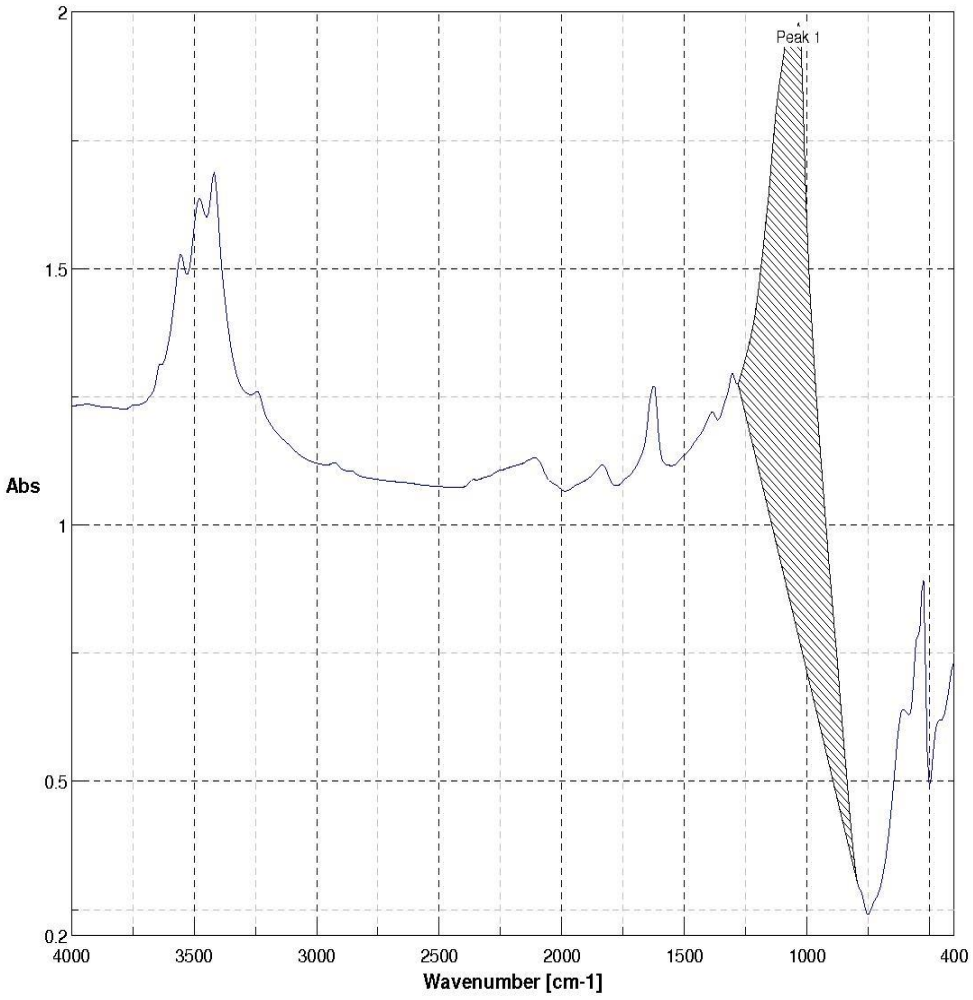


Accumulation	Auto (163)
Resolution	16 cm-1
Zero Filling	OFF
Apodization	Cosine
Gain	Auto (16)
Scanning Speed	Auto (2 mm/sec)
Date/Time	09.11.2020 15:35
Operator	
File Name	0,025 g
Sample Name	
Comment	

	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1288.22	794.528	233.617	----

Şekil E1.3. 0,025 g $NaBF_4$ kullanılarak oluşturulan pellet

EK-1. (devam) Kalibrasyon Grafiği FTIR Spektrumları

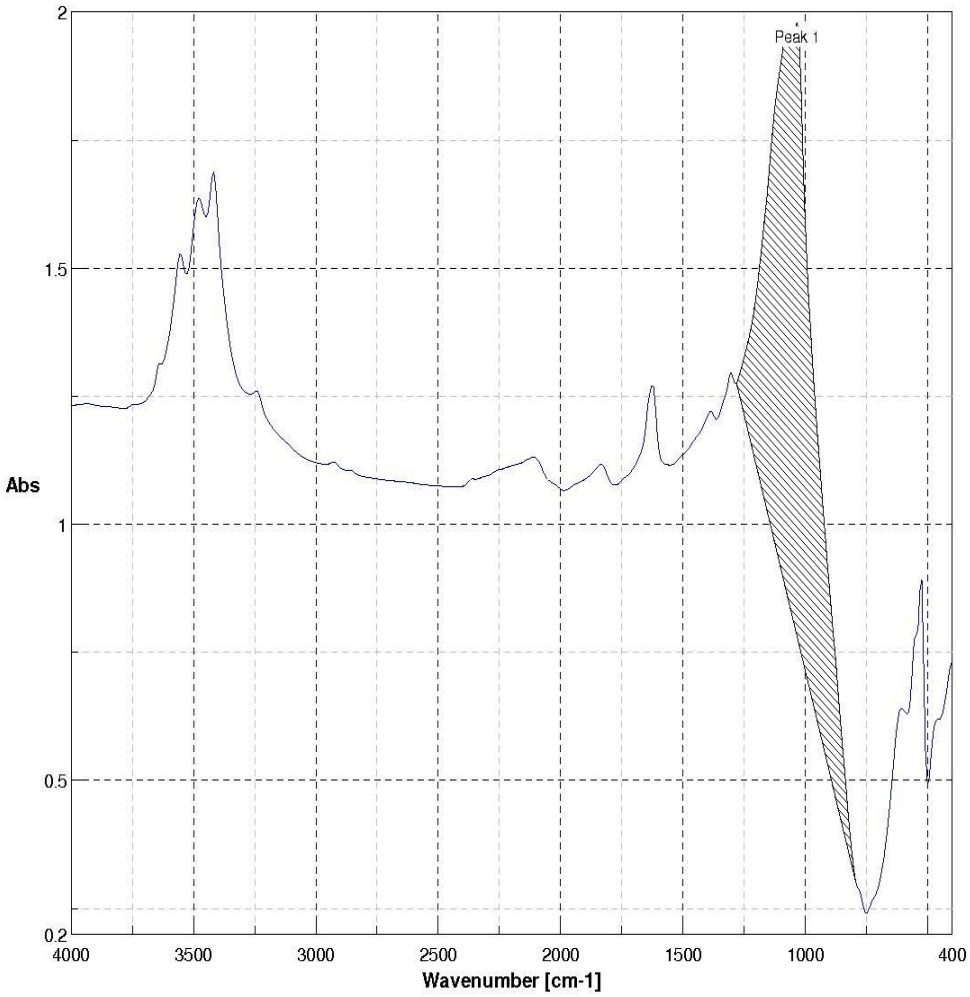


Accumulation	Auto (195)
Resolution	16 cm-1
Zero Filling	OFF
Apodization	Cosine
Gain	Auto (16)
Scanning Speed	Auto (2 mm/sec)
Date/Time	09.11.2020 16:01
Operator	
File Name	0,03 g
Sample Name	
Comment	

	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1280.5	794.528	262.756	----

Şekil E1.4. 0,03 g $NaBF_4$ kullanılarak oluşturulan pellet

EK-1. (devam) Kalibrasyon Grafiği FTIR Spektrumları

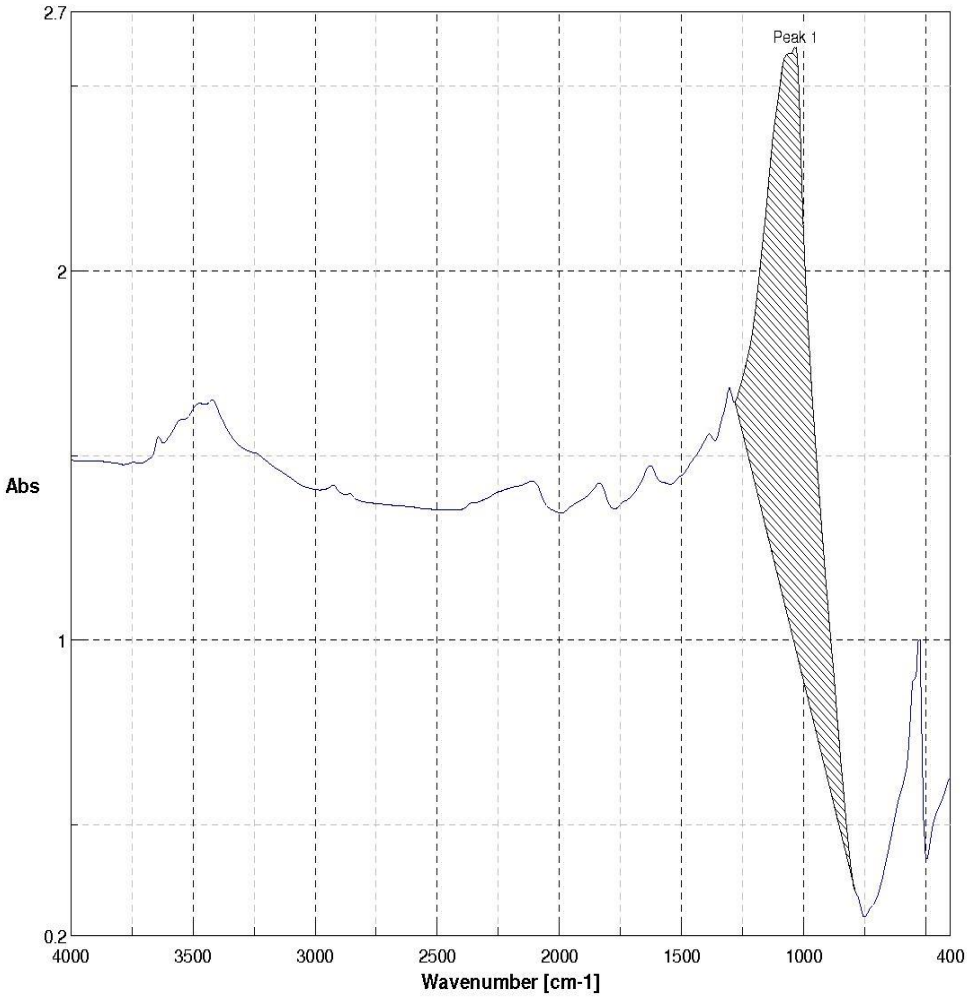


Accumulation	Auto (195)
Resolution	16 cm-1
Zero Filling	OFF
Apodization	Cosine
Gain	Auto (16)
Scanning Speed	Auto (2 mm/sec)
Date/Time	09.11.2020 16:01
Operator	
File Name	0,03 g
Sample Name	
Comment	

	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1280.5	794.528	262.756	----

Şekil E1.5. 0,03 g $NaBF_4$ kullanılarak oluşturulan pellet

EK-1. (devam) Kalibrasyon Grafiği FTIR Spektrumları

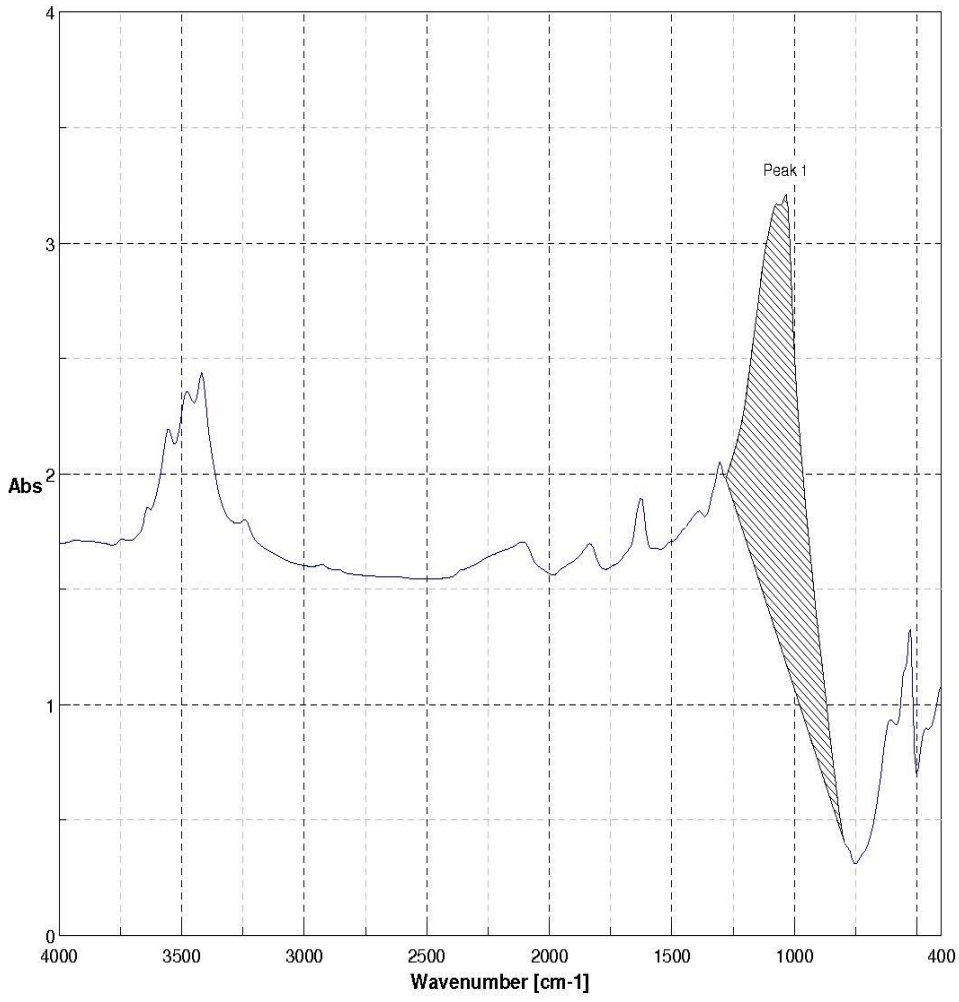


Accumulation	Auto (342)
Resolution	16 cm-1
Zero Filling	OFF
Apodization	Cosine
Gain	Auto (32)
Scanning Speed	Auto (2 mm/sec)
Date/Time	09.11.2020 16:10
Operator	
File Name	0,035 g
Sample Name	
Comment	

	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1280.5	786.815	355.749	----

Şekil E1.6. 0,035 g $NaBF_4$ kullanılarak oluşturulan pellet

EK-1. (devam) Kalibrasyon Grafiği FTIR Spektrumları

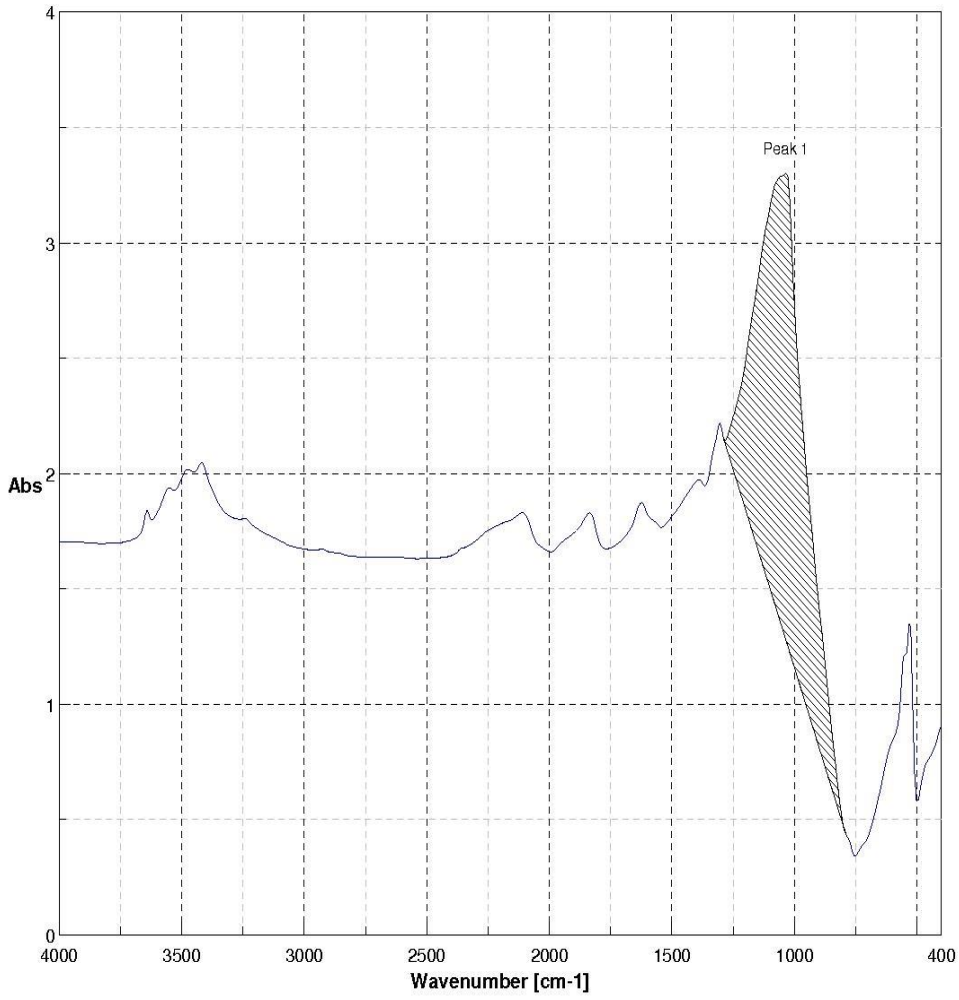


Accumulation	Auto (512)
Resolution	16 cm-1
Zero Filling	OFF
Apodization	Cosine
Gain	Auto (32)
Scanning Speed	Auto (2 mm/sec)
Date/Time	09.11.2020 17:59
Operator	
File Name	0,045 g
Sample Name	
Comment	

	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1280.5	794.528	441.707	----

Şekil E1.7. 0,045 g $NaBF_4$ kullanılarak oluşturulan pellet

EK-1. (devam) Kalibrasyon Grafiği FTIR Spektrumları

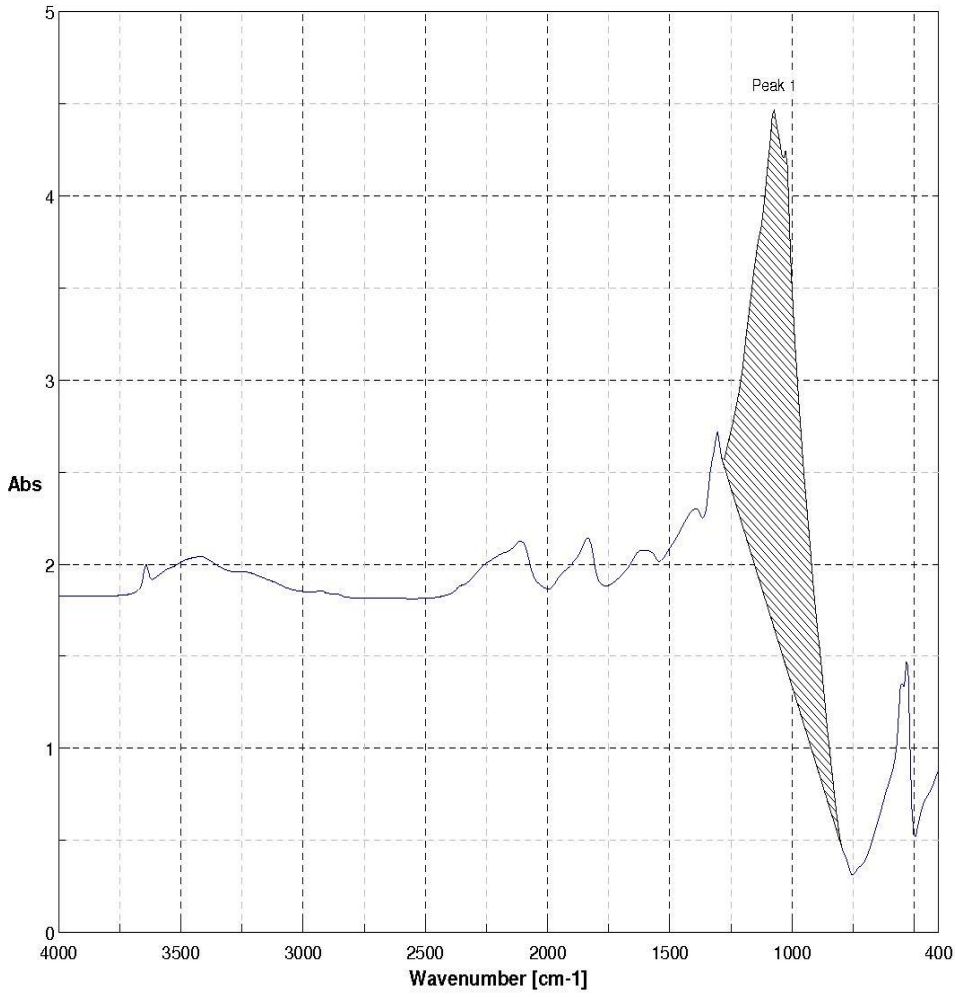


Accumulation	Auto (512)
Resolution	16 cm-1
Zero Filling	OFF
Apodization	Cosine
Gain	Auto (64)
Scanning Speed	Auto (2 mm/sec)
Date/Time	10.11.2020 14:58
Operator	
File Name	0,05 g
Sample Name	
Comment	

	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1288.22	786.815	458.72	----

Şekil E1.8. 0,05 g $NaBF_4$ kullanılarak oluşturulan pellet

EK-1. (devam) Kalibrasyon Grafiği FTIR Spektrumları

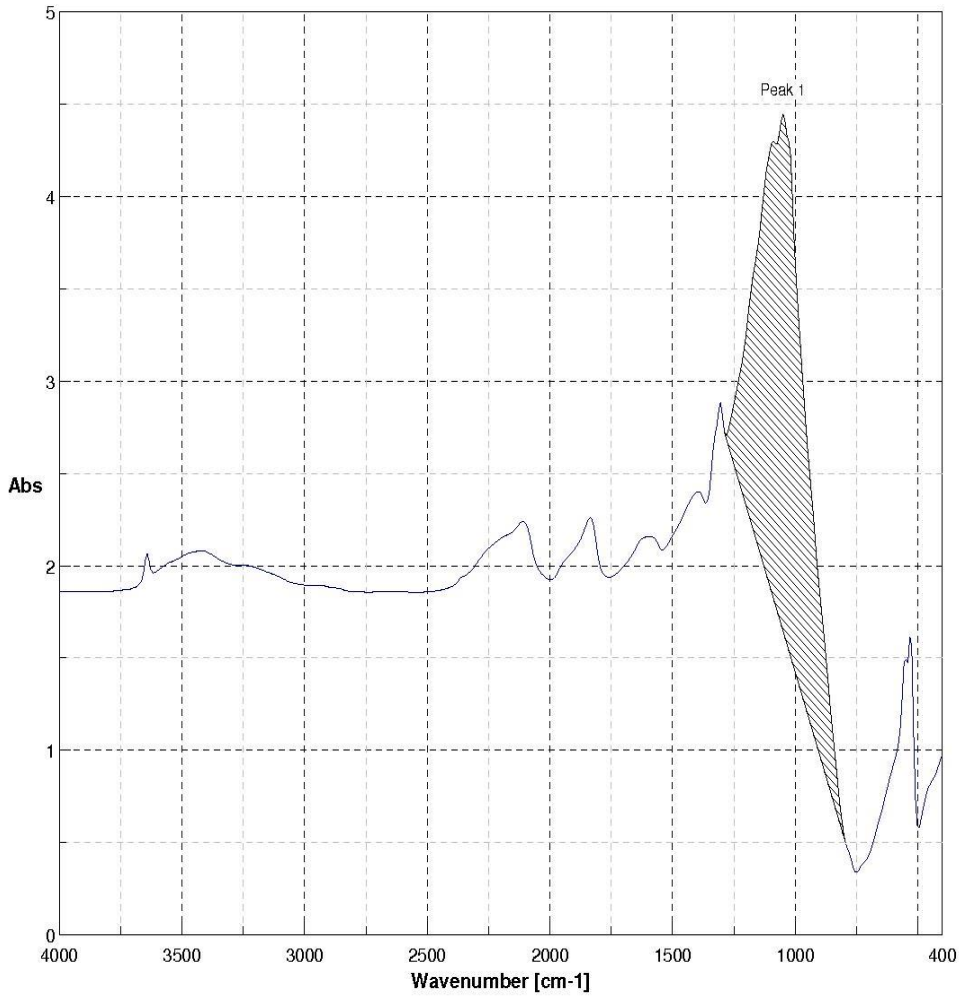


Accumulation	Auto (512)
Resolution	16 cm-1
Zero Filling	OFF
Apodization	Cosine
Gain	Auto (64)
Scanning Speed	Auto (2 mm/sec)
Date/Time	10.11.2020 15:25
Operator	
File Name	0,055 g
Sample Name	
Comment	

	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1288.22	794.528	640.174	----

Şekil E1.9. 0,055 g $NaBF_4$ kullanılarak oluşturulan pellet

EK-1. (devam) Kalibrasyon Grafiği FTIR Spektrumları

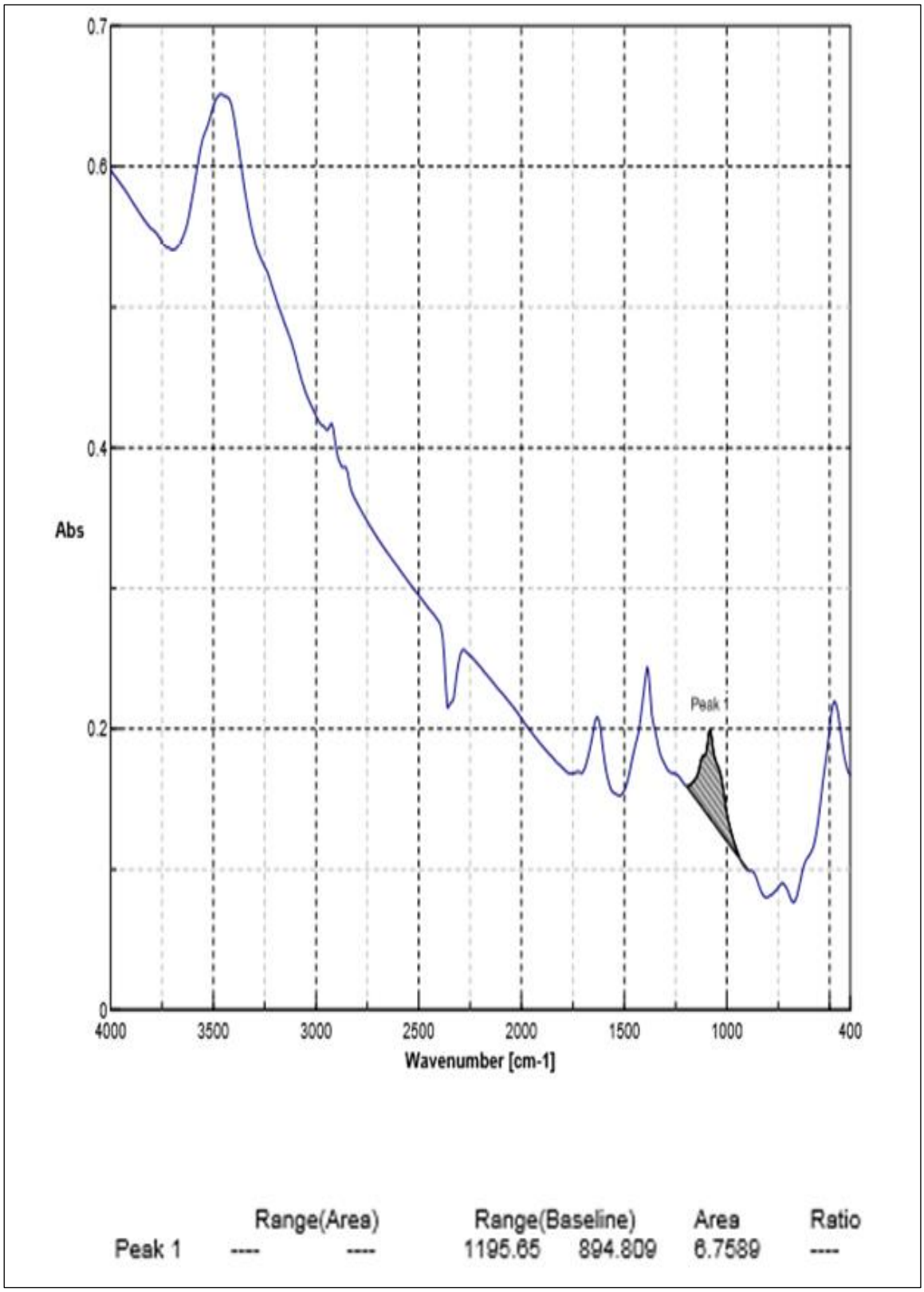


Accumulation	Auto (512)
Resolution	16 cm-1
Zero Filling	OFF
Apodization	Cosine
Gain	Auto (64)
Scanning Speed	Auto (2 mm/sec)
Date/Time	10.11.2020 15:47
Operator	
File Name	0,06 g
Sample Name	
Comment	

	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	1288.22	794.528	655.164	----

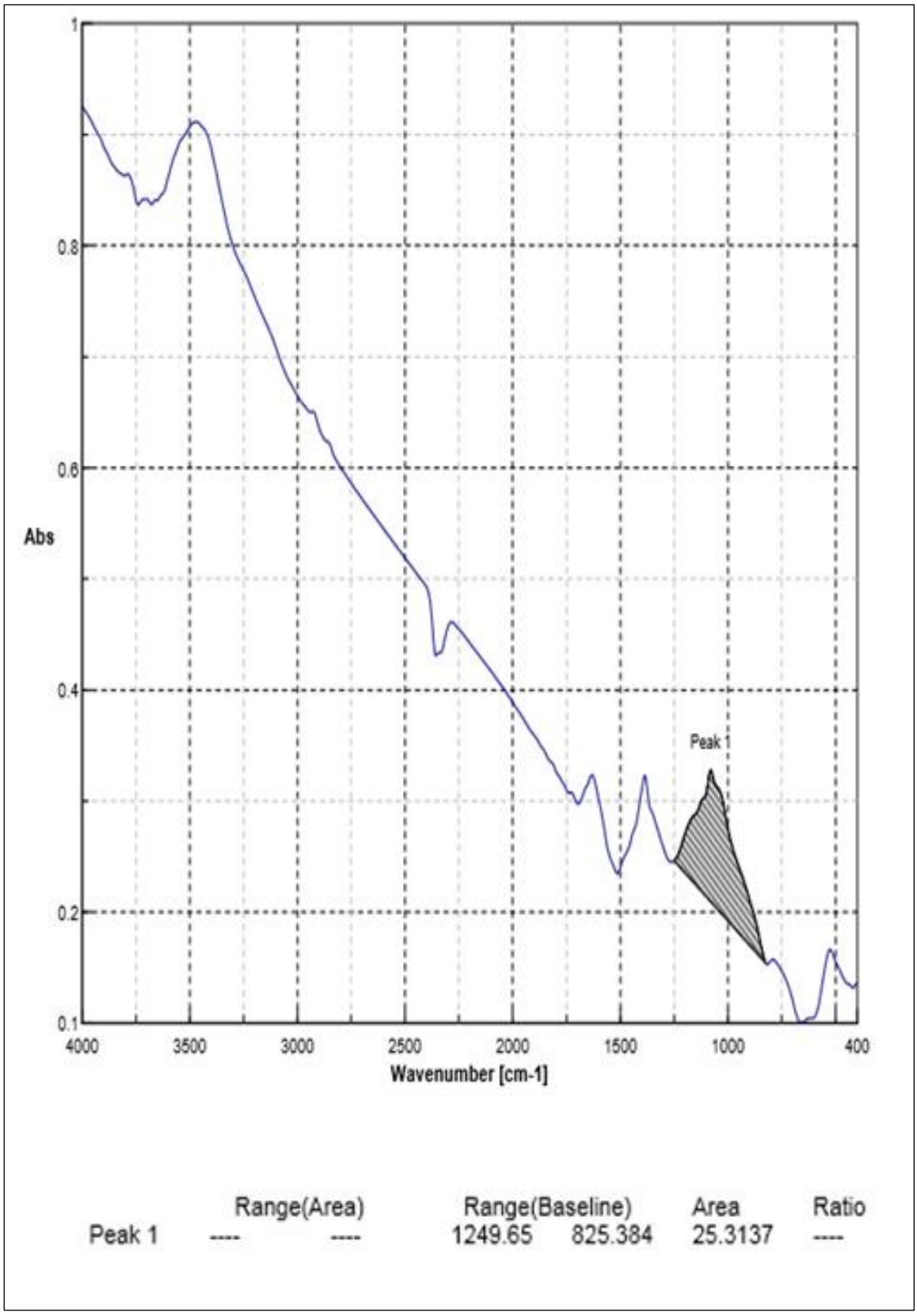
Şekil E1.10. 0,06 g $NaBF_4$ kullanılarak oluşturulan pellet

EK-2. (devam) Optimum Mol Oranı Belirlenmesi İçin Kullanılan FT-IR Spektrumları



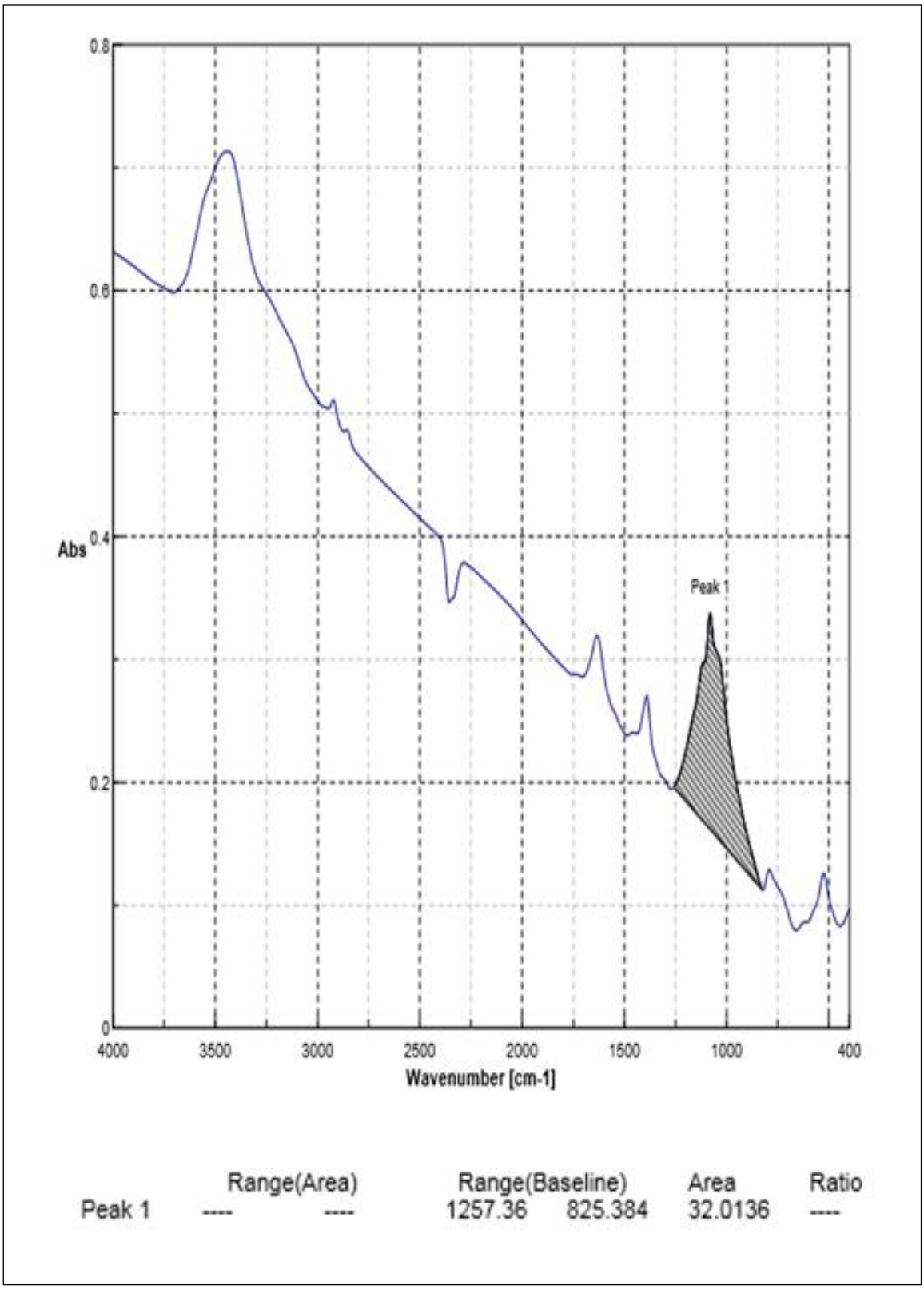
Şekil E2.1. B/ BaF_2 mol oranı 0.5 olan numune FT-IR spektrum

EK-2. (devam) Optimum Mol Oranı Belirlenmesi İçin Kullanılan FT-IR Spektrumları



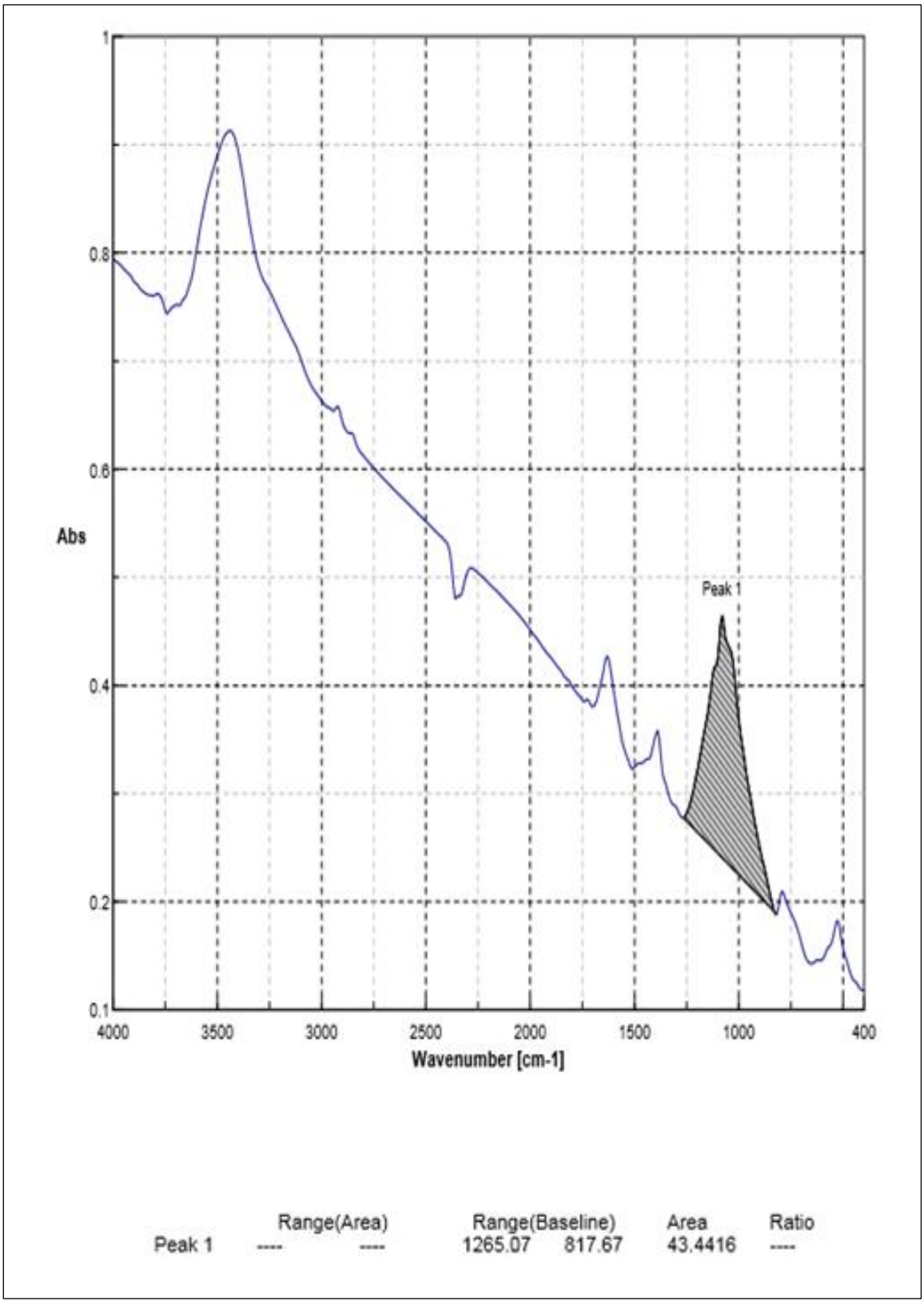
Şekil E2.2. B/ BaF_2 mol oranı 0.75 olan numune FT-IR spektrum

EK-2. (devam) Optimum Mol Oranı Belirlenmesi İçin Kullanılan FT-IR Spektrumları



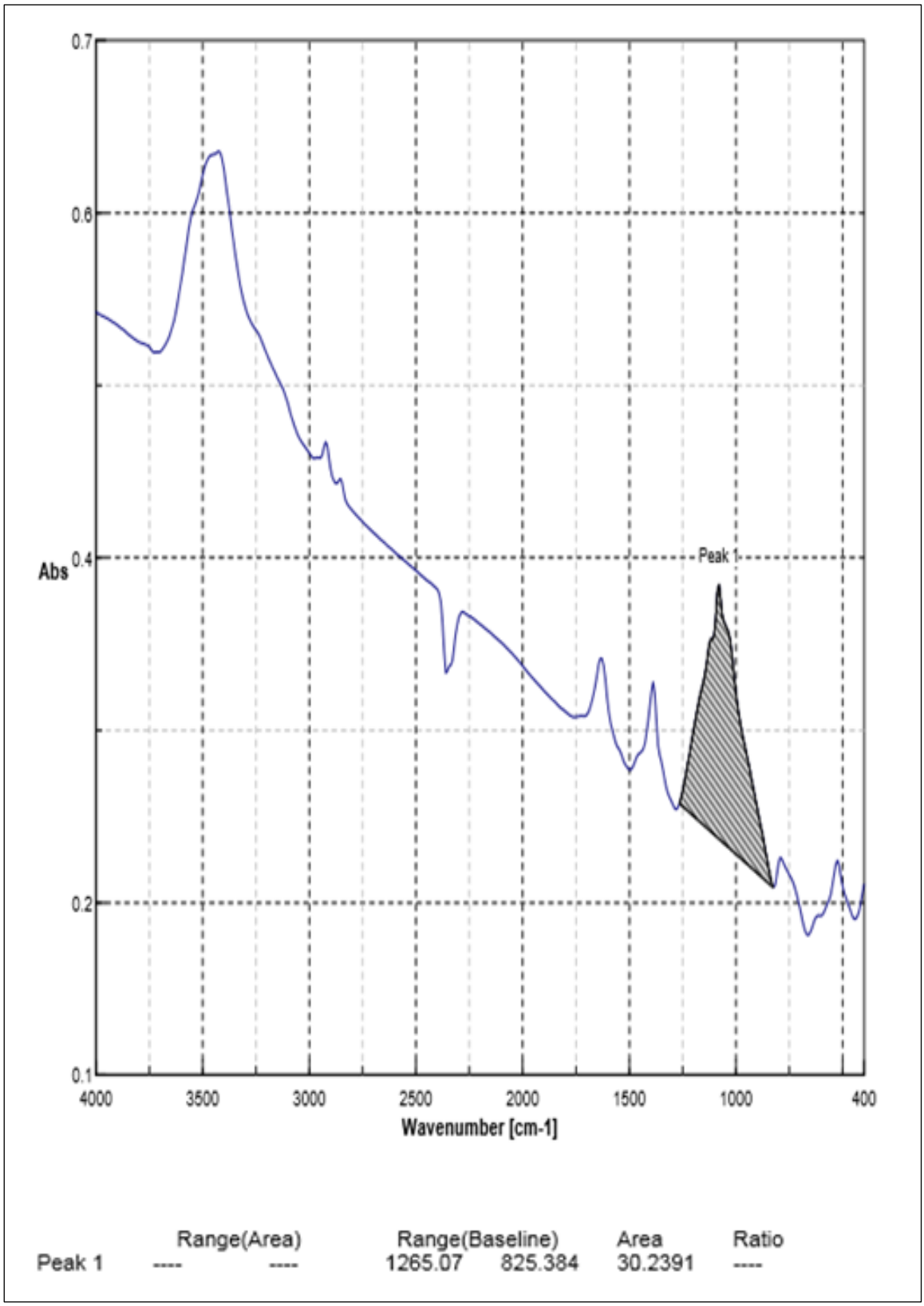
Şekil E2.3. B/ BaF_2 mol oranı 0.80 olan numune FT-IR spektrum

EK-2. (devam) Optimum Mol Oranı Belirlenmesi İçin Kullanılan FT-IR Spektrumları



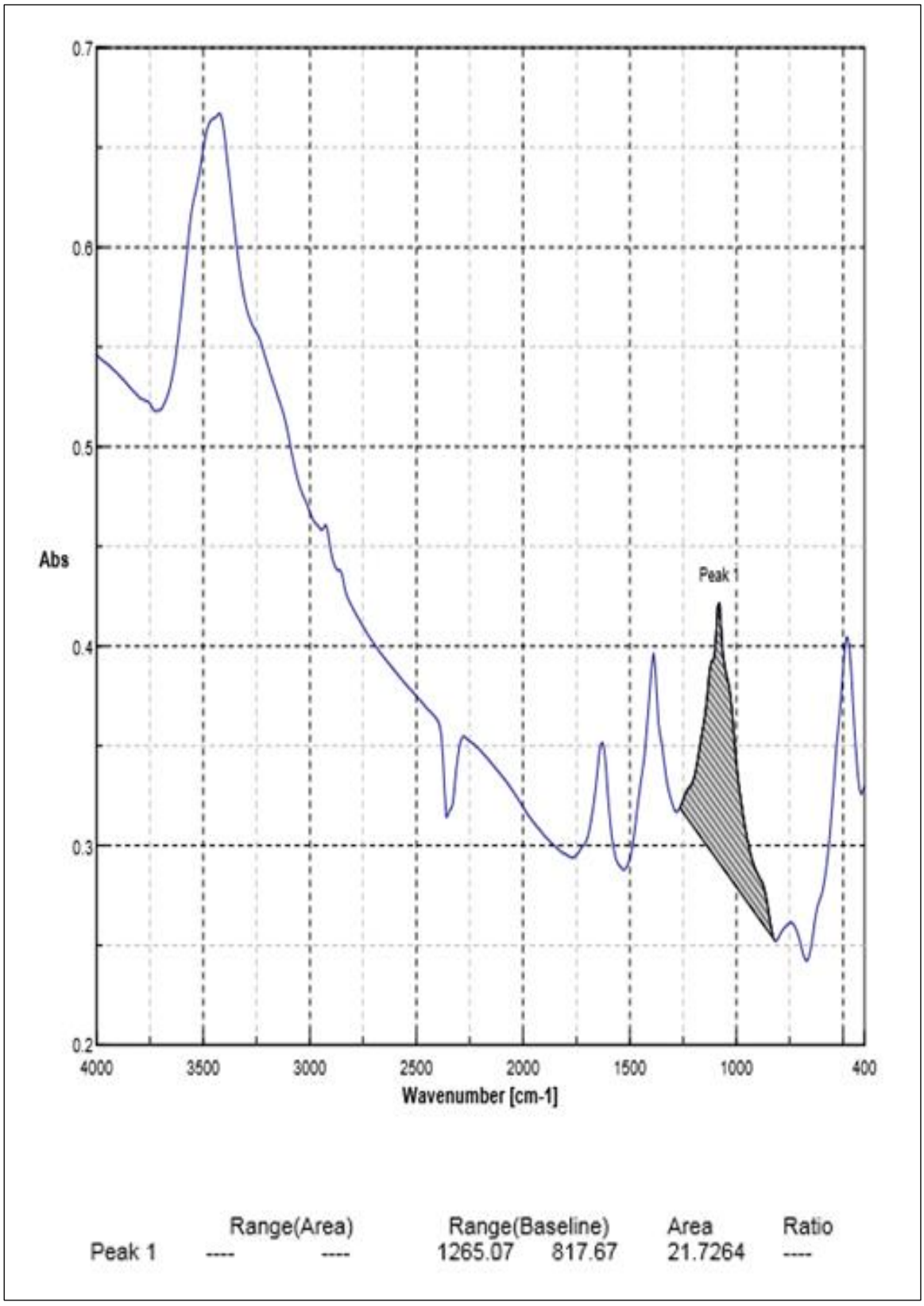
Şekil E2.4. B/ BaF_2 mol oranı 0.85 olan numune FT-IR spektrum

EK-2. (devam) Optimum Mol Oranı Belirlenmesi İçin Kullanılan FT-IR Spektrumları



Şekil E2.5. B/ BaF2 mol oranı 0.90 olan numune FT-IR spektrum

EK-2. (devam) Optimum Mol Oranı Belirlenmesi İçin Kullanılan FT-IR Spektrumları



Şekil E2.6. B/ BaF_2 mol oranı 1 olan numune FT-IR spektrum

EK-3. Optimum Mol Oranı İçin Örnek Hesaplama

Çizelge E3.1. B/BaF_2 mol oranı 0,80; öğütme süresi 2000 dakika olan numune için verim hesabı

B/BaF_2	Pik Alanı
0,80	32,0136

FT-IR spektrumunda kullanılacak olan pelletlerde; reaksiyon sonunda sentezlenen maddeden 0,02 g alınmıştır. Alınan numune içerisindeki $Ba(BF_4)_2$ miktarını bulmak için kalibrasyon grafiğinden pik alanına karşılık gelen $Ba(BF_4)_2$ miktarı seçilir. Kalibrasyon grafiğinde x ekseni pik alanını ve y ekseni $Ba(BF_4)_2$ miktarı verir ve kalibrasyon grafikteki denklem $y = 1 \times 10^{-4}x$'dir.

$$\mathrm{gBa(BF_4)_2} = 1 \times 10^{-4} \times (\text{pik alanı})$$
$$\mathrm{gBa(BF_4)_2} = 1 \times 10^{-4} \times (32{,}0136)$$
$$\mathrm{gBa(BF_4)_2} = 3{,}20136 \times 10^{-3}$$

Verim hesabı;

$$\mathrm{4BaF_2 + 2B \rightarrow Ba(BF_4)_2 + 3Ba}$$

BaF_2 'den 2 gram alınarak gerçekleştirilen reaksiyonda oluşması beklenen teorik $Ba(BF_4)_2$ (baryum floroborat) miktarı;

$$\mathrm{m_{Ba(BF_4)_2}} = \frac{2\ \mathrm{gBaF_2}}{175.324\ \mathrm{BaF_2 g}} \times \frac{1\ \mathrm{molBa(BF_4)_2}}{4\ \mathrm{molBa(BF_4)_2}} \times \frac{310{,}9362\ \mathrm{g\ Ba(BF_4)_2}}{1\ \mathrm{mol\ Ba(BF_4)_2}}$$

$$\mathrm{m_{Ba(BF_4)_2}} = 0{,}8867\ \mathrm{g}$$

Toplam oluşan madde miktarı: 2,51 g

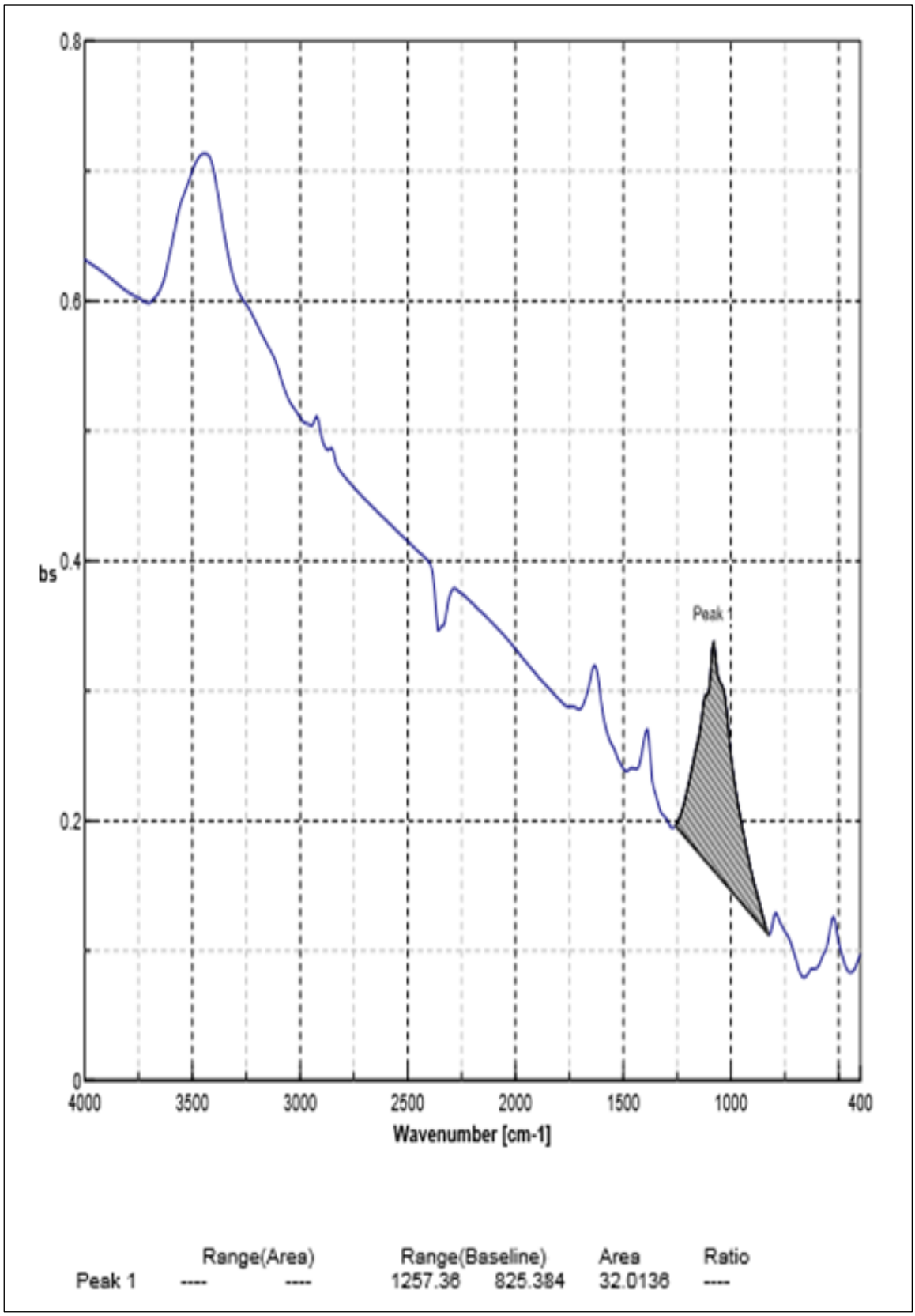
$$2{,}51\ g\ olu\text{ş}an\ madde\ \times \frac{1}{0{,}02\ g\ alınan\ numune} \times 3{,}20136 \times 10^{-3}\ g\ Ba(BF_4)_2$$

$$= 0{,}40177\ g\ Ba(BF_4)_2$$

$$Verim = \frac{Deneysel\ olarak\ elde\ edilen\ madde\ miktarı}{Teorik\ olarak\ olu\text{ş}ması\ beklenen\ madde\ miktarı} \times 100$$

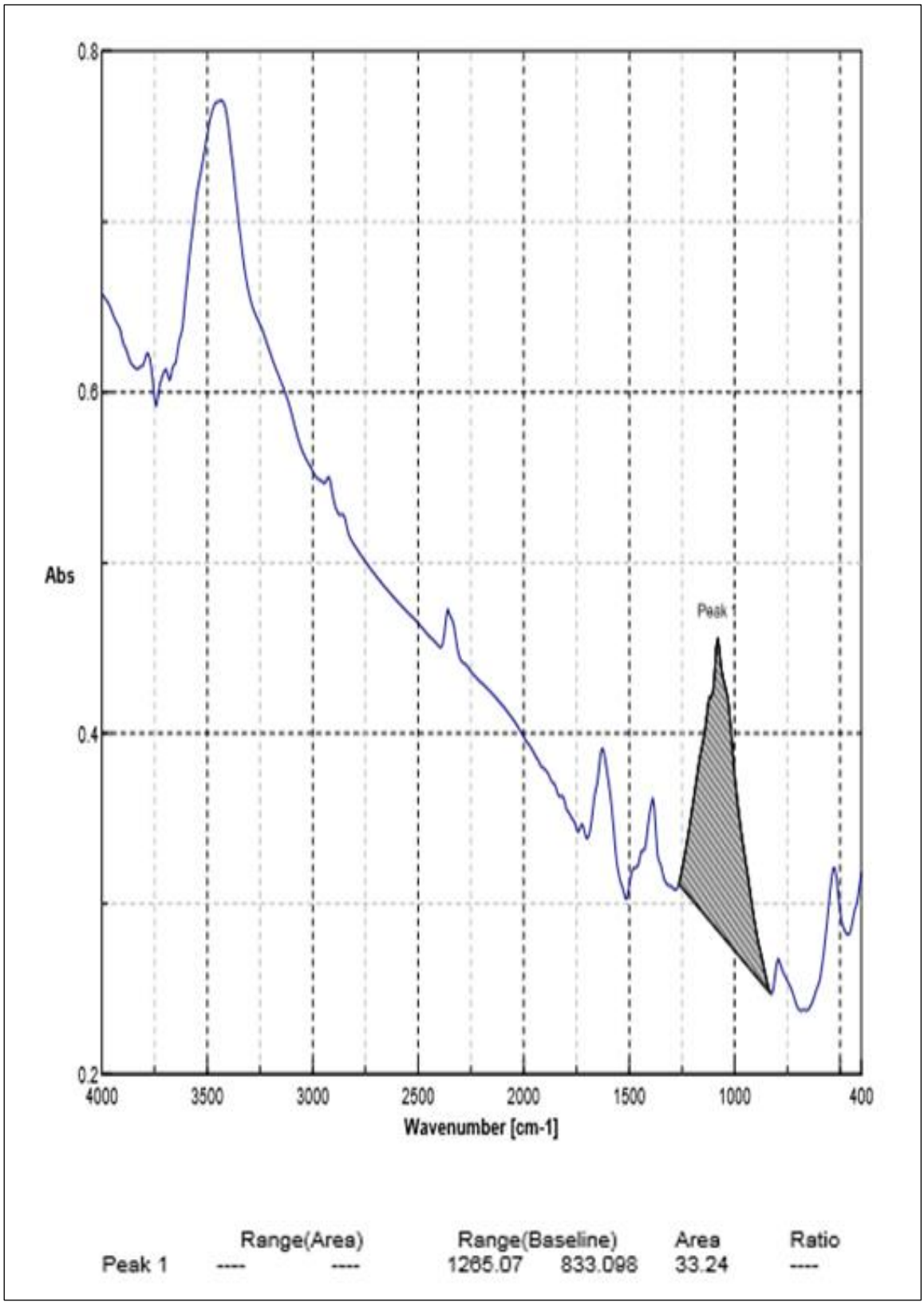
$$Verim = \frac{0{,}4177}{0{,}8867} * 100 = \%\ 45{,}31$$

EK-4. Optimum Süre Belirlenmesi İçin Kullanılan FT-IR Spektrumları



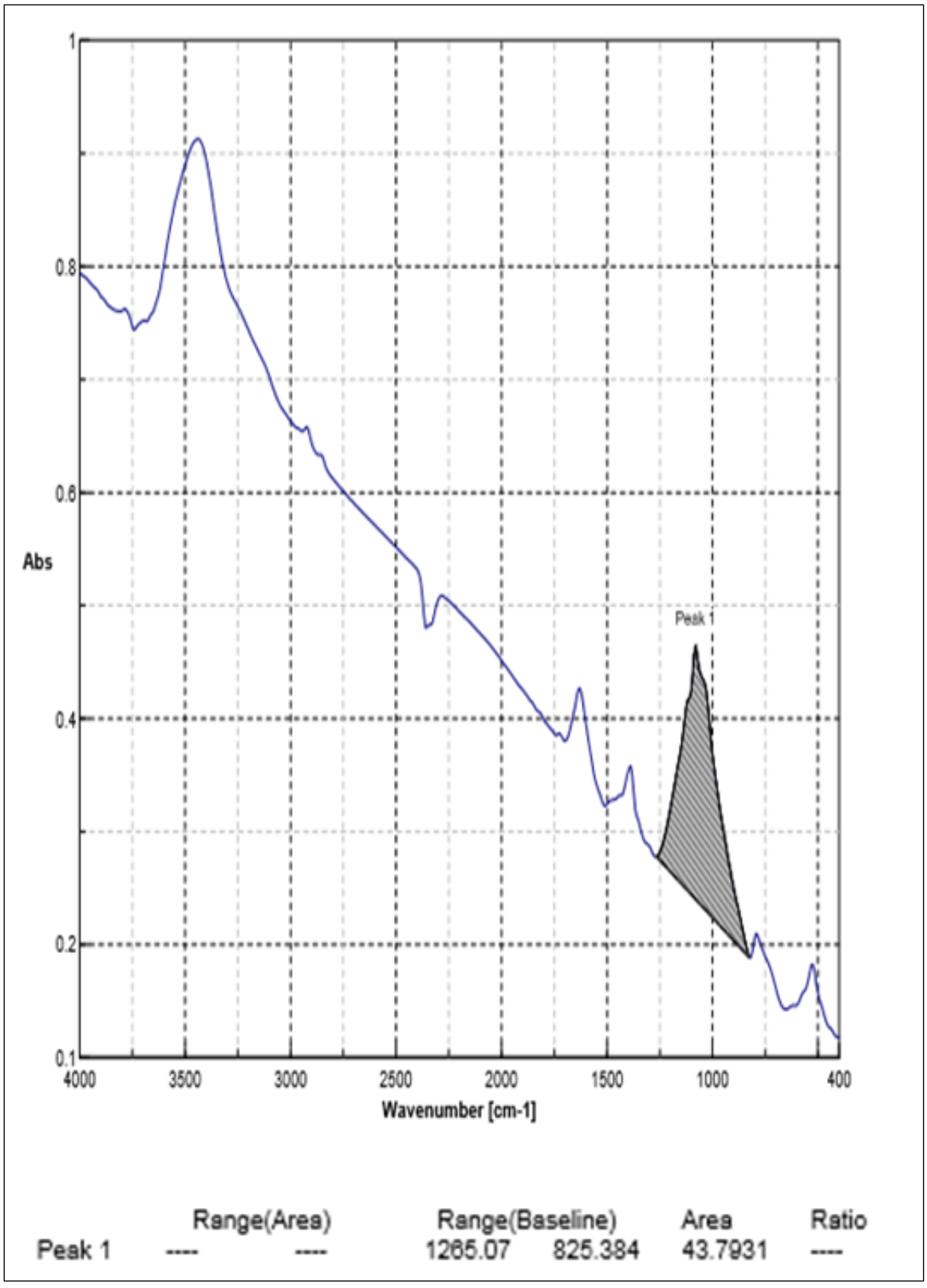
Şekil E4.1. Öğütme süresi 1000 dk olan numune FT-IR spektrumu

EK-4. (devam) Optimum Süre Belirlenmesi İçin Kullanılan FT-IR Spektrumları



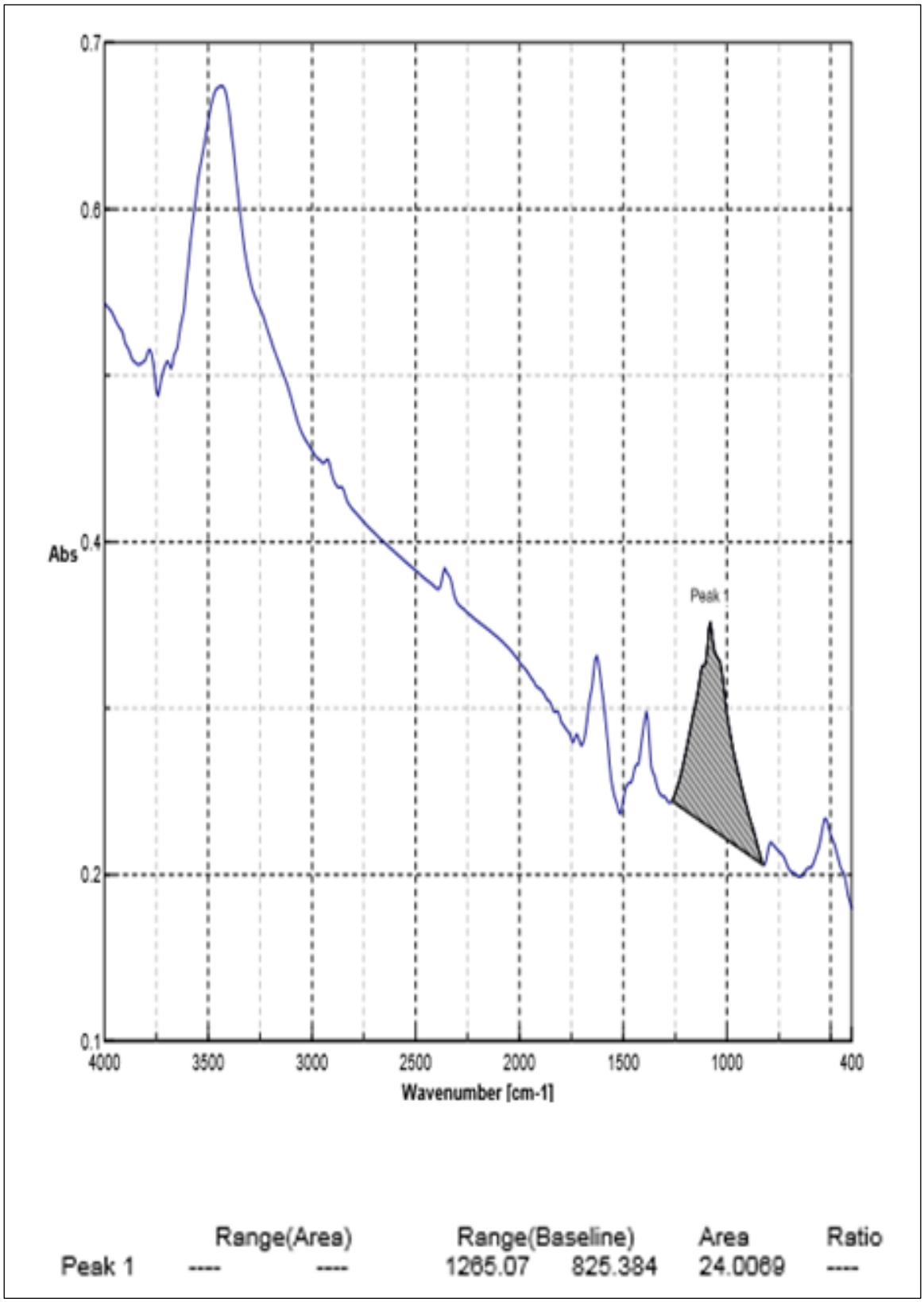
Şekil E4.2. Öğütme süresi 1500 dk olan numune FT-IR spektrumu

EK-4. (devam) Optimum Süre Belirlenmesi İçin Kullanılan FT-IR Spektrumları



Şekil E4.3. Öğütme süresi 2000 dk olan numune FT-IR spektrumu

EK-4. (devam) Optimum Süre Belirlenmesi İçin Kullanılan FT-IR Spektrumları



Şekil E4.4. Öğütme süresi 2500 dk olan numune FT-IR spektrumu

EK-5. Optimum Süre İçin Verim Hesaplama

Çizelge E5.1. B/BaF_2 mol oranı 0,85; öğütme süresi 2000 dakika olan numune için verim hesabı

B/BaF_2	Pik Alanı
0,85	43,4416

FT-IR spektrumunda kullanılacak olan pelletlerde; reaksiyon sonunda sentezlenen maddeden 0,02 g alınmıştır. Alınan numune içerisindeki $Ba(BF_4)_2$ miktarını bulmak için kalibrasyon grafiğinden pik alanına karşılık gelen $Ba(BF_4)_2$ miktarı seçilir. Kalibrasyon grafiğinde x ekseni pik alanını ve y ekseni $Ba(BF_4)_2$ miktarı verir ve kalibrasyon grafikteki denklem $y = 1 \times 10^{-4}x$'dir.

$$\mathrm{gBa(BF_4)_2} = 1 \times 10^{-4} \times (\text{pik alanı})$$

$$\mathrm{gBa(BF_4)_2} = 1 \times 10^{-4} \times (43{,}4416)$$

$$\mathrm{gBa(BF_4)_2} = 4{,}34416 \times 10^{-3}$$

Verim hesabı;

$$4BaF_2 + 2B \rightarrow Ba(BF_4)_2 + 3Ba$$

BaF_2 'den 2 gram alınarak gerçekleştirilen reaksiyonda oluşması beklenen teorik $Ba(BF_4)_2$ (baryum floroborat) miktarı;

$$m_{Ba(BF_4)_2} = \frac{2\ g BaF_2}{175.324\ BaF_2 g} \times \frac{1\ mol Ba(BF_4)_2}{4\ mol Ba(BF_4)_2} \times \frac{310{,}9362\ g\ Ba(BF_4)_2}{1\ mol\ Ba(BF_4)_2}$$

$$m_{Ba(BF_4)_2} = 0{,}8867\ g$$

Toplam oluşan madde miktarı: 2,51 g

$$2{,}51\ g\ olu\text{ş}an\ madde\ \times \frac{1}{0{,}02\ g\ alınan\ numune} \times 4{,}34416 \times 10^{-3}\ g\ Ba(BF_4)_2$$

$$= 0{,}54302\ g\ Ba(BF_4)_2$$

EK-5. (devam) Optimum Süre İçin Verim Hesaplama

$$Verim = \frac{Deneysel\ olarak\ elde\ edilen\ madde\ miktarı}{Teorik\ olarak\ oluşması\ beklenen\ madde\ miktarı} \times 100$$

$$Verim = \frac{0{,}54302}{0{,}8867} * 100 = \%\ 61{,}24$$

EK-6. Yaş Yöntem Sonucu Sentezlenen Baryum Floroboratın Partikül Boyut Analizi Sonucu

Analysis

Malvern Instruments

Malvern

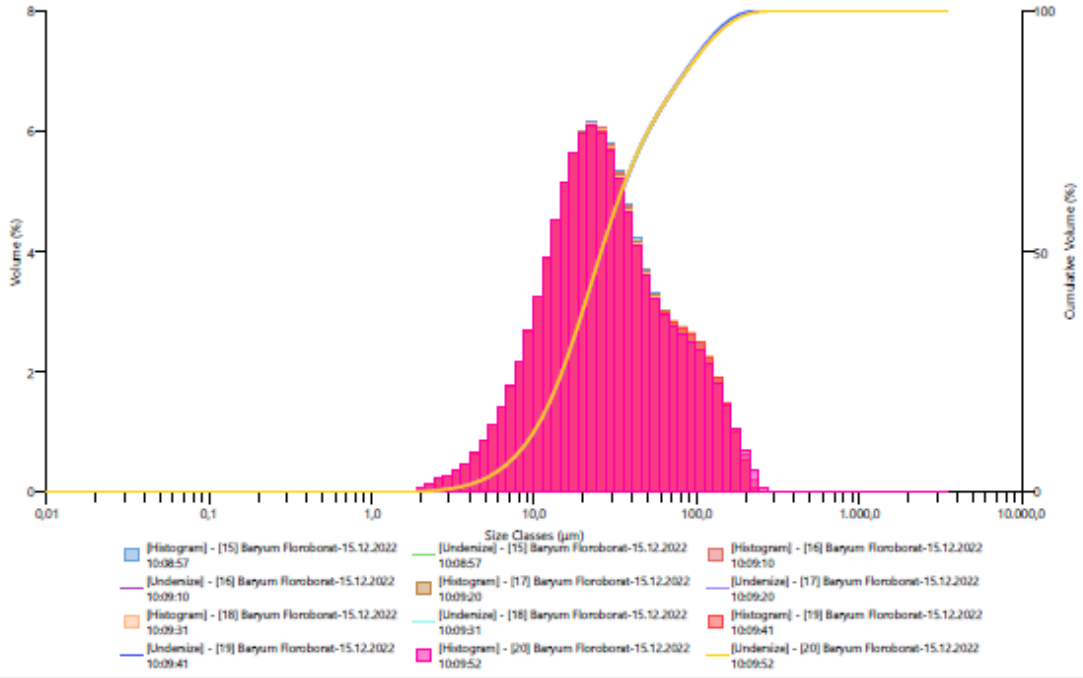
Measurement Details	
Operator Name	Emre OKSUZ
Sample Name	Baryum Floroborat
SOP File Name	HydroEV.cfg

Measurement Details	
Analysis Date Time	15.12.2022 10:08:57
Measurement Date Time	15.12.2022 10:08:57
Result Source	Measurement

Analysis	
Particle Name	Barium Floroborate
Particle Refractive Index	1,553
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	Ethanol
Dispersant Refractive Index	1,360
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	0,64 %
Laser Obscuration	8,03 %

Result	
Concentration	0,0191 %
Uniformity	0,958
Span	3,321
Specific Surface Area	82,96 m²/kg
Dv (90)	96,4 µm
Dv (50)	26,3 µm
Dv (10)	9,11 µm
D [4;3]	40,3 µm

Histogram and Undersize



EK-6. (devam) Yaş Yöntem Sonucu Sentezlenen Baryum Floroboratın Partikül Boyut Analizi Sonucu

Analysis

Malvern Instruments

Malvern

Result

Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In
0,0100	0,00	0,0995	0,00	0,991	0,00	9,86	3,14	98,1	2,47	976	0,00
0,0114	0,00	0,113	0,00	1,13	0,00	11,2	3,79	111	2,23	1110	0,00
0,0129	0,00	0,128	0,00	1,28	0,00	12,7	4,46	127	1,88	1260	0,00
0,0147	0,00	0,146	0,00	1,45	0,00	14,5	5,10	144	1,45	1430	0,00
0,0167	0,00	0,166	0,00	1,65	0,00	16,4	5,63	163	0,99	1630	0,00
0,0189	0,00	0,188	0,00	1,88	0,07	18,7	6,00	186	0,53	1850	0,00
0,0215	0,00	0,214	0,00	2,13	0,14	21,2	6,16	211	0,07	2100	0,00
0,0244	0,00	0,243	0,00	2,42	0,21	24,1	6,09	240	0,00	2390	0,00
0,0278	0,00	0,276	0,00	2,75	0,27	27,4	5,80	272	0,00	2710	0,00
0,0315	0,00	0,314	0,00	3,12	0,34	31,1	5,34	310	0,00	3080	0,00
0,0358	0,00	0,357	0,00	3,55	0,45	35,3	4,79	352	0,00	3500	
0,0407	0,00	0,405	0,00	4,03	0,61	40,1	4,22	400	0,00		
0,0463	0,00	0,460	0,00	4,58	0,82	45,6	3,71	454	0,00		
0,0526	0,00	0,523	0,00	5,21	1,06	51,8	3,31	516	0,00		
0,0597	0,00	0,594	0,00	5,92	1,33	58,9	3,03	586	0,00		
0,0679	0,00	0,675	0,00	6,72	1,66	66,9	2,86	666	0,00		
0,0771	0,00	0,767	0,00	7,64	2,06	76,0	2,74	756	0,00		
0,0876	0,00	0,872	0,00	8,68	2,56	86,4	2,63	859	0,00		

EK-7. Reaktiflerin Katolog Fiyatları

Çizelge E7.1. Reaktiflerin katolog fiyatları

Reaktifler	Alınan Firma	Katolog Numarası	Fiyatı, EUR
BaF_2	Sigma Aldrich	202746-20G	186
B	Merck	1120700025-25G	654
HBF_4	Sigma Aldrich	207934-500G	67,70
BaO_2	Sigma Aldrich	769304-100G	117

EK-8. Maliyet Analizi

Baryum floroboratın meanokimyasal ve yaş yöntem ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler için ham madde fiyatları baz alınarak maliyet analizleri yapılmıştır.

1 g Ba $(BF_4)_2$ sentezlemek için gerekli olan reaktif miktar hesabı

Mekanokimyasal yöntem için gerekli reaktif miktar hesabı

$$4BaF_2 + 2B \rightarrow Ba(BF_4)_2 + 3Ba$$

Reaktiflerin molekül ağırlıkları;

BaF_2= 175,324 g/mol
B= 10,811 g/mol

Çizelge E8.1. 1mol baryum floroborat sentezlemek için stokiyometrik katsayılar

	Stokiyometrik katsayılar
BaF_2	4
B	2

$$1\text{g Ba}(\text{BF}_4)_2 = 1\text{ g} \times \frac{1\text{ mol}}{310{,}9362\text{ g}} = 0{,}003216\text{ mol}$$

Gerekli BaF_2 miktarı = 0,003216 × Stokiyometrik Katsayı × Moleküler Ağırlık
BaF_2 = 0,003216 × 4 × 175,32 = 2,255 g
B için stokiyometrik katsayı 2'dir. Ancak B/BaF_2 mol oranı 0,85'te en yüksek verimde $Ba(BF_4)_2$ sentezlenmiş olduğu için;
Gerekli B miktarı = 0,003216 × 0,85 × Stokiyometrik Katsayı × Moleküler Ağırlık
B = 0,003216 × 0,85 × 2 × 10,811= 0,05910 g
Sentezler için gerekli olan reaktiflerin miktarları hesaplanmış ve 1 gram reaktif fiyatları Çizelge 8.3'te verilmiştir. Mekanokimyasal yöntem ile 1 gram baryum floroborat sentezi için gerekli maliyet 22,470276 Euro bulunmuştur.

EK-8. (devam) Maliyet Analizi

1 g Ba $(BF_4)_2$ sentezlemek için gerekli olan reaktif miktar hesabı

Yaş yöntem için gerekli reaktif miktar hesabı

$$BaO_2 + 2HBF_4 \rightarrow Ba(BF_4)_2 + H_2O_2$$

Reaktiflerin molekül ağırlıkları;

BaO_2 = 169,33 g/mol
HBF_4 = 87,81 g/mol

Çizelge E8.2. 1mol baryum floroborat sentezlemek için stokiyometrik katsayılar

	Stokiyometrik Katsayılar
BaO_2	1
HBF_4	2

$$1\text{g Ba}(\text{BF}_4)_2 = 1\text{ g} \times \frac{1\text{ mol}}{310{,}9362\text{ g}} = 0{,}003216\text{ mol}$$

Gerekli BaO_2 miktarı = 0,003216 × Stokiyometrik Katsayı × Moleküler Ağırlık
BaO_2 = 0,003216 × 1 × 169,33 = 0,5445 g
HBF_4 için stokiyometrik katsayı 2'dir. Ancak BaO_2/HBF_4 mol oranı 1/3'te en yüksek verimde $Ba(BF_4)_2$ sentezlenmiş olduğu için;
Gerekli HBF_4 miktarı = 0,003216 × 3 × Stokiyometrik Katsayı × Moleküler Ağırlık
HBF_4 = 0,003216 × 3 × 2 × 87,81 = 1,69438 g
Sentezler için gerekli olan reaktiflerin miktarları hesaplanmış ve 1 gram reaktif fiyatları Çizelge 8.4'te verilmiştir. Yaş yöntem ile 1 gram baryum floroborat sentezi maliyet 0,866475 Euro bulunmuştur.

EK-8. (devam) Maliyet Analizi

Çizelge E8.3. Mekanokimyasal yöntem ile 1 g baryum floroborat üretiminin hammadde maliyeti

Reaktifler	Miktar	Fiyatı, EUR/g	Miktar × Fiyat, EUR
BaF_2	2,255	9,3	20,9715
B	0,05910	25,36	1,498776
			Toplam = 22,470276

Çizelge E8.4. Yaş yöntem ile 1 g baryum floroborat üretmek için hammadde maliyeti

Reaktifler	Miktar	Fiyatı, EUR/g	Miktar × Fiyat, EUR
BaO_2	0,5445	1,17	0,6370
HBF_4	1,69438	0,1354	0,22941
			Toplam = 0,866475



Gazili olmak ayrıcalıktır