

ELEMANER BOR ÜRETİM PROSELERİNE GENEL BAKIŞ

Özge BALCI
İsmail DUMAN

Istanbul Teknik Üniversitesi
Istanbul Teknik Üniversitesi

Özet

Elementer bor, sahip olduğu yüksek sertlik, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemet, yüksek kimyasal direnç, yarı iletken özellik ve mükemmel nükleer özellikleri sayesinde birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır. Metalurji sektöründen elektronik yapı elemanlarına, nükleer uygulamalardan tarım sektörüne kadar geniş bir yelpazede kullanılan elementer borun, bu alanlarda kullanılabilmesinde safiyeti büyük önem arz etmektedir. Üretimde kullanılan farklı yöntemler, farklı saflıkta ve farklı yapılar da elementer bor oluşmasına neden olmaktadır. Elementer bor üretim yöntemlerini kullanılan ekipman ve proses farklılığı açısından dört başlık altında incelemek mümkündür: Metalotermik redüksiyon, mekanokimyasal sentezleme, ergimiş tuz elektrolizi ve gaz fazdan redüksiyon ile üretim. Bu çalışmada, bu 4 farklı üretim yönteminin proses aşamaları anlatılmış ve yapılmış olan çalışmalardan örnekler verilmiştir. Bu proseslerin pozitif ve negatif yönleri tartışılmış olup kullanılan yöntemin elementer borun safiyeti ve yapısı üzerindeki etkisinin önemi vurgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elementer Bor, Metalotermik Redüksiyon, Mekanokimyasal Sentezleme, Ergimiş Tuz Elektrolizi, Gaz Fazdan Redüksiyon.

1. GİRİŞ

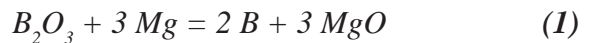
İlk elementer bor, 1808 yılında Fransız kimyagerler Gay Lussac ile Jacques Thenard ve İngiliz kimyager Sir Humphry Davy tarafından elektrolitik ve metalotermik redüksiyon yöntemleriyle elde edilmiştir (Habashi, 1997). %86 safiyetteki elementer bor ilk defa Henri Moissan tarafından borik oksitin magnezyum ile redüklenmesini içeren magnezyotermik redüksiyon yöntemiyle 1895 yılında üretilmiştir. Bu yöntem hala düşük safiyette elementer bor üretiminin temeli olan Moissan prosesinde kullanılmaktadır (Habashi, 1997; Newkirk, 1961). 1913

yılında Weintraub tarafından geliştirilen prosesle %99 safiyette elementer bor üretimi başarılmıştır. Bu süreçte, elektrik ark fırınında BCl₃'ün termal parçalanmasıyla yüksek safiyette elementer bor elde edilmiştir (Weintraub, 1913). Bundan sonra çalışmaların yoğun olarak devam ettiği tarihler 1900-1960 yılları arasındadır. Son 50 yıl içerisinde ulaşılabilir literatürden elde edilebilen veriler ise oldukça kısıtlıdır. Bu konuda ülkemizde yapılmış olan yayın sayısı ise yok denecek kadar azdır. 2006 yılında elektroliz ile elementer bor üretimi konulu 1 adet patent mevcuttur (Yıldırım ve Güler, 2006). 2010 yılında ise mekanokimyasal sentezlemede redükleyici ajanların elementer bor üretimine etkisi konulu yayın (Ağaoğulları, Balcı, Duman, 2010) ve "Termal dissosiasyon yoluyla gaz fazdan elementer bor üretimi" isimli yüksek lisans tezi (Balcı, 2010), İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği CVD ve Metalik Toz Üretim Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, elementer bor üretiminde kullanılan farklı yöntemler genel hatlarıyla incelenmiştir. Prosesler, metalotermik redüksiyon, mekanokimyasal sentezleme, ergimiş tuz elektrolizi ve gaz fazdan redüksiyon ile üretim olmak üzere dört başlığa ayrılmıştır.

Metalotermik Redüksiyon ile Üretim

Elementer bor üretiminde kullanılan geleneksel yöntem, metalotermik redüksiyon ile üretimdir. Bu yöntemin ilk aşamasında, bor içeren bileşikler (B₂O₃, H₃BO₃, HBO₂, NaBO₃·4H₂O, Na₂B₄O₇ vb.) redükleyici bir madde ile yüksek sıcaklık ortamında indirgenerek, yüksek empürite içeren elementer bor oluşturulur. Kullanılan reaksiyon sıcaklığı 300-1200°C arasındadır ve bazı prosesler basınç altında gerçekleştirilmektedir. Bu adımdan sonra genel olarak, sıcak asit liçi yapılarak, ürün empüritelere arındırılır. Ancak, bu yöntem ile üretilmiş elementer bor yüksek safiyette ve kristal yapıda elde edilememektedir. Metalotermik redüksiyon sonucu elde edilen ara ürün %85-95 bor içerir ve amorf yapıdadır.

Metalotermik redüksiyon ile üretimde en fazla tercih edilen redükleyici ajan magnezyum olmuş ve bu yöntem "magnezyotermik redüksiyon" olarak anılmıştır. Bor kaynağı olarak B₂O₃ kullanıldığı durumda redüksiyon, Reaksiyon 1'de görüldüğü gibi yürümektedir.



Magnezyotermik redüksiyon ile üretime bir örnek Kroll ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada mevcuttur (1959). Bu çalışmada, B₂O₃'ün Mg tozu ile indirgenmesi çelik haznenin içinde ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün sıcak asit liçi ile empüritelere giderilmiş ve ürün, Mg'un çözünebilir hale getirilmesi için 300 – 1000°C

arasında KF, HF, BF₃, KHF₂ ve KBF₄ reaktiflerinin varlığında ısıtılmıştır. Üründen çözünebilir Mg'un uzaklaştırılması için sıcak asit liçi uygulaması yapılmıştır ve %91 saflıkta elementer bor elde edilmiştir.

Elementer borun; B₂O₃'ün alkali metaller, toprak alkali metaller ya da Ti, Zr, Hf ve Al metalleri ile yüksek sıcaklıkta indirgenmesiyle gerçekleştirilen üretim çalışmaları da mevcuttur. Isıtma işlemlerinden sonra HCl liçi uygulanarak ürün empüritelere arındırılmaktadır. Empüriteyi gidermek için kullanılan bir diğer yöntem de, 650-900°C sıcaklıkları arasında ürünün içinden klor gazının geçirilmesidir. Böylece metal empüriteler, metal klorür olarak uzaklaştırılabilmektedir. Bu yöntemle de yüksek safiyetle elementer bor üretmek mümkün olmaktadır (Schumacher, 1961).

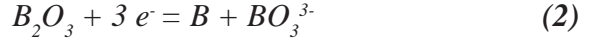
Haag (1956) 0,1 mm Hg'lik basınç altında ve 500°C sıcaklıkta KBF₄'ün Na ile redüklenmesiyle bor üretimi gerçekleştirmiştir. Elde edilen ürüne HCl ve HF ile liçi işlemi uygulandıktan sonra, %90-95 saflıkta bor elde edilmiştir. Bu ürünün yüksek vakum fırınında, basınç altında ısıtılması ile empüritelere giderilmiş ve ardından oda sıcaklığına soğutulurak HF ile 100°C'de sıcak asit liçi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün %98 bor içermektedir. Bu proses ile yapılan son dönem çalışmalarından önemlilerinden biri de 2008 yılında alınmış bir patentedir. Na₂B₄O₇'nin hidrokarbon, alkali metal, toprak alkali metal ya da metal hidrür gruplarından seçilmiş metal ya da bileşikler ile reaktörde redüklenmesiyle elementer bor ve sodyum üretimi gerçekleştirilmiştir (Chin, 2008).

Bor içeren bileşiğin redükleyici bir ajan yardımıyla 300-1200°C sıcaklıkları arasında redüklenmesi prensibine dayanan metalotermik redüksiyon ile elementer bor üretim yönteminde ulaşılan safiyet sınırı en fazla %98'i bulmaktadır. Bu da, bu yöntem ile yüksek safiyette kristal yapıda bor tozlarının üretilmediği anlamına gelmektedir. Dolayısıyla bu proses ile üretilen bor tozlarının yüksek safiyet gerektiren alanlarda (elektronik yapı elemanları, atom reaktörlerindeki kontrol sistemleri vb. uygulamalarında) kullanımı mümkün olamamaktadır. Ancak %95-97 safiyetindeki amorf bor, çeşitli bor ürünlerinin (metal borür, bor nitrür, bor karbür vb.) eldesinde başlangıç hammaddesi olarak kullanılmaktadır.

Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Üretim

Ergimiş tuz elektrolizi ile bor üretiminde bor tuzları belirli sıcaklık aralıklarında ergitilerek, ergimiş tuz banyosu oluşturulur. Bu yöntemde bor içeren bileşik alkali metal klorür veya florür ile birlikte 300-1000°C sıcaklıkları

arasında ergitilir. Bu banyoya uygulanan elektroliz işlemi sonunda, kullanılan metal ya da karbon katot malzemesi üstünde elementer bor toplanır. Başlangıç tuzu olarak B₂O₃'ün kullanılması durumunda, katot reaksiyonu Reaksiyon 2'de olduğu gibi yürür.



Bu konuda yapılmış olan en eski çalışma KCl ve KFB₄ tuzlarının 650-1000°C sıcaklıkları arasında ergitilmesi ile demir katot üzerinde elementer bor tozlarının toplanmasıdır (Cooper ve diğ., 1951). Saf demir katot üzerinde toplanan borun safiyeti %98'i bulmaktadır. Aynı ekip tarafından yapılan bir diğer çalışmada, tuz banyosunun içinden ayrı deneylerde BCl₃ ve BF₃ gazlarını geçirerek, bor kaynağının elektroliz kesilmeden yeniden sağlanması mümkün kılınmıştır (Cooper ve diğ., 1959). Bu gazların kullanılması ile katot üzerinde %99 safiyette elementer bor tozları biriktirilmiştir. Nies ve diğerleri (1954) almış oldukları patentte, B₂O₃, KCl ve KF tuzlarının belli oranlarını grafit pota içinde ergitmişlerdir. Elektroliz işlemi sonunda katotta %90-97,5 safiyet aralığında elementer bor toplamayı başarmışlardır. Stern ve McKenna (1959) bor karbür toplanmış grafit pota (anot olarak) içinde, alkali metal klorür (KCl, NaCl), alkali metal borflorür (KBF₄, NaBF₄, LiBF₄) ve borflorürleri 375-1000°C arasında ısıtarak ergimiş tuz banyosu oluşturmuşlar ve elektroliz işlemi sonunda demir katot üzerinde küçük kristalin partiküller halinde elementer bor toplamışlardır. Toplanan bora demir katottan ayrıldıktan sonra HCl liçi uygulanmış ve %96,3 saflıkta elementer bor elde edilmiştir. Bu yöntemle yapılan son dönem önemli çalışmalardan biri Jain ve diğerlerinin elektrolitik yoldan üretilmiş bor tozlarının karakterizasyonu konulu çalışmalarında mevcuttur (Jain ve diğ., 2008). Bu çalışmada KBF₄, KF ve KCl tuzları 800°C'de grafit potada ergitilerek elektroliz yapılmış ve demir katot üzerinde %95-99 safiyetinde elementer bor tozları toplanmıştır. Bu çalışmada üretilmiş olan bor tozlarına yapılmış olan ayrıntılı karakterizasyon çalışmalarının (XRD, SEM, TG-DTA) sonuçları bulunmaktadır.

Ülkemizde ergimiş tuz elektrolizi yolu ile elementer bor üretimine yönelik yapılmış olan bir çalışma Yıldırım ve Güler'in (2006) almış oldukları patentte mevcuttur. İndüksiyon bobini içinde 1000°C'ye ısıtılan grafit potada boraks (Na₂B₄O₇) ergitilmiş ve demir katot kullanılarak elektroliz yapılmıştır. % 98-99 safiyet aralıklarında amorf ve kristal yapıda elementer bor tozları sentezlenmiştir.

Bor içeren bileşiğin alkali metal klorür/florür varlığında 400-1000°C sıcaklıkları arasında ergimiş tuz elektrolizi

yöntemi ile üretimi prensibine dayanan bu proseste üretilen bor tozlarının safiyeti %99'u bulmaktadır. Ancak bu safiyet sınırına ulaşmak için elektroliz sonrasında uygulanan ayrı bir proses ile (HCl liçi vb.) katot-toz ayırımının gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu yöntemle üretilen bor tozları genel olarak amorf yapıda elde edilmektedir.

Mekanokimyasal Sentezleme ile Üretim

Mekanokimyasal yöntemde hammadde, bir değirmen ya da öğütücü yardımıyla, bilya varlığında mekanik bir etki sonucunda istenilen içerik, mikro yapı ve tane boyutuna getirilir. Öğütme sırasında kimyasal ya da redüklemeye reaksiyonları ile istenen ürün elde edilir. Sonra, elde edilen ürün kimyasal çözümlendirme işlemleri ile saflaştırılır. Bu süreçte, mekanik işlem sonucu oluşan istenmeyen yan ürünlerin asit liçi ile uzaklaştırılması sağlanır. Öğütme sonucunda elde edilen tozun yapısını etkileyen parametreler şunlardır: Değirmen tipi, öğütme için gerekli donanımlar, ortam atmosferi, öğütme süresi, öğütme hızı, bilya/toz ağırlık oranı ve proses kontrol ajanı. Bu yöntemde Spex, Gezegen Tipi ya da Atritör Değirmen kullanılır. Spex 8000D mikser değirmen ve Fritsch Pulveritte 4 hazneli gezegen tipi değirmenlerin fotoğrafları sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir (Suryanarayana, 2001).

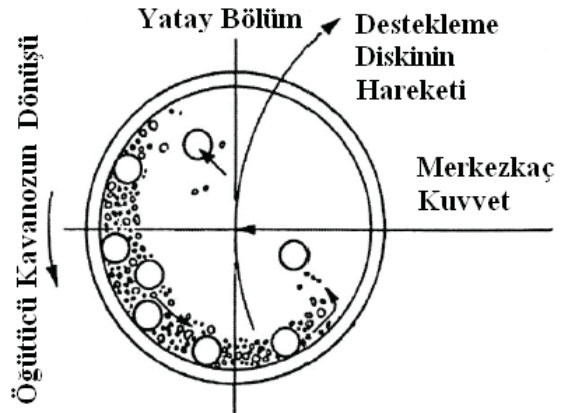


Şekil 1. Spex değirmen



Şekil 2. Gezegen tipi değirmen

Gezegen tipindeki bir bilyalı değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimi Şekil 3'de verilmiştir. Bu tip değirmenlerde, kavanozlar hem kendi eksenlerinde hem de alttaki büyük disk yardımıyla daha büyük çapta bir dönme işlemi yaparlar. Bu sayede toz, yüksek basınçla, bilyalar ile öğütülmüş olur.



Şekil 3. Değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimi

Öğütülen tozları saflaştırmak ve yan ürünleri çözeltiye alabilmek için, liç işlemi uygulanır. Liç işlemini etkileyen faktörler ise şunlardır: Asit çeşidi, liç süresi, liç sıcaklığı, liç konsantrasyonu ve katı-sıvı oranı. Bu yöntem, istenilen mikro yapı ve tane boyutunda toz elde edilebilmesi için nispeten daha avantajlı konumdadır (Aynibal, 2009; Suryanarayana, 2001).

Mekanokimyasal yöntemle elementer bor üretiminde, bor içeren bileşik redükleyici ajan yardımıyla oda sıcaklığında bilya varlığında bir değirmende öğütülür. Bu öğütme işleminde bor içeren bileşik redüklenerek yüksek oranda empürite içeren bor tozlarına dönüşür. Ürünün empüritelerinin giderilmesi için asit liçi uygulanır. Genel olarak bu yöntemde bor bileşiği olarak susuz B_2O_3 ya da H_3BO_3 kullanılırken, redükleyici ajan olarak Mg kullanılır. B_2O_3 ve Mg tozlarının bilyalı öğütücüde karıştırılması ile redüksiyon gerçekleştirilir. Bu redüksiyon işlemi Reaksiyon 1'de olduğu gibi yürür. Bu yolla Mazza ve diğerlerinin (1955) yaptıkları çalışmada elde edilen MgO içeren bor tozlarına $800^\circ C$ 'de HCl liçi uygulanarak %95 saflıkta amorf bor tozları elde edilmiştir. Boily ve diğerlerinin patentleşmiş çalışmalarına göre B_2O_3 , H_3BO_3 ve $Na_2B_4O_7$ bileşiklerinin Mg, Al ve Ca tozları ile yüksek enerjili bilyalı değirmende mekanokimyasal yöntemle redükleme işlemi yapılmıştır. Üründen MgO'ün uzaklaştırılması için sıcak asit liçi (redükleyici olarak Mg kullanıldığında HCl ile, Al kullanıldığında KOH veya NaOH ile, Ca kullanıldığında H_2SO_4 veya HCl ile) uygulanmıştır. Yapılan farklı deneyler sonucunda, %90-95 saflıkta elementer bor üretimi gerçekleştirilmiştir. Başka bir çalışmada, B_2O_3 'ün Mg ile redüklenmesi yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütme işlemi ile gerçekleştirilmiştir (Ricceri ve Matteazzi, 2003). Bilya-toz ağırlık oranı olarak 8:1 ve 48:1 arası değişik oranlar kullanılmış ve farklı öğütme süreleri ile yapılan deneyler sonrasında, en iyi sonuçların düşük öğütme süreleri ile alındığı belirlenmiştir. Öğütme işlemlerinden sonra her numuneye HCl'de liç işlemi uygulanmış ve istenmeyen ürünler giderilmiştir. En verimli sonuç, 10 dakika öğütme süresinde 27:1 bilya-toz ağırlık oranı ile üretilen ürünün liç işlemine tabi tutulması sonrası elde edilmiştir.

Ülkemizde mekanokimyasal sentezleme yolu ile elementer bor üretimine yönelik yapılmış olan bir çalışma İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği CVD ve Metalik Toz Üretim Laboratuvarı'nda 2010 yılında gerçekleştirilmiştir (Agaogullari, Balci, Duman, 2010). Bu çalışmada bor bileşiği olarak susuz B_2O_3 kullanılmış ve çeşitli redükleyici ajanlarının (Mg, Ca, Al) öğütme işlemi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Öğütme işlemleri Spex 8000D karıştırıcı değirmende 10 dk-10 sa öğütme süresi aralığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesi Ca ile yapılan deneylerdeki öğütmelerde Mg ile karşılaştırıldığında daha kısa sürede olmuştur. Ancak kalsiyumun borür oluşturma eğilimi fazla olduğundan, yapıda kalsiyum borür oluşumuna rastlanmıştır. Al ile yapılan deneylerde öğütme işlemi sonunda redüksiyonun gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Redükleyici ajan olarak en iyi sonuçlar magnezyumdan

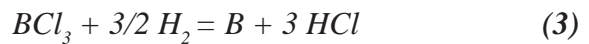
elde edilmiştir.

Bor içeren bileşiğin bilyalı değirmende redükleyici bir ajan yardımıyla öğütülmesi prensibine dayanan mekanokimyasal sentezleme ile elementer bor üretiminde, konu ile ilgili ulaşılabılır literatürdeki yayın sayısı oldukça azdır. Bu yöntem diğer proseslere göre nispeten yeni olup prosesin koşulları geliştirilmeyi beklemektedir. Şu ana kadar yapılmış olan çalışmalarda bor tozlarının safiyetinin en fazla %95'e kadar çıktığı görülmüştür. Prosesin öğütme süresi, bilya-toz ağırlık oranı, liç süresi ve katı-sıvı oranı gibi parametrelerinde yapılacak değişimler ile iyileştirilmesi mümkün olabilecektir.

Gaz Fazdan Redüksiyon ile Üretim

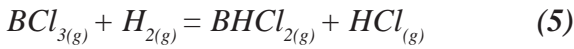
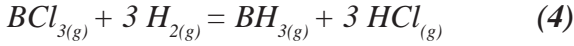
Gaz fazdan redüksiyon ile üretimde, elektriksel olarak ısıtılmış altlık yüzeyine, bor içeren gaz bileşikler, redükleyici bir gaz ile karıştırılarak gönderilir. Yöntemin prensibi, bor içerikli gazın redükleyici gaz yardımıyla kızgın yüzeyde termal olarak ayrıştırılmasına (termal dissosiasyon) dayanmaktadır. Bu gaz karışımlarının sıcak yüzeyde girdikleri reaksiyon sonucu, kızgın yüzey üstünde elementer bor tozu toplanır. Bu yöntemde bor içeren gazın altlık yüzeyinde termal parçalanması sonucu, reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak amorf ya da kristal yapıda saf elementer bor üretimi gerçekleştirilmektedir. Bor tozlarının safiyetini etkileyen tek faktör kullanılan başlangıç gazlarının safiyet derecesidir. Bu yüzden, yüksek safiyette elementer bor üretiminde en başarılı sonuç, gaz fazındaki bor bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta redüklenmesi ile elde edilmektedir.

Bu yöntem, ileri teknoloji uygulaması olarak kabul edilmekte olup, genel olarak bor fiberleri üretiminde kullanılmaktadır. Bor fiberi üretiminde, kullanılan altlık malzemesi üzerine gönderilen bor içerikli bileşik termal ayrışarak; bor tozlarının bu yüzeyde doplanmasına neden olmaktadır. Genel olarak volfram tel üzerine BCl_3 gazının gönderilmesi ile altlık üzerine bor tozları doplanmakta olup, bu yöntem kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition, CVD) olarak adlandırılmaktadır. Gaz fazdan elementer bor üretimi ise tamamen ayrı bir proses dizaynı gerektirmekte olup, borun toplanacağı altlık yüzeyinden ayırım işlemlerinin tanımlanması gerekmektedir. Bor içeren bileşik olarak BCl_3 'ün ve redükleyici gaz olarak H_2 'nin kullanılması durumunda redüksiyon Reaksiyon 3'de olduğu gibi yürümektedir.



Ancak bu iki gazın reaksiyonu iki farklı ürünün daha oluşmasına neden olmaktadır. Reaksiyon 4 ve Reaksiyon

5 uyarınca yan reaksiyon ürünü olarak boran/diboran $[(BH_3)_2]$ veya B_2H_6 ve dikloroboran ($BHCl_2$) gazları ortaya çıkmaktadır. Bu reaksiyonlar prosesin verimini büyük ölçüde azalttıkları için istenmezler. Gaz fazdan redüksiyon ile bor üretiminde proses verimini etkileyen en önemli parametre BCl_3/H_2 mol oranıdır.



Bunun yanında, elementer bor üretiminde borun biriktirileceği altlık malzemesinin seçimi büyük önem taşır. Ayrıca altlık malzemesi-toz ayırım metodlarının da ayrıntılı tanımlanması gerekmektedir. Prosesi etkileyen diğer önemli parametreler, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon ortam temizliği, gazların debisi ve basınçlarıdır.

Gaz fazdan elementer bor üretimine yönelik çalışmalar, kızgın metal yüzey üzerinde tozun biriktirilmesi ve partikül üzerine buhar biriktirme yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Gaz fazındaki bileşiklerin kullanılması ile elementer bor üretimi gerçekleştirilmiş en eski çalışmalardan biri Weintraub tarafından (1913) alınmış olan patentte mevcuttur. Bu çalışmada, sıvı BCl_3 , H_2 gazı geçirilen tüp reaktör içine gönderilerek, iki gazın kontrollü karışımı sağlanmış ve bu karışım silika tüpler vasıtasıyla elektrik ark fırınına gönderilmiştir. Redüklenmiş bor katı partikülleri, fırının üfleme mekanizmalarıyla sıcak bölgenin dışına çıkartılarak elde edilmiştir. BCl_3 ve H_2 gaz karışımları kullanılarak üretilen elementer bor tozu Reaksiyon 3'e göre gerçekleşmektedir.

1951 yılında alınmış patente göre BCl_3 ve H_2 gazlarının belli oranlardaki karışımı, volfram tel üstüne gönderilmiş ve yüzeyde bor toplanmıştır (Fetterley, 1951). Bir başka çalışmada farklı gaz bileşiği (BBr_3) kullanılarak 727–1327°C sıcaklık aralığında ısıtılmış volfram tel üstüne elementer bor toplanmıştır (Talley, 1965). Stern'in aldığı patentte (1958), 1050-1150°C'ye ısıtılmış titanyum filaman üstüne BCl_3 ve H_2 gaz karışımları gönderilerek, yüzeyde kristal bor biriktirilmiştir. Bean ve Medcalf'in (1962) aldıkları patentte ise, 1000°C'ye ısıtılmış tantal filaman üstüne BBr_3-H_2 gaz karışımları gönderilerek α -rombohedral yapıda bor sentezlenmiştir. 1963 yılında alınan bir diğer patentte yüksek basınç fırınında karıştırılan BCl_3-H_2 ve B_2H_6 gazları 950–1000°C'ye ısıtılmış tantal tel üzerine gönderilmiş ve altlık yüzeyinde bor tozları sentezlenmiştir (Robb, 1963). Mierzejewska ve Niemyski'nin yapmış oldukları yayında (1966), BCl_3-H_2 gaz karışımı indüktif ısıtılan kuvars tüplerin içine yerleştirilmiş grafit tüp içine

1000-1600°C sıcaklık aralığında gönderilmiştir. Kuehl'in (1970) almış olduğu patente göre, 700–1400°C sıcaklığa ısıtılmış metalik yüzey üstüne BCl_3 ve H_2 gazlarının karışımı gönderilmiş ve elementer bor üretimi gerçekleştirilmiştir. Donaldsan ve diğ.'nin (1973) yapmış olduğu bir çalışmada, BCl_3 veya BBr_3 gazları H_2 veya CH_4 ile redüklenerek bor ve bor karbür üretimi gerçekleştirilmiştir. BBr_3 ve BCl_3 gazları ile yapılan farklı deneylerde, aynı koşullar altında BBr_3 ile 100°C daha az sıcaklıkta çalışabildiği gözlemlenmiştir. Ancak, BBr_3 'ün BCl_3 'e oranla düşük bor içeriği, az uçuculuğu ve yüksek fiyatı göz önüne alındığında, bu sıcaklık farkının çok da önemli olmadığı belirtilmiştir. Deneysel çalışmalarda indüksiyon fırını kullanılmış ve grafit, volfram, fused silika, alumina, nikel ve titanyum olmak üzere farklı altlık malzemeleri denenmiştir. 1991 yılında alınan patentte, akışkan yataklı sistemde B_2H_6 gazı ve H_2 gazı kullanılarak kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yüksek saflıkta elementer bor üretimi amaçlanmıştır (Allen ve Ibrahim, 1991). Reaksiyon ortamına bor tohum partikülleri gönderilerek bir nevi buhar tutunma yüzeyi yaratılmış ve gönderilen tohum partikülleri, gazın üzerlerinde çökmesini sağlamak suretiyle, gönderilenden iri elementer bor üretimine neden olmuşlardır. Çalışmada elde edilen elementer borun %99,9995 saflıkta olduğu belirtilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemini kullanan bir yayında, B_2H_6 ve argon gaz karışımı silisyum (Si) substratlar yüzeyine gönderilmiş ve substrat yüzeyinde borun hibrit nano yapıları (tüp, tel ve partikül nano yapılar) sentezlenmiştir. (Xu ve diğ., 2006). Bu çalışma, hibrit nano bor üretmeye yönelik olup, elementer borun doğrudan elde edilmesini içermemektedir. Ancak konu ile ilgili literatüre önemli katkıda bulunmaktadır.

Ulaşılabilir literatürde, BCl_3-H_2 gaz karışımını kullanan birçok çalışma olmasına rağmen, elementer bor kızgın filaman üstüne toplanmaya çalışılmış ancak borun toplandığı yüzeyden ayırım metodları ile ilgili tatmin edici bilgiler verilememiştir. Metalik yüzeye tutunan bor tozlarının, çöktürüldüğü bu yüzeylerden ayrılamadığı bilinmektedir. Nitekim bu özelliği, kızgın filaman (hot filament CVD) yöntemi ile bor fiberlerinin üretilmesini sağlamaktadır. Bu yolla kızgın tel üstüne doplanan bor tozları, bu yüzeylere tutunarak fiber yapı oluştururlar. Dolayısıyla, gaz fazdan elementer bor üretiminde en önemli parametrelerden biri, kullanılacak altlık yüzeyinin çeşidi ya da altlık-bor tozlarının ayırım metodlarının saptanmasıdır.

Ülkemizde gaz fazdan redüksiyon ile elementer bor üretimine yönelik yapılmış olan bir çalışma İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği CVD ve Metalik Toz

Üretim Laboratuvarı'nda 2010 yılında bir yüksek lisans tezi çerçevesinde gerçekleştirilmiştir (Balci, 2010). Bu çalışmada $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ gaz karışımları 900-1100°C sıcaklıkları arasında kuvars altlık yüzeyine gönderilmiş olup farklı kristal yapılarında (α -rombohedral ve β -rombohedral) elementer bor tozları kuvars yüzeyinde sentezlenmiştir. Altlık olarak kuvars malzeme kullanımının, gaz fazdan redüksiyon ile bor üretiminde yaşanan borür oluşumu ve altlık-toz ayırım sorununa bir çözüm getirdiği kanıtlanmıştır. Nitekim, kuvars ve bor tozları arasında oluşan herhangi bir borür fazına rastlanmamıştır. Elde edilen bor kaçınılmaz şekilde, kuvarstan redüklenen Si ile kirlenmektedir. Ancak Si partikülleri HF liçi ile çok kolay giderilmekte ve yüksek safiyette bor tozu elde edilmektedir. Bu çalışmada, HF liçinin prosenin tamamlayıcısı olarak görev almasıyla birlikte, %99,9 safiyette bor tozları üretilmiştir.

Bor içeren gaz bileşiğinin redükleyici bir gaz yardımıyla kızgın yüzeyde termal ayrıştırılması prensibine dayanan gaz fazdan redüksiyon ile elementer bor üretiminde, diğer bütün yöntemlerden daha yüksek safiyette bor tozlarının üretimi mümkün olmaktadır. Bu yöntemle üretilen bor tozlarının safiyeti %99,995'i bulmaktadır. Bu yüzden bu yöntem ile üretilen bor tozları yüksek safiyet gerektiren alanlarda kolaylıkla kullanılabilir. Yüksek safiyette elementer bor, yarı iletkenlerde dopant malzemesi, yakıtlarda kompozit katkı malzemesi ve nükleer uygulamalarda nötron absorbanı olarak kullanılmaktadır.

Sonuç

Elementer bor üretimi ile ilgili bilimsel çalışmalar 1900'lu yılların başından itibaren başlamıştır ve çeşitli üretim yöntemleri denenmiştir. Elementer bor üretiminde geleneksel yöntem metalotermik redüksiyon ile üretimdir. Ancak bu yöntem ile üretilen bor tozlarının safiyeti en fazla %98'i bulmaktadır. Ayrıca bu yolla elde edilen bor tozları sadece amorf yapıda üretilebildiğinden, kullanım alanı oldukça sınırlıdır. Ergimiş tuz elektrolizi yoluyla üretilen bor tozlarının safiyeti %99'u bulmakta olup, bu yolla amorf ve α -rombohedral yapıda bor tozlarını üretmek mümkün olabilmektedir. Borun β -rombohedral yapısı yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğundan, bu kristal yapısının üretiminin bu yollarla gerçekleştirilmesi mümkün değildir. Mekanokimyasal sentezleme ile bor üretiminde, bor tozlarının safiyetinin en fazla %95'e kadar çıktığı görülmüştür. Bu yöntem diğer proseslere göre nispeten yeni olup prosenin koşulları geliştirilmeyi beklemektedir. Yüksek safiyette elementer bor üretiminde en başarılı sonuç, gaz fazındaki bor bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta redüklenmesi ile elde edilmektedir. Bu yöntemle

üretilen bor tozlarının safiyeti %99,995'i bulmaktadır. Ayrıca borun en kararlı yapısı olan β -rombohedral borun üretimi sadece bu yöntem ile mümkündür. Bu yöntemdeki en büyük sorun kullanılan altlık malzemesi-bor tozları ayırım metodlarının saptanmasıdır. Bu sorunun giderilmesi ile çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulan yüksek safiyette kristal bor tozlarının üretimi mümkün olabilmektedir.

KAYNAKLAR

Agaogullari D., Balci, O., Duman I., 2010. Mechanisms and Effects of Various Reducing Agents on the Fabrication of Elemental Boron. *19th International Conference on Metallurgy and Materials METAL 2010*, Abstract Book, p.109-110, ISBN 978-80-87294-15-4, Proceeding E-book: Full Paper No-246, May 18-20, Roznov pod Radhostem, Czech Republic.

Allen R.H., Ibrahim J., 1991. Preparation of high purity boron, *United States Patent*, No: 5013604 dated 07.05.1991.

Aynibal F., 2009. IVB Grubu metal borürlerin ve Lantan hekzaborürün mekanokimyasal reaksiyon ortamında sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Balci, Ö., 2010. Termal dissosiasyon yoluyla gaz fazdan elementer bor üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Bean K.E., Medcalf W.E., 1962. Boron deposition method, *United States Patent*, No: 3053636 dated 11.09.1962.

Boily, S., Alamdari H., D., Dubuc, R., Gaudet, J., 2003. Process for the production of elemental boron by solid state reaction, *World Intellectual Property Organization Patent*, No: 03051773 dated 26.06.2003.

Chin, A.A., 2008. Preparation of boron and sodium tetraborate by reduction, *European Patent*, No:1887092 dated 13.02.2008.

Cooper H.S., Heights S., 1951. Electrolytic method of making boron, *United States Patent*, No: 2572248 dated 23.10.1951.

Cooper H.S., Heights S., Schaefer J.C., 1959. Production of boron by fused salt bath electrolysis, *United States Patent*, No: 2918417 dated 22.12.1959.

- Donaldson J.G., Stephenson J.B., Cochran A.A.,** 1973. Boron and boron carbide by vapor deposition. *Electrodeposition and Surface Treatment*, Vol. 2, pp.149-163.
- Fetterley G.H.,** 1951. Apparatus for the production of boron, *United States Patent*, No: 2542916 dated 20.02.1951.
- Haag H.,** 1956. Improvements in or relating to the production of boron, *London Patent*, No: 747287 dated 28.03.1956.
- Habashi F.,** 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, 4, pp. 1985-2026, WILEY-VCH, Germany.
- Jain A., Anthonysamy S., Ananthasivan K., Ranganathan R., Mittal V., Narasimhan S.V., Vasudeva Rao P.R.,** 2008. Characterization of electrodeposited elemental boron, *Materials Characterization*, Vol.59, pp.890-900.
- Kroll W.,J., Nies N.P., Fajans E.W.,** 1959. Production of elemental boron, *United States Patent*, No: 2893842 dated 07.07.1959.
- Kuehl D.K.,** 1970. Boron production, *United States Patent*, No:3488152 dated 06.06.1970.
- Mazza H., Sawyer D.L., Baier R.W.,** 1955. Process for producing amorphous boron of high purity, *United States Patent*, No: 2866688 dated 22.08.1955.
- Mierzejewska S., Niemyski T.,** 1966. Vapour growth of boron crystals. *Journal of the Less-Common Metals*. Vol. 10, no.1, pp.33-37.
- Newkirk A.E.,** 1961. Preparation and Chemistry of Elementary Boron, Borax to Boranes, **32**, pp.27-41, Ed. Gould R.F., American Chemical Society Editorial Library, Washington.
- Nies P.N., Fajans E.W., Thomas L.L., Hiebert L.E., Morgan V.,** 1958. Electrolytic production of elemental boron, *United States Patent*, No: 2832730 dated 29.04.1958.
- Ricceri R., Matteazzi P.,** 2003. Mechanochemical Synthesis of Elemental Boron. *The International Journal of Powder Metallurgy*. Vol. 39, no.3, pp. 48-52.
- Robb W.L.,** 1963. Process for boron production, *United States Patent*, No: 3115393 dated 24.12.1963.
- Schumacher J.,C., Baier R.W.,** 1961. Production of high quality boron, *United States Patent*, No: 3001855 dated 26.09.1961.
- Suryanarayana, C.,** 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in Material Science*. Vol. 46, pp. 1-184.
- Stern D.R.,** 1958. Preparation of crystalline boron, *United States Patent*, No: 2839367 dated 17.06.1958.
- Stern D.R., Mckenna Q.H.,** 1959. Production of elemental boron electrolytically, *United States Patent*, No: 2892762 dated 30.06.1959.
- Talley C.P.,** 1965. Method of producing refractory monocrystalline boron structures, *United States Patent*, No: 3226248 dated 28.12.1965.
- Xu T.T, Nicholls A.W, Ruoff R.S,** 2006. Boron nanowires and novel Tube-Catalytic Particle-Wire hybrid boron nanostructures. *NANO: Brief Reports and Reviews*. Vol. 1, no. 1, pp. 55-63.
- Yıldırım, H., Güler S.D.,** 2006. The production of elemental boron (amorphous and crystalline) in a simple and economical method, *World Intellectual Property Organization Patent*, No:135350 dated 21.12.2006.
- Weintraub E.,** 1913. Metalloidal Material, *United States Patent*, No: 1074672 dated 07.10.1913.