

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMAL DISSOSİYASYON YOLUYLA GAZ FAZDAN
ELEMENTER BOR ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Özge BALCI**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

TEMMUZ 2010

**TERMAL DİSSOSİYASYON YOLUYLA GAZ FAZDAN
ELEMENTER BOR ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Özge BALCI
(506081213)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Temmuz 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Temmuz 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail DUMAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İTÜ)
Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)**

TEMMUZ 2010

ÖNSÖZ

Her zaman yanımda olan ve desteklerini benden esirgemeyen canım annem Mediha Balcı'ya, sevgili babam Adem Balcı'ya ve biricik kardeşim Simge Balcı'ya;

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü sorunumda bana yardımcı olan ve engin mühendislik ve hayat bilgisini benimle paylaşan değerli hocam Prof. Dr. İsmail Duman'a;

Göstermiş olduğu ilgi ve destek için sayın hocam Prof. Dr. M. Lütfi Öveçoğlu'na;

Tez çalışmam boyunca karşılaştığım her sorunu aşmama yardım eden, her çalışmamda emeği geçen ve bana yol gösteren Araş. Gör. Duygu Ağaoğulları'na;

Yüksek lisans eğitimimde bana destek olan Araş. Gör. Hasan Gökçe'ye, Araş. Gör. Selim Ertürk'e, Aziz Genç'e, Taylan Alp Mühür'e, Fikret Aynibal'a ve Osman C. Demirhan'a;

Yüksek lisans eğitimimde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Teknotherm Ltd. Şti. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Lütfi Akalın'a;

Tez çalışmamın gerçekleşmesi için, 2009-Ç0241 numaralı ve "Elementer Saf Bor Tozunun Alternatif Bir Yöntemle Gaz Fazdan Üretilmesi" isimli proje ile gerekli maddi desteği sağladığı için Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, BOREN'e;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2010

Özge BALCI

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Bor (B).....	3
2.1.1 Borun tarihçesi	3
2.1.2 Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
2.1.3 Borun kullanım alanları	9
2.2 Bor Triklorür (BCl_3).....	10
2.2.1 Bor triklorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri	11
2.3 Hidrojen (H)	12
2.3.1 Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri	13
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	15
3.1 Metalotermik Redüksiyon ile Üretim.....	15
3.2 Mekanokimyasal Sentezleme ile Üretim.....	17
3.3 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Üretim.....	19
3.4 Gaz Fazdan Redüksiyon ile Üretim	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
4.1 Termodinamik İncelemeler ve Hammadde Seçimi	27
4.2 Deneysel Sistem Tasarımı	30
4.2.1 Deneylerde Kullanılan Teçhizat ve Cihazlar	32
4.2.2 Analizlerde Kullanılan Cihazlar.....	34
4.3 Deney Düzenekleri	36
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	43
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	69
KAYNAKLAR	71

KISALTMALAR

FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
AAS	: Atomic Absorption Spectrophotometry
XRD	: X-Ray Diffractometry
SEM	: Scanning Electron Microscope
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
MFC	: Mass Flow Controller
CVD	: Chemical Vapor Deposition
EU	: European Union

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 : Bor fazlarının genel özellikleri.....	7
Çizelge 2.3 : Bor triklorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri	11
Çizelge 2.4 : Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri	13
Çizelge 4.1 : Bor halojenürlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	28
Çizelge 5.1 : Farklı sıcaklıklarda üretilmiş bor tozlarının kristal yapıları	55
Çizelge 5.2 : Farklı sıcaklıklarda üretilmiş bor tozlarının tane boyut aralıkları	66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bor P-T ikili faz diyagramı	5
Şekil 2.2 : Borun bazı polimorfik dönüşümlerinin şematik gösterimleri (a) β -rombohedral bor (b) α -rombohedral bor (c) α -tetragonal bor.....	6
Şekil 2.3 : Rombohedral bor ve yeni fazın Raman spektrumu	8
Şekil 2.4 : Bor triklorürün buhar basıncı-sıcaklık diyagramı	12
Şekil 2.5 : Hidrojenin buhar basıncı-sıcaklık diyagramı	14
Şekil 3.1: Değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.2: Bor ve bor karbür fiberi üretiminde CVD kolonunun şematik yapısı.....	21
Şekil 4.1 : Bor halojenür – hidrojen reaksiyonlarının Gibbs serbest enerji değişimi	27
Şekil 4.2 : $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ sistemi için entalpi ve Gibbs serbest enerji değişimi	28
Şekil 4.3 : Ticari Bor triklorür gazının FTIR spektrumu.....	29
Şekil 4.4 : $\text{BCl}_3 + x \text{H}_2$ ($x=0,5-5$) reaksiyonu için reaksiyona girmeyen H_2 ve BCl_3 ile toplanan bor tozu miktarı değişimleri.....	30
Şekil 4.5 : Elementer bor üretimi proses akış şeması	31
Şekil 4.6 : Elementer bor üretimi sebep – sonuç diyagramı	31
Şekil 4.7 : Harici soluma havası temin cihazları	32
Şekil 4.8 : Gaz yıkama kulesi	32
Şekil 4.9 : Varyak transformatör	33
Şekil 4.10 : -30°C 'lik kriyostat.....	33
Şekil 4.11 : Kütleli akış kontrol cihazları	33
Şekil 4.12 : Gaz mikseri ünitesi	34
Şekil 4.13 : FTIR cihazı ve gaz hücresi	35
Şekil 4.14 : X Işınları difraktometresi	35
Şekil 4.15 : Partikül boyutu ölçüm cihazı.....	36
Şekil 4.16 : Atomik absorpsiyon spektrofotometresi	36
Şekil 4.17 : 1. Deney düzeneğinden görüntüler (a) önden görünüş, (b) yandan görünüş	37
Şekil 4.18 : Bakır boru ile su soğutmalı teflon kapaklar	38
Şekil 4.19 : 2. Deney düzeneğinden bir görünüm	39
Şekil 4.20 : Direnç tel ile sarılmış kuvars reaksiyon tüpü	39
Şekil 4.21 : 2. Deney düzeneğinin genel görünüşleri.....	40
Şekil 5.1 : 1100°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ mol oranı ile gerçekleştirilen deneyin sonunda kuvars yüzeyinde toplanan bor (a) kuvars tüpün gaz girişine yakın kısmı, (b) kuvars tüpün iç kısmı.....	44
Şekil 5.2 : Ticari BCl_3 ve HCl gazlarına ait FTIR spektrumları.....	45
Şekil 5.3 : 900°C 'de $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ mol oranı ile gerçekleştirilen deney sırasında oluşan ürünlere ait FTIR pikleri.....	46
Şekil 5.4 : 1100°C 'de $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ mol oranı ile gerçekleştirilen deney sırasında oluşan ürünlere ait FTIR pikleri.....	47
Şekil 5.5 : 1100°C 'de $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ mol oranı ile gerçekleştirilen deney sırasında oluşan ürünlere ait FTIR pikleri.....	48

Şekil 5.6 : 1000°C’de $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ mol oranı ile gerçekleştirilen deney sırasında oluşan ürünlere ait FTIR pikleri	48
Şekil 5.7 : 900°C’de $\text{BCl}_3/\text{H}_2= 1/2$ oranı ile gerçekleştirilen deneye ait XRD paternleri (a) kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı, (b) küresel taneli bor tozları, (c) HF liçi sonrası küresel taneli bor tozları	49
Şekil 5.8 : 1100°C’de $\text{BCl}_3/\text{H}_2= 1/2$ oranı ile gerçekleştirilen deneye ait XRD paternleri (a) kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı ile birlikte küresel taneli bor tozları, (b) kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı, (c) küresel taneli bor tozları, (d) HF liçi sonrası küresel taneli bor tozları	51
Şekil 5.9 : 1000°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ oranı ile gerçekleştirilen deneye ait XRD paternleri (a) kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı ile birlikte küresel taneli bor tozları, (b) HF liçi sonrası.....	52
Şekil 5.10 : 1100°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ oranı ile gerçekleştirilen deneye ait XRD paternleri (a) kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı, (b) küresel taneli bor tozları	53
Şekil 5.11 : Ticari ve laboratuvar üretimi bor tozlarının karşılaştırılmasına ait XRD paternleri.....	54
Şekil 5.12 : 1100°C sıcaklıkta üretilen toza ait Raman spektrumu	54
Şekil 5.13 : Üretilen bor tozlarının fotoğrafları (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C	56
Şekil 5.14 : Farklı sıcaklıklarda üretilen tozların optik mikroskop görüntüleri (a) 900°C-50X, (b) 1000°C-50X, (c) 1100°C-100X, (d) 1100°C-200X.....	57
Şekil 5.15 : 900°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ mol oranında üretilmiş borun SEM görüntüleri (a) 1500X, (b),(c) 5000X büyütme.....	58
Şekil 5.16 : 900°C sıcaklıkta üretilmiş tozun HF liçi sonrası SEM görüntüsü (5000X)	59
Şekil 5.17 : 1000°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ mol oranında üretilmiş borun SEM görüntüleri (a) 1500X, (b) 5000X (c) 1500X büyütme.....	60
Şekil 5.18 : 1000°C sıcaklıkta üretilmiş tozun HF liçi sonrası SEM görüntüleri (a)1200X, (b) 2000X, (c) 5000X,(d) 8000X büyütme.....	61
Şekil 5.19 : 1100°C sıcaklıkta kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanının SEM görüntüleri (a),(b) 1000X, (c)1500X, (d) 5000X büyütme.....	62
Şekil 5.20 : 1100°C sıcaklıkta, $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ mol oranında üretilmiş bor tozunun SEM görüntüleri (a) 200X, (b) 250X	63
Şekil 5.21 : 1100°C sıcaklıkta üretilmiş granüler bor tozlarının daha büyük büyütme.....	64
Şekil 5.22 : 1100°C sıcaklıkta küresel taneli bor tozlarının bor katmanına tutunma yüzeyi SEM görüntüsü (1500X)	65
Şekil 5.23 : 900°C’de üretilmiş bor tozlarının partikül boyut dağılım grafiği	65
Şekil 5.24 : 1100°C’de üretilmiş bor tozlarının partikül boyut dağılım grafiği	66
Şekil 5.25 : Farklı sıcaklıklarda üretilmiş tozlara ait DSC analiz grafikleri (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C	68

TERMAL DISSOSİYASYON YOLUYLA GAZ FAZDAN ELEMENTER BOR ÜRETİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, ileri teknoloji malzemesi olan ve katıldığı malzemelere ileri teknoloji özelliği kazandıran elementer bor tozu üretimi amaçlanmıştır. Bor en sert ikinci element olmasının yanında, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemeti, yüksek kimyasal direnci, yarı iletken özelliği ve mükemmel nükleer özellikleri sayesinde bir çok yerde kullanım alanı bulmaktadır. Borun bu alanlarda kullanılabilmesinde, safiyeti büyük önem arz etmektedir. Ulaşılabilir literatürde bahsedilen metalotermik redüksiyon, mekanokimyasal sentez ve elektroliz yoluyla gerçekleştirilen elementer bor üretiminde, yüksek safiyette ürün eldesi sağlanamamıştır. Ancak, gaz fazındaki bor bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta redüklenmesi ile yüksek safiyette ve yüksek sertlikte elementer bor üretiminde en başarılı sonuç elde edilmiştir. Bu konuda yapılmış olan çalışmalar, genel olarak, kızgın metalik yüzey üzerine bor içeren gaz bileşikleri ve hidrojen ya da boran gazları karışımının gönderilmesi ile metal yüzey üzerinde elementer borun biriktirilmesi esasına dayanır. Ancak bu yöntemdeki sorun, borun çöktürüldüğü bu yüzeylerden kolayca ayrılamaması ve metal yüzey ile karşılıklı difüzyon nedeniyle saflığını yitirmesidir.

Bu çalışmanın özgün tarafı, kullanılan çöktürme yüzeyinin literatürde belirtilenlerden farklı olması ve böylece yüzey-toz ayrımı sorununun giderilmesidir. Deneysel çalışmalarda elementer bor üretim yöntemi, $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ gaz karışımlarının sıcak kuvars yüzeyindeki termal dissosiasyonuna dayanan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir. Kuvars altlık yüzeyinin sıcaklığı, yüksek sıcaklığa ısıtılmış kızgın direnç teller tarafından sağlanmıştır. Kuvars reaktör içine yerleştirilen kızgın kuvars altlık yüzeyine, değişik oranlarda (% hacimce) $\text{BCl}_3\text{-H}_2/\text{Ar}$ gaz karışımları gönderilmiştir. Üretim sürecinde farklı deney tasarımları denenmiş olup bu tasarımların pozitif ve negatif yönleri ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Deneysel çalışmalarda prosesin verimi ve ürünlerin kristal yapısı üzerinde etkili olan, BCl_3/H_2 mol oranı ve yüzey sıcaklığı parametreleri incelenmiştir. Atık gazların karakterizasyonu FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ürün karakterizasyonunda ise, XRD, SEM/EDS, AAS, DSC ve Particle Analyzer cihazları kullanılmıştır. Sonuç olarak, α -rombohedral ve β -rombohedral kristal yapılarına sahip saf elementer bor tozları üretilmiştir.

THE GAS-PHASE PRODUCTION OF ELEMENTAL BORON BY THERMAL DISSOCIATION METHOD

SUMMARY

In this study, the fabrication of elemental boron is aimed as a high tech product and as an important infrastructure material for the production of advanced technology materials. Boron as being the second hardest element has several application areas thanks to its high melting temperature, high strength, high chemical resistance, semiconductor properties and excellent nuclear properties. The purity of boron has great importance for its utilization in these areas. In the accessible literature, the production of high-purity elemental boron has not been achieved using the methods of metallothermic reduction, mechanochemical synthesis and electrolysis. However, high temperature gas-phase reduction of boron compounds have yielded the most successful results on the production of boron with high purity and high hardness. The performed studies on this topic generally include the deposition of elemental boron on metallic surfaces by the method of passing gas mixtures of boron compounds and hydrogen or boron gases through the hot surfaces. However, this method has a separation problem between surface and powder and therefore purity decreases due to the mutual diffusion.

The original aspect of this study is that the substrate material is different from the other studies in the mentioned literature and hence the problem of surface/powder separation is accomplished. The production method of elemental boron in the experimental studies is the chemical vapor deposition (CVD) based on the thermal dissociation of gas mixtures of $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ on the hot quartz surface as substrate. The temperature of quartz surface has been provided by resistance wires heated up to high temperatures. $\text{BCl}_3\text{-H}_2/\text{Ar}$ gas mixtures in different ratios (on vol. % basis) have been fed to this hot quartz surface placed into a quartz reactor. Different experimental designs have been tried in the production process and the positive and negative aspects of these designs have been broadly discussed. In experimental studies, the parameters affecting the crystal structure of final product and the process efficiency, such as BCl_3/H_2 molar ratios and surface temperature have been examined. The characterization of exhaust gases have been carried out by FTIR. XRD, SEM/EDS, AAS, DSC ve Particle Analyzer have been used for the product characterization. In conclusion, α -rhombohedral and β -rhombohedral crystal structures of pure elemental boron powder have been produced.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İleri teknoloji bor ürünü olan elementer saf bor, sahip olduğu üstün özellikleri ile birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır. Dünya’da çeşitli yöntemler ile üretilen elementer bor, katma değeri oldukça yüksek bir bor ürünüdür. Dünya bor rezervlerinin büyük bir kısmına sahip olan ülkemizde, bu cevher zenginliğinin özel bor ürünleri ve ileri teknoloji bor ürünlerine dönüştürülmesi büyük önem taşımaktadır. Ancak, ülkemiz, bu mineralleri bor ürünlerine dönüştürme konusunda oldukça geri planda kalmıştır. Ayrıca, ileri teknoloji bor ürünlerinin üretimine yönelik yapılmış yayın ve alınmış patent sayısı yok denecek kadar azdır. Bu tezde, elementer bor üretimi için gaz fazdan redüksiyon ile üretim yöntemi kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar, yerli literatürde mevcut ilk örneklerdir. Bu çalışmanın amaçlarından biri de, elementer saf bor üretimine yönelik ülkemizde eksik olan araştırma ve geliştirme açığını kapamaktır. Katma değeri oldukça yüksek olan bu ileri teknoloji bor ürününün üretimi büyük önem taşımaktadır.

Elementer bor üretimi ile ilgili bilimsel çalışmalar 1900’lu yılların başından itibaren başlamıştır ve çeşitli üretim yöntemleri denenmiştir. 1950’li yıllardan beri bilinen elementer bor üretim yöntemleri, metalotermik redüksiyon ve mekanokimyasal sentezleme yöntemleridir. Ancak bu yöntemlerle üretilen ilk ürün yüksek oranda empürite içermekte olup, çeşitli saflaştırma yöntemleri sonucunda ulaşılabilecek son safiyet sınırı nadiren %97-98 bor civarındadır. Bunun yanında, elektrolitik yoldan elementer bor üretimi daha yüksek safiyette ürün verse de, ulaşılabilen saflık sınırı nadiren %99 bor oranını geçmektedir. Ancak, elementer borun katma değeri, %99 bor safiyetinin üzerine çıkılması ile inanılmaz derecede artmaktadır. Elementer bor kendi başına ileri teknoloji malzemesidir veya başka maddelere katılarak onlara ileri teknoloji malzemesi özelliği kazandırır. Dolayısıyla safiyeti büyük önem arz etmektedir. Yüksek safiyette ve yüksek sertlikte elementer bor üretiminde en başarılı sonuç, gaz fazındaki bor bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta redüklenmesi ile elde edilmiştir. Bu çalışmada, elementer bor üretimi için gaz fazdan redüksiyon yöntemi kullanılmakta olup, proses tamamen orijinal ve literatürde hiç bahsedilmeyen bir

yöntemdir. Borun çöktürüldüğü altlık malzemesi olarak kuvars kullanılmıştır ve kuvars-toz ayrımının kimyasal ya da fiziksel yoldan yapılması öngörülmüştür. Böylece, altlık malzeme-toz arasında gerçekleşen reaksiyonların önlenmesi ve ayrımın kolayca gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

İ.T.Ü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, CVD ve Metalik Toz Üretimi Laboratuvarı'nda, yerli bor karbür (B_4C), amorf bor tozu ve mekanokimyasal reaksiyon ürünü olmak üzere üç farklı hammaddenin değişik sıcaklık aralıklarında tüp fırında klorlanması ile BCl_3 gazı üretilmiştir (Demirhan, 2009; Agaogullari ve diğ., 2010). Ayrıca üretilen gaz, CO_2 lazer kullanılarak başarılı bir şekilde saflaştırılmıştır (Bozkurt, 2007). Bu tez çalışmasının amaçlarından biri de; laboratuvarda üretilip saflaştırdığımız BCl_3 gazının hammadde olarak kullanıldığı başka proseslerin geliştirilmesine yardımcı olmaktır. Elementer saf bor tozu üretiminde BCl_3 gazının bor kaynağı olarak kullanılması; laboratuvar ölçekli üretimlerimizin, endüstriyel seri üretime aktarılabilir bir tasarım olabilmesinin önünü açmaktadır.

Ayrıca, bu tez konusu, 2009-Ç0241 numaralı ve “Elementer Saf Bor Tozunun Alternatif Bir Yöntemle Gaz Fazdan Üretilmesi” isimli BOREN projesi çerçevesinde çalışılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, BCl_3 - H_2 /Ar gaz karışımlarının kullanılması ile kızgın kuvars yüzeyinde, farklı kristal yapılarda bor çöktürülmesi prosesinin ideal koşulları araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Bor (B)

Atom numarası 5 ve atom ağırlığı 10,81 g olan bor elementi, siyah/kahverengi görünümündedir. Bor, karbonun elmas allotropundan sonra, en sert ikinci elementtir. Metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip olup yüksek kimyasal dirence sahiptir. Yüksek mukavemet ve yüksek ergime sıcaklığı özelliklerine sahip olan bor elementi, birçok alanda kullanım yeri bulmaktadır. Yüksek safiyette elementer bor, ileri teknoloji ürünü olarak kullanılmakta ya da katıldığı maddelere ileri teknoloji ürün özelliği vermektedir.

Bor doğada serbest olarak bulunmaz ancak çeşitli madencilik faaliyetleri sonucunda, içinde değişik oranlarda B_2O_3 içeren minerallerden elde edilir. Ticari öneme sahip olan bor mineralleri $\%B_2O_3$ oranına göre belirlenir. Bu açıdan en önemli bor mineralleri; boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$), üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$), kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$), probertit ($NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$), szaybelit ($MgBO_2(OH)$), pandermenit ($Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$), borasit ($Mg_3B_7O_{13}Cl$) ve hidroborasittir ($CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$) (Habashi, 1997).

Türkiye'deki bor yatakları en yüksek tenörlü bor mineralleri olan kolemanit ($\%50,8 B_2O_3$), üleksit ($\%43 B_2O_3$), ve boraks ($\%36,5 B_2O_3$) yataklarıdır. Ülkemizde bulunan rezervlerin ağırlıklı olarak kolemanitten oluştuğu bilinmekte olup kolemanit rezervi 1,4 milyar ton civarındadır (TMMOB, 2003). Dünya'nın en büyük bor madeni rezervlerine sahip olan ülkemizde, ileri teknoloji malzemesi olan elementer saf bor üretimi büyük önem taşımaktadır.

2.1.1 Borun tarihçesi

Babiller tarihte ilk defa Uzak Doğu'dan boraks ithal etmişler ve bunu altın işletmeciliğinde kullanmışlardır. Yani tarihteki ilk bor kullanımı yaklaşık olarak milattan önce 4000'li yıllara dayanmaktadır. Antik Mısırda ise bor ürünleri, mumyalamada, medikal ve metalurji uygulamalarında kullanılmıştır. Boraks

mineralinin 8.yy'da Mekke ve Medine çevresinde kullanımı mevcuttur. Boraks bu bölgeye ve Çin'e Arap tüccarları tarafından taşınmıştır. Ayrıca bor ürünlerinin Arap doktorları tarafından ilaç olarak kullanıldığı bilinmektedir. 12.yy'da boraks flaksı Avrupa altın işçiliğinde kullanılmıştır. En eski boraks kaynaklarının bulunduğu Tibet'ten, Himalayalar üstünden Hindistan'a taşınmıştır. 13. yy.'da Avrupa'da modern bor endüstrisi oluşturulmaya başlamıştır (Woods, 1994).

İlk elementer bor, 1808 yılında Fransız kimyagerler Gay Lussac ile Jacques Thenard ve İngiliz kimyager Sir Humphry Davy tarafından elektrolitik ve metalotermik redüksiyon yöntemiyle elde edilmiştir (Habashi, 1997). 1807'nin sonunda Davy tarafından bor oksitin elektrolizi ile elde edilen bir kimyasal bildirilmiştir. 1808 Haziran ayında ise Fransız kimyagerler bor oksit ve potasyumun reaksiyonu ile elde ettikleri maddenin duyurusunu yapmışlardır. Bu yöntemde, bor oksitin potasyum ile ısıtılmasıyla yaklaşık %50 safiyette bor elde edilmiştir. %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 proseste, elektrik ark fırınında BCl_3 'ün termal parçalanmasıyla yüksek safiyette elementer bor elde edilmiştir (Weintraub, 1913).

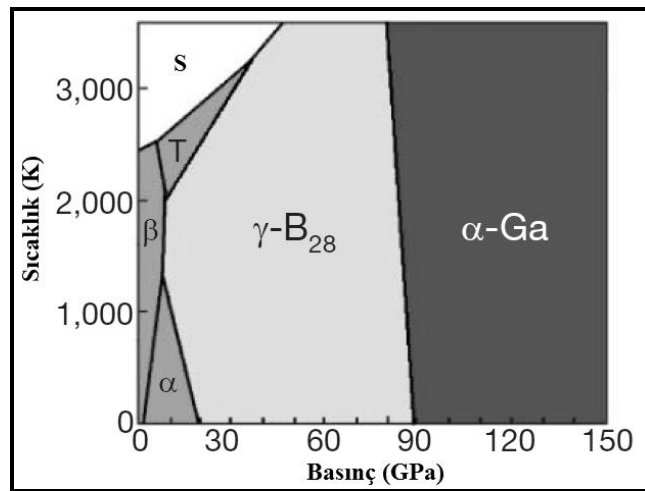
2.1.2 Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bor periyodik cetvelde **B** simgesi ile gösterilmekte olup 3A grubu 2. Periyot elementidir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 g olan bor elementi, metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahiptir. Temel hal elektron dizilişi $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. Ergime sıcaklığı 2000-2300°C arasında değişirken, kaynama noktası yaklaşık olarak 4000°C'dir. Bor elementinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Habashi, 1997; Url-1; Bozkurt, 2007).

Çizelge 2.1 : Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

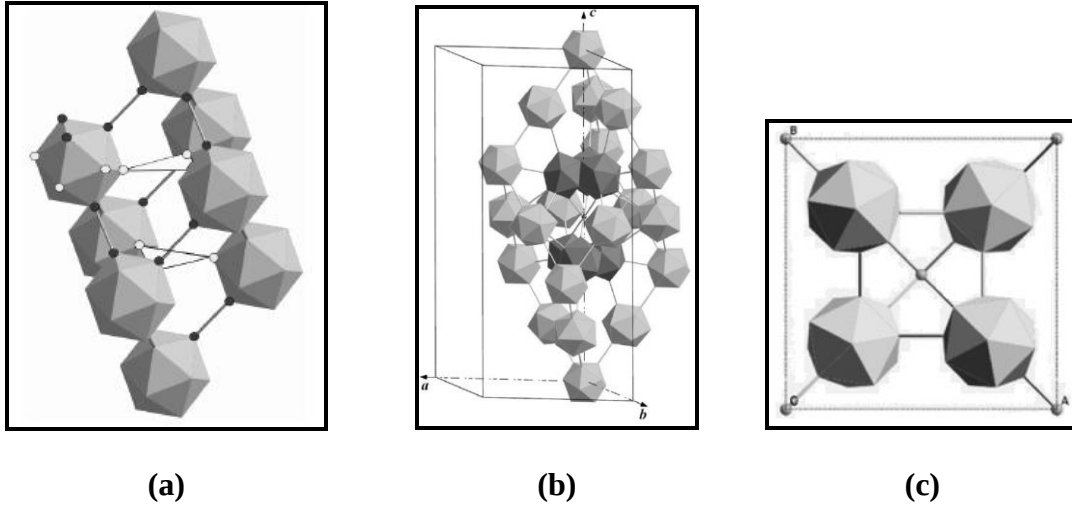
İyonizasyon Enerjisi	Birinci: 8,29 eV İkinci: 25,15 eV Üçüncü: 37,93 eV
Oksidasyon Sayısı	3
Elektronegativite	2,04 (Pauling) 2,01 (Mulliken)
Elektron afinitesi	0,332 eV
Atomik Çap	0,8 – 0,95 nm
Elektriksel Direnç	~ 10,6 ohm-m
Termal İletkenlik	0,274 W/cmK
Sertlik	Mohs: ~ 9,5 Vickers: 49000 MNm ⁻² Knoop: 2390 kg/mm ²
Elastik Modülü	320 GPa
Ergime Isısı	50,2 kJ/mol
Buharlaştırma Isısı	489,7 kJ/mol
Buhar Basıncı	0,348 Pa(2300°C)

Elementer bor, amorf yapı ile α -rombohedral, tetragonal ve β -rombohedral kristal yapılarına sahiptir. Elementer borun polimorfik dönüşümleri ile ilgili yapılmış bir çok çalışma olmasına rağmen, bor fazlarının tümü hala tanımlanmamıştır. Bor elementinin 16 kadar allotropik dönüşümü bulunduğu bilinmektedir (Setten ve diğ., 2007). Ancak bu elementin analiz zorluğu, araştırmacıların faz dönüşümleri ile ilgili net bilgi elde etmesini engellemektedir. Borun değişen sıcaklık ve basınç etkisinde oluşan fazları Şekil 2.1’de P-T ikili faz diyagramında verilmiştir (Oganov ve diğ., 2009).



Şekil 2.1 : Bor P-T ikili faz diyagramı

Amorf bor yaklaşık 1000°C'de α -rombohedral bora dönüşmektedir. α -rombohedral yapısı yaklaşık 1200°C'de bozulur. 1500°C'de β -rombohedral borun olduğu bilinmektedir. Borun en kararlı yapısı β -rombohedral kristal yapısına sahip bordur. β -rombohedral bor, yaklaşık 30 GPa basınç ve 3500 K sıcaklığa kadar kararlılık göstermektedir. (Zarechnaya ve diğ., 2008). β -rombohedral borun birim hücrenin şematik gösterimi Şekil 2.2(a)'da verilmiştir (Werheit ve diğ., 2010). Borun en karmaşık yapısı olarak kabul edilmekte olup ikosahedronlarla (30 kenar ve 12 köşeye sahip kristal şekil) kuşatılmış ikosahedral B_{12} 'den oluştuğu söylenmektedir. Şekil 2.2(b)'de ise α -rombohedral borun kristal yapısı gösterilmektedir (Werheit ve diğ., 2010). Borun α -rombohedral yapısı en basit allotropik yapısı olarak bilinmektedir; ikosahedral B_{12} içerir. Bu yapıyı tek kristalin halinde elde etmek için dünya çapında bir çok grubun hala çalışmalarına devam ettiği belirtilmektedir (Will ve diğ., 2001). Şekil 2.2(c)'de ise α -tetragonal borun kristal yapısı gösterilmiştir (Werheit ve diğ., 2010).



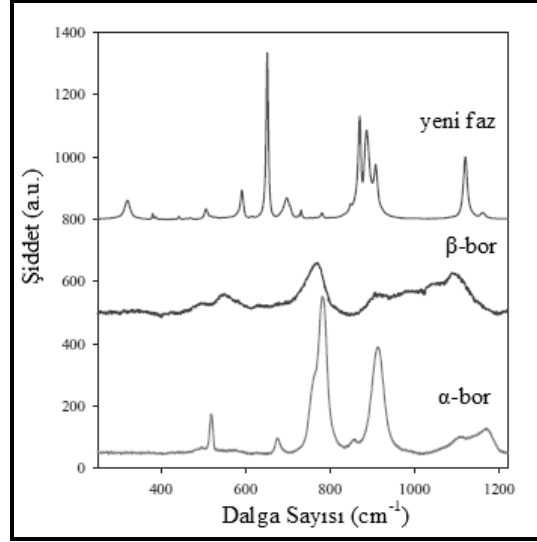
Şekil 2.2 : Borun bazı polimorfik dönüşümlerinin şematik gösterimleri
(a) β -rombohedral bor (b) α -rombohedral bor (c) α -tetragonal bor

Borun amorf ve çeşitli kristalin yapılarının fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklılık göstermektedir. Elementer borun kimyasal davranışı morfoloji ve partikül boyutuna göre değişiklik göstermektedir. Borun bütün fazları oda sıcaklığında kimyasal olarak karardır. Ancak amorf ve kristalin yapıları karşılaştırıldığında, amorf yapısının daha kolay reaksiyon verdiği gözlemlenmektedir. Borun fazlarına göre değişen genel bazı özellikleri Çizelge 2.2'de belirtilmiştir (Zarechnaya ve diğ., 2008; Habashi, 1997; Setten ve diğ., 2007; Newkirk, 1961; Hoard, 1961; Url-7; Werheit ve diğ., 1999; Hayami, 2006).

Çizelge 2.2 : Bor fazlarının genel özellikleri

Bor fazı	Amorf	α -rombohedral	Tetragonal	β -rombohedral
Sıcaklık (°C) (yaklaşık değerler)	<800	800-1100	1100-1300	>1300
Birim hücredeki atom sayısı (atom/birim hücre)	-	12	50	105 veya 108
Kafes parametreleri (Å)	-	a=b=4,90±0,01 c=12,55±0,03	a=b=8,75±0,05 c=5,05±0,05	a=b=10,93±0,01 c=23,813±0,001
Yoğunluk (g/cm ³)	2,3	2,46	2,31	2,35
Elektrik bant aralığı (eV)	-	1,94	-	1,6
Isı Kapasitesi (JK ⁻¹ mol ⁻¹ ,300K)	12,054	-	-	11,166
Renk	kahverengi-siyah	kırmızı-kahverengi	siyah	siyah

Yüksek kalitede α -rombohedral bor üretmek için kullanılan üretim yöntemlerinden biri amorf bor kristalizasyonudur. Kristalizasyon işlemleri yüksek sıcaklık ve basınçta uygulanan ısıt işlemlerle gerçekleştirilmektedir ve gerekli sıcaklık ve basınçlar ayarlanarak istenilen fazda kristalin bor tozları elde edilmektedir. Shalamberidze ve diğ. tarafından 2000 yılında yapılan bir çalışmada, pirolitik ve elektrolitik yoldan üretilmiş amorf bor numuneleri, Ar atmosferinde ve 10² Pa vakum altında 1130-1170°C arasında sıcaklıklara ısıtılmıştır. Pirolitik bor, 1170°C'ye kadar amorf yapıda kalırken; 1170'de 90 dk bekleme süresinde ısıtıldığında, α -rombohedral bora kristalleşmiştir. Elektrolitik bor ise 1150°C'de β -rombohedral bora dönüşmektedir. Bu çalışmada, farklı yollardan üretilen amorf bor kullanılarak, empürilerin borun kristalizasyon mekanizması üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Shalamberidze ve diğ., 2000). 2008 yılında yapılan başka bir çalışmada, yüksek basınç-yüksek sıcaklık presleri kullanılarak, %99,7 saflıkta β -rombohedral bor başlangıç malzemesiyle, yeni bir bor fazı elde edilmiştir. 14GPa basınç ve 1650°C sıcaklıkta sentezlenen yeni bor fazının Raman spektrumu, α ve β -rombohedral bordan oldukça farklılık göstermektedir. Elde edilen bu yeni fazın ortorombik yapıda ve yoğunluğunun da 2,52 g/cm³ olduğu belirtilmiştir. Bilinen rombohedral yapıda borların ve sentezlenen yeni fazın Raman kaymaları Şekil 2.3'de gösterilmiştir (Zarechnaya ve diğ., 2008).



Şekil 2.3 : Rombohedral bor ve yeni fazın Raman spektrumu

Literatür araştırmasından elde edilen bilgilerden de görüldüğü üzere, elementer borun polimorfik dönüşümleri hala kesin olarak tanımlanmamıştır. Süregelen çalışmalarda, borun yeni fazları ile ilgili yeni bilgiler bulunmaktadır.

Doğada bulunan bor, %19,8 oranında ^{10}B ve %80,2 oranında ^{11}B kararlı izotoplarından oluşur. Bu izotopların nötron absorplama kesit alanı oldukça büyüktür. Bu da çok iyi nükleer özelliklere sahip olmasını sağlar. Her ikisinin çekirdeği de nükleer spine sahip olduğu için (sırasıyla +3 ve -3/2), nükleer araştırmalarda kullanılır. Ayrıca borun radyoaktif izotopları ^8B ve ^{12}B 'dir (Url-2; Habashi, 1997).

Bor, normal sıcaklıklarda asitlerle soy davranış göstermekte olup, yüksek sıcaklıklarda çeşitli bileşikler oluşturmaktadır. Saf oksijen ile reaksiyonunda B_2O_3 meydana getirirken, halojenler ile reaksiyonundan BF_3 , BCl_3 , BBr_3 gibi bileşikler oluşturmaktadır. Çeşitli metallerle verdiği reaksiyonlardan borür malzemeleri üretilmektedir (TiB_2 , LaB_6 , Mg_3B_2 vb.). Azot ile reaksiyonundan BN elde edilmektedir. Ayrıca hidroboran bileşikleri (B_2H_6 , B_4H_{10} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ vb.) mevcuttur (Aynibal, 2009).

Sonuç olarak, bor en sert ikinci element olmasının yanında, yarı iletken özelliği, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek mukavemeti, yüksek kimyasal direnci ve mükemmel nükleer özellikleri sayesinde birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır.

2.1.3 Borun kullanım alanları

Borun mükemmel kimyasal ve fiziksel özellikleri, bu elementin birçok ileri teknoloji uygulamasında kullanılmasını sağlamaktadır. Ara ürün olarak kullanılan elementer bordan elde edilen çeşitli bor ürünleri (metal borür, bor nitrür, bor karbür, bor triklorür, boran vb.) çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu ürünler, sektöründe nihai ürün olarak görülüp, kendi başlarına ileri teknoloji malzemesi olarak kabul edilirler ya da katıldıkları malzemelere ileri teknoloji özelliği kazandırır. Bu ürünlerin çoğu enerji sektöründe hammadde olarak kullanım potansiyeline sahip malzemelerdir. Bunun yanında, demirle alaşım yaparak (ferrobor) çok yüksek sertlikte çelik üretiminde kullanılır. Bu alaşımlar ve borun ¹⁰B izotopu nükleer uygulamalarda atom reaktörlerindeki kontrol çubuklarında nötron absorbanı olarak işlev görmektedir (Url-5).

Nihai ürün olarak elementer borun kullanım alanı, metalurjiden enerji sektörüne kadar büyük bir çeşitlilik göstermektedir. Özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında oldukça çok tercih edilmektedir. Yarı iletkenlerde dopant malzemesi, metallerde alaşım elemanı ve deoksidan, nükleer teknolojide nötron taşıyıcı, Beam Sputtering ve PVD proseslerinde hedef maddesi olarak kullanım alanı mevcuttur. Elementer bor, elmadan sonra ikinci en sert element olma özelliği sayesinde, aşındırıcı olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Metalurji sektöründe diğer önemli kullanım yerleri, bakırın deoksidasyonunda ve nikel esaslı alaşımların geliştirilmesindedir (Woods, 1994).

Yüksek safiyette kristal bor, elektronik yapı elemanları ve yarı iletkenlerde kullanılmaktadır. Amorf borun ise katı roket yakıtlarındaki kompozit malzemelerde katkı malzemesi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca, kuvvetli yeşil ışıktan dolayı havai fişeklerin karışımında kullanılmaktadır. Çok geniş bir kullanım alanına sahip olan elementer bor, tarım sektöründe mikro besleyici olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda geliştirilen uygulamalarda, borun bir çok tarım ürününün üretilmesinde verim artışı sağladığı ortaya çıkartılmıştır (Url-1). Elementer borun tarımdaki önemli kullanım yerlerinden biri de gübrelerdir.

Elementer bor, en önemli sağlık problemlerinden biri olan kanser tedavisinde, kanserli hücrelerin imha edilmesinde kullanılabilecek olan potansiyel element olma özelliğini taşımaktadır. Dünya'nın bir çok yerinde araştırma ve klinik denemeleri

halen devam etmekte olan “Bor Nötron Yakalama Tedavisi”nde (BNCT), sağlıklı hücrelere zarar vermeden kanserli hücrenin radyoaktif olmayan bir bor bileşiği (^{10}B taşıyan) ile imha edilmesi sağlanır (Kahraman, 2004).

Elementer borun kullanım alanları genel başlıklar halinde özetlenecek olursa:

- Elektronik yapı elemanları ve yarı iletkenlerde,
- Nükleer uygulamalarda nötron absorbanı olarak,
- Yakıtlarda kompozit katkı maddesi olarak,
- Tarım sektöründe mikrobisleyici olarak ve gübrelerde,
- Alaşım malzemesi olarak ve bakırın deoksidasyonunda

kullanımı mevcuttur.

Görüldüğü üzere, elementer borun kullanım alanları enerji sektöründen insan sağlığına kadar geniş bir spektrum göstermektedir. Bu alanlara elementer borun başlangıç malzemesi olarak kullanılması ile üretilen çeşitli ileri teknoloji bor ürünleri de eklendiğinde, çok geniş ve önemli kullanım alanlarına sahip olduğu ortaya çıkmaktadır.

2.2 Bor Triklorür (BCl_3)

Molekül ağırlığı 117,17 g olan bor triklorür gazı, renksiz ve keskin kokulu bir gazdır. Bor atomunun 3 klor atomu ile yapmış olduğu bileşik, BCl_3 formülüne sahiptir. Aşırı korozyif ve toksik bir gazdır (EU sınıflandırması: T+). Yüksek konsantrasyonlarda maruz kalınması durumunda; ciddi deri, solunum yolları ve ciğer hastalıklarına neden olur. Bu yüzden, bu gaz ile yapılan çalışmalarda ortam güvenlik önlemleri, koruyucu giysi ve solunum ekipmanları kullanımı zorunludur.

Bor triklorür, ileri teknoloji sektörlerinde yoğun olarak kullanılmakta olup, ticari olarak %99,999 saflığa kadar üretilmektedir. BCl_3 üretimi, genel olarak bor içeren hammaddelerin klorlanması prensibine dayanır. Hammadde olarak; oksitli bor bileşikler (B_2O_3 , H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ vb.), metal borürler (CaB_6 , MgB_2 , TiB_2 vb) veya bor karbür (B_4C) kullanılır. Klor kaynağı olarak klor gazının yanında bazı metal klorürler (NaCl , LiCl_3 , KCl , NiCl_2 , AlCl_3 vb.), fosgen (COCl_2) veya susuz HCl gazı kullanılabilir (Demirhan, 2009).

Bor triklorürün en önemli kullanım alanı bor fiberi üretimindedir. Bor, bor karbür ve bor nitrür fiberler, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle üretilirler. Bu yöntemin prensibi, BCl_3 ve H_2 gaz karışımının elektrikle ısıtılan volfram filaman üstüne gönderilmesine dayanır. BCl_3 gazının kızgın yüzey üstünde ayrışmasıyla; bor, filaman üstünde birikerek fiber yapıyı oluşturur. Bunun yanında, diğer önemli kullanım alanı yüksek safiyette elementer bor üretimindedir. Ayrıca, metal borür, bor nitrür ve bor hidrürlerin üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır (Demirhan, 2009).

2.2.1 Bor triklorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri

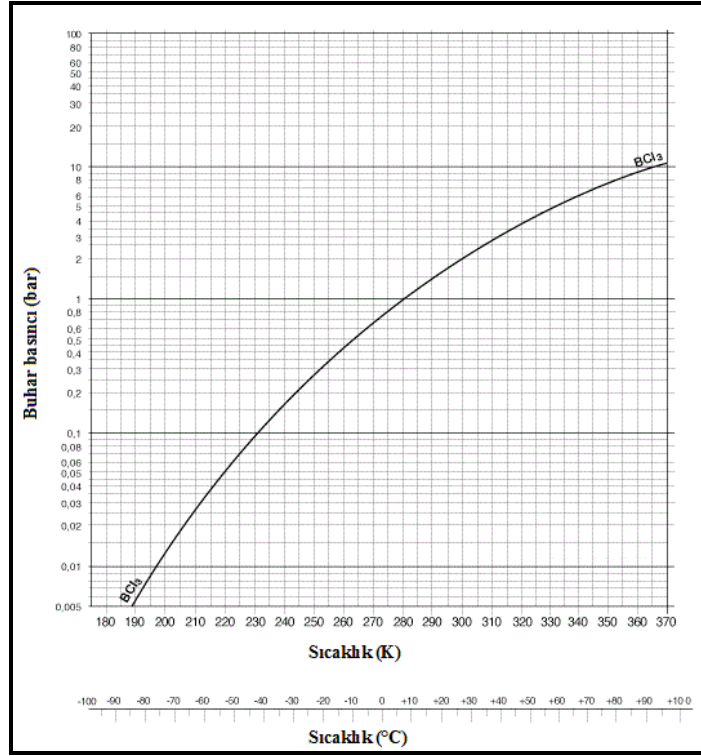
Bor triklorür, B-Cl bağ uzunluğu 173 pm olan, trigonal düzlemsel yapıya ve üçgensel simetriye sahip bir bileşiktir. Bor triklorür gazının kaynama noktası $12,5^\circ\text{C}$, ergime noktası $-107,3^\circ\text{C}$ 'dir. Bor triklorürün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir (Url-3; Bozkurt 2007).

Çizelge 2.3 : Bor triklorürün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kritik sıcaklık	178,8 °C
Kritik basınç	38,7 bar
Buhar yoğunluğu (1,013 bar, 15°C)	4,95 g/l
Sıvı yoğunluğu (1,013 bar, 12°C)	1340 g/l
Özgül hacim (1,013 bar, 21°C)	0,206 m ³ /kg
Buhar basıncı (20°C)	1,4 bar
Buharlaşma gizil ısısı (1,013 bar, 12°C)	203,15 kJ/kg
Bağıl özgül ağırlık (Hava=1) (1,013 bar, 21°C)	4,05
Gaz ısı kapasitesi (C_p) (1 bar, 25°C)	0,062 kJ/mol.K
Viskozite (1,013 bar, 15°C)	0,0108 cP

BCl_3 , genelde ileri teknoloji uygulamalarında başlangıç malzemesi olarak kullanıldığından, içerdiği empürite miktarı büyük önem taşır. Ticari olarak üretilen bor triklorürün empürite miktarları %0,1 ile %0,001 arası değişim göstermektedir. Ticari olarak üretilen bor triklorürde bulunan empüriteler, ppm mertebesindeki fazlalığına göre sırasıyla, COCl_2 , N_2 , Cl_2 , O_2 , CO_2 , CO , CH_4 , Fe, Ni ve Si'dir.

Bor triklorürün buhar basıncı-sıcaklık denge eğrisi Şekil 2.4'deki diyagramda gösterilmektedir (Url-3).



Şekil 2.4 : Bor triklorürün buhar basıncı-sıcaklık diyagramı

2.3 Hidrojen (H)

Atom numarası 1 ve atom ağırlığı 1,0079 g olan hidrojen elementi, periyodik cetvelde *H* sembolü ile gösterilir. Hidrojen, atom ağırlığı en az olan element ve gazlar arasında en hafif olanıdır. Hidrojen gazı; renksiz, kokusuz ve zehirli olmayan bir gazdır. Ancak çok yanıcı bir gaz olması ve difüzyon hızının çok fazla olması; hidrojen gazı ile çalışılan ortamlarda yanma ve patlamaya karşı güvenlik önlemlerinin alınmasını zorunlu kılmaktadır.

Hidrojen gazının endüstriyel olarak bir çok üretim yöntemi vardır. Bunların başında hidrokarbonların yüksek sıcaklıklarda dekompozisyonu ile üretimi gelir. Bunun yanında suyun elektrolizi yöntemiyle elde edilir. Isıtılmış karbon üzerinden su buharı geçirilmesiyle ve bazı metallerin (Mg, Al, Mn, Zn vb.) asitlerin sulu çözeltisiyle tepkimeye girmesiyle hidrojen gazı açığa çıkar (Url-4).

Endüstriyel olarak üretilen hidrojenin büyük bir kısmı amonyak üretiminde kullanılmaktadır. Diğer önemli endüstriyel kullanımı, karbonlu bileşiklerin hidrojenizasyonu işlemleridir. Bunun yanında, hidrojen klorür üretiminde ve roket yakıtı olarak kullanımı mevcuttur. Metal endüstrisinde, metal redükleme ajanı olarak ve bir çok ısıl işlem prosesinde ısıtıcı gaz olarak kullanılır (Holleman ve diğ.,2001).

2.3.1 Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Hidrojen gazı H_2 şeklinde çift atomlu molekül olarak bulunur. Hidrojen gaz molekülünün H-H bağ uzunluğu 0,0742 nm'dir. Hidrojen gazının kaynama noktası $-252,76^{\circ}C$, ergime noktası $-259,19^{\circ}C$ 'dir. Hidrojenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.4'de verilmiştir (Holleman ve diğ., 2001; Url-3).

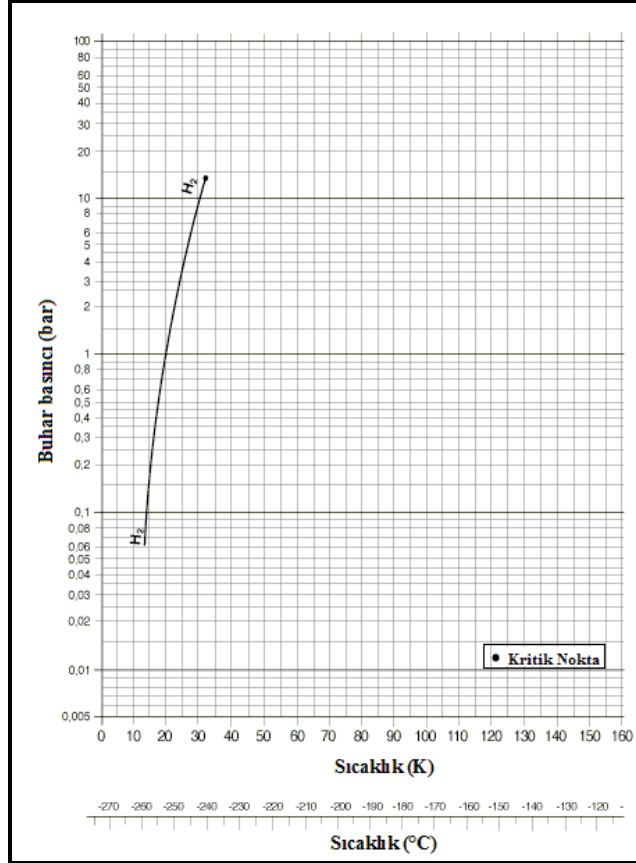
Çizelge 2.4 : Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kritik sıcaklık	$-239,96^{\circ}C$
Kritik basınç	12,98 bar
Kritik yoğunluk	$0,031 \text{ g/cm}^3$
Buhar yoğunluğu (101,325 kPa, $0^{\circ}C$)	0,0899 g/l
Sıvı yoğunluğu (k.n. 'da)	$0,07 \text{ g/cm}^3$
Özgül hacim (1,013 bar, $21^{\circ}C$)	$11,986 \text{ m}^3/\text{kg}$
Buharlaşıma gizil ısısı (1,013 bar, $12^{\circ}C$)	454,3 kJ/kg
Bağıl özgül ağırlık (Hava=1) (1,013 bar, $21^{\circ}C$)	0,0696
Gaz ısı kapasitesi (C_p) (1 bar, $25^{\circ}C$)	$0,029 \text{ kJ/mol.K}$
Viskozite (1,013 bar, $15^{\circ}C$)	0,0865 cP
Tutuşma sıcaklığı	$560^{\circ}C$

Hidrojenin ısıl iletkenliği havadan çok daha yüksektir, çünkü hafif hidrojen molekülleri ağır azot ve oksijen moleküllerine göre çok daha hızlı hareket ederler ancak molekül başına aynı enerjiyi taşırlar. Termal davranışına bakıldığında, hidrojen molekülleri arasındaki bağ çok kuvvetli olduğundan, bağların kopması esnasında çok büyük bir enerjinin açığa çıktığı gözlemlenir. Hidrojen gazı için 1,013

bar ve 0°C’de ölçülen termal iletkenlik 168,35 mW/m.K’dir (Holleman ve diğ.,2001).

Hidrojen gazının buhar basıncı-sıcaklık denge eğrisi Şekil 2.5’deki diyagramda gösterilmektedir. Hidrojenin kritik sıcaklık ve kritik basınç değerlerinin oluşturduğu kritik nokta yeri, denge eğrisi üzerinde belirtilmiştir (Url-3).



Şekil 2.5 : Hidrojenin buhar basıncı-sıcaklık diyagramı

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Elementer bor üretimi ile ilgili ilk yayın 1808 yılında yapılmıştır (Habashi, 1997). 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 yok denecek kadar azdır. 2006 yılında elektroliz ile elementer bor üretimi konulu 1 adet patent mevcuttur (Yıldıran ve Güler, 2006). Gaz fazdan redüksiyon ile elementer bor üretimi üzerine ise; yapılmış yerli yayın ya da alınmış patent bulunmamaktadır.

Literatür araştırmasında, elementer bor üretimi kullanılan ekipman ve proses farklılığı açısından 4 farklı bölüme ayrılmıştır. Bu açıdan bakıldığında bu bölümler:

- Metalotermik redüksiyon ile,
- Mekanokimyasal sentezleme ile,
- Ergimiş tuz elektrolizi ile,
- Gaz fazdan redüksiyon ile,

üretim, başlıkları altında incelenecektir.

Bu yöntemlerin ortak paydası, bor içeren bileşiklerin bir element tarafından redüklenmesi ve borun elementer olarak elde edilmesidir. Ancak redükleme işleminin yapıldığı koşullar ve kullanılan yöntemler tamamen farklıdır.

3.1 Metalotermik Redüksiyon ile Üretim

Elementer bor üretiminde kullanılan geleneksel yöntem, Metalotermik Redüksiyon ile üretimdir. Bor içeren bileşiklerin (B_2O_3 , H_3BO_3 , HBO_2 , $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7$ vb.) redükleyici bir madde ile yüksek sıcaklık ortamında indirgenerek, yüksek empürite içeren metalik bor oluşturulması, saf elementer bor elde etme yolunda bir adımdır. Bu adımdan sonra genel olarak, sıcak asit liçi yapılarak, ürün

empüritelerden 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.

Haag (1956) alkali metal borflorürün, alkali bir metal ile redüklenmesiyle %98 saflıkta elementer bor üretimi gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada Reaksiyon 3.1'e göre, 0,1 mm Hg'lik basınç altında ve 500°C sıcaklıkta KBF_4 'ün redüklenmesiyle bor üretimi amaçlanmıştır.



Bu reaksiyona göre elde edilen ürüne HCl ve HF ile liç işlemi uygulandıktan sonra, %90-95 saflıkta bor elde edilmiştir. Bu ürünün yüksek vakum fırınında, 0,0001 mm Hg basınç altında ve 1000 – 2000°C sıcaklıkları arasında ısıtılması ile empüriteleri giderilmiş ve ardından oda sıcaklığına soğutularak HF ile 100°C'de sıcak asit liçi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün %98 bor içermektedir.

Metalotermik redüksiyon ile üretimde en fazla tercih edilen redükleyici ajan magnezyum olmuş ve bu yöntem Magnezyotermik Redüksiyon olarak anılmıştır. Bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanıldığı durumda üretim, Reaksiyon 3.2'de görüldüğü gibi yürümektedir.



Magnezyotermik redüksiyon yöntemi ile elementer bor üretimi, Kroll ve diğerlerinin (1959) yaptıkları çalışmada da amaçlanmıştır. Bu çalışmada, B_2O_3 'ün Mg tozu ile indirgenmesi çelik haznenin içinde ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün sıcak asit liçi ile empüriteleri giderilmiş ve ürün, Mg'un çözünebilir hale getirilmesi için 300 – 1000°C arasında KF, HF, BF_3 , KHF_2 ve KBF_4 reaktiflerinin varlığında ısıtılmıştır. Üründen çözünebilir Mg'un uzaklaştırılması için sıcak asit liçi uygulaması yapılmıştır ve %91 saflıkta elementer bor elde edilmiştir.

Magnezyotermik redüksiyon yöntemiyle elementer bor üretimine bir başka örnek de, 1983 yılında Eilberg ve diğerlerinin patentini almış oldukları çalışmada mevcuttur. Bu çalışmada, bor anhidritin, Mg ile argon atmosferinde ısıtılmasıyla

ürün elde edilmiştir. Reaksiyon ürünü soğutulduktan sonra, %20'lik H_2SO_4 ile kaynatılmış ve çözünmemiş kısım distile su ile yıkanmıştır. Ek olarak, baştaki karışıma ayrı ayrı teknik C ve kurum eklenerek karışım ısıtılmış ve aynı işlemler tekrarlanmıştır. Sonuçta, %40-50 arası safiyette elementer bor elde edilmiştir.

Schumacher ve diğerlerinin almış oldukları patentte (1961), alkali metaller, toprak alkali metaller, Ti, Zr, Hf ve Al metalleri ile B_2O_3 'ün indirgenmesiyle yüksek saflıkta bor eldesi amaçlanmıştır. Söz konusu metallerin kullanılmasıyla B_2O_3 indirgenmiş ve HCl ile çözümlendirme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen ürünün içinden 650 – 900°C sıcaklıkları arasında, atmosfere kapalı kuru ortamda klor gazı geçirilmesi suretiyle metal empüriteler metal klorür olarak uzaklaştırılmıştır. Ürün soğutulduktan sonra, %1-10'luk HCl ile sıcak asit liçi yapılmıştır ve yüksek safiyette bor elde edilmiştir.

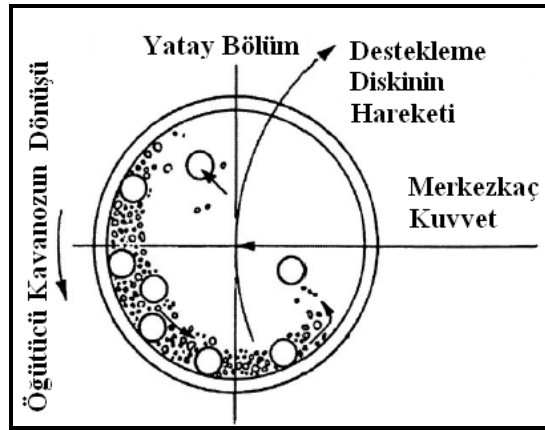
2008 yılında alınmış olan bir diğer patentte, $Na_2B_4O_7$ 'nin hidrokarbon, alkali metal, toprak alkali metal ya da metal hidrür gruplarından seçilmiş metal ya da bileşikler ile reaktörde redüklenmesiyle elementer bor ve sodyum üretimi gerçekleştirilmiştir (Chin, 2008).

Ancak bu çalışmaların tümünde, elde edilen elementer bor %98 safiyetin üzerine çıkamamıştır.

3.2 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 redükleme 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. Gezegen tipindeki bir bilyalı değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimi Şekil

3.1’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. 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).



Şekil 3.1 : Değirmen içerisindeki bilya hareketinin şematik gösterimi

Mazza ve diğ. (1955) yüksek saflıkta amorf bor üretimini amaçlamışlar ve B_2O_3 ve Mg tozlarının bilyalı öğütücüde karıştırılması ile redüksiyon gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra, HCl ile asitle yedirme (acid digestion) yaparak, suda çözünabilir Mg oluşturulmuştur. Filtrasyon işleminden sonra, flotasyon ile köpüğe alınabilen empüriteler giderilmiştir. Elde edilen ürünle ergimiş borik oksit $800^\circ C$ 'de 1-2 saat liç işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonunda, yüksek Mg içeren amorf bor elde edilmiştir. Ardından, kalan borik oksidin giderilmesi için suda liç yapılmış ve HCl ile asitle yedirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonunda, %95 saflıkta elementer bor elde edilmiştir.

Boily ve diğerlerinin patentleşmiş çalışmalarına göre (2003), mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile elementer bor üretimi gerçekleştirilmiştir. 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'in

uzaklaştırılması için sıcak asit liçi (redükleyici olarak Mg kullanıldığında HCl ile, Al kullanıldığında KOH veya NaOH ile, Ca kullanıldığında H₂SO₄ veya HCl ile) uygulanmıştır. Yöntemde kullanılan reaksiyonlardan biri Reaksiyon 3.2' de gösterilen ile aynıdır. Mekanik alaşımlama işlemi, Spex değirmende 300-1500 devir/dakika hızla gerçekleştirilmiştir. Bilya-toz ağırlık oranı olarak 1:1 ve 20:1 arası oranlar kullanılmıştır. Yapılan farklı deneyler sonucunda, %90-95 saflıkta elementer bor üretimi gerçekleştirilmiştir.

Mekanokimyasal sentezleme yöntemi ile elementer bor üretimini amaçlayan bir yayında, B₂O₃'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 her oran için gerekli en az reaksiyon süresi belirlenmiştir. Bütün öğütme işlemlerinde stokiometrik orandan ağırlıkça %10 fazla Mg kullanılmıştır. Farklı öğütme süreleri ile yapılan deneyler sonrasında, en iyi sonuçların düşük öğütme süreleri ile alındığı belirlenmiştir. Öğütme işlemlerinden sonra her numuneye 2 M'lık 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.

Mekanokimyasal sentezleme ile elementer bor üretimi ile ilgili ulaşılabilir literatürdeki yayın sayısı oldukça azdır.

3.3 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Üretim

Ergimiş tuz elektrolizi ile bor üretiminde bor tuzları belirli sıcaklık aralıklarında ergitilerek, ergimiş tuz banyosu oluşturulur. Bu banyoya uygulanan elektroliz işlemi sonunda, kullanılan metal ya da karbon katot malzemesi üstünde elementer bor toplanır.

Cooper ve diğ. (1951) elektrolitik yoldan bor üretimi amacıyla, KCl ve KFB₄ tuzlarını 650-1000°C sıcaklıkları arasında ergiterek, ergimiş tuz elektrolizi yöntemiyle, demir katot üzerinde elementer bor toplamışlar ve patentini almışlardır. 1951 yılında patentini aldıkları bir diğer çalışmada, aynı tuzları ergittikleri grafit

potadaki ergimiş tuz banyosuna B₂O₃ tozu ekleyerek elektroliz gerçekleştirmişlerdir. Molibden katot üzerinde yüksek safiyette elementer bor elde edilmiştir. 1959 yılında, aynı tuzları grafit pota içinde 800°C’de ergiterek, saf demir katot üzerinde bor toplanması amacıyla elektroliz yapmışlar ve patentini almışlardır. Bu sefer, tuz banyosunun içinden ayrı deneylerde BCl₃ ve BF₃ gazlarını geçirerek, bor kaynağının elektroliz kesilmeden yeniden sağlanmasını mümkün kılmışlardır. Katot üzerinde %99 saflıkta bor toplanmıştır. 1961 yılında aldıkları patente göre, KBF₄ ve B₂O₃ tozlarının grafit pota içinde ergitilmesi ile elektroliz işlemini gerçekleştirmişlerdir. Tuz konsantrasyonunu sabit tutmak amacıyla, banyoya periyodik olarak eksik madde ilavesi yapılmıştır. Demir katot üzerinde %98 saflıkta elementer bor elde edilmiştir (Cooper ve diğ., 1951a, 1951b, 1959, 1961).

Nies ve diğ. (1954) almış oldukları patentte, B₂O₃, KCl ve KF tuzlarının belli oranlarını (faz diyagramından yararlanarak) grafit pota içinde ergitmişlerdir. Belli bir elektroliz süresinin sonunda, elektrolit pH’sinin yükseldiği gözlemlenmiş ve banyonun fazla alkalın olmasının engellenmesi için HF ve HCl asit gazları banyoya gönderilmiştir. 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. Elektroliz, argon atmosferinde, 2-3 V’luk voltaj uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Toplanan bor, demir katottan ayrılmış, su ve HCl ile yıkanmıştır. Ardından vakum altında 35-45°C’de kurutulmuş ve %96,3 saflıkta elementer bor elde edilmiştir.

Yıldıran ve Güler’in (2006) almış oldukları patentte, elektrolitik yoldan amorf ve kristalin yapıda elementer bor üretimi amaçlanmıştır. İndüksiyon bobini içinde 1000°C’ye ısıtılan grafit potada boraks (Na₂B₄O₇) ergitilmiş ve demir katot kullanılarak elektroliz yapılmıştır.

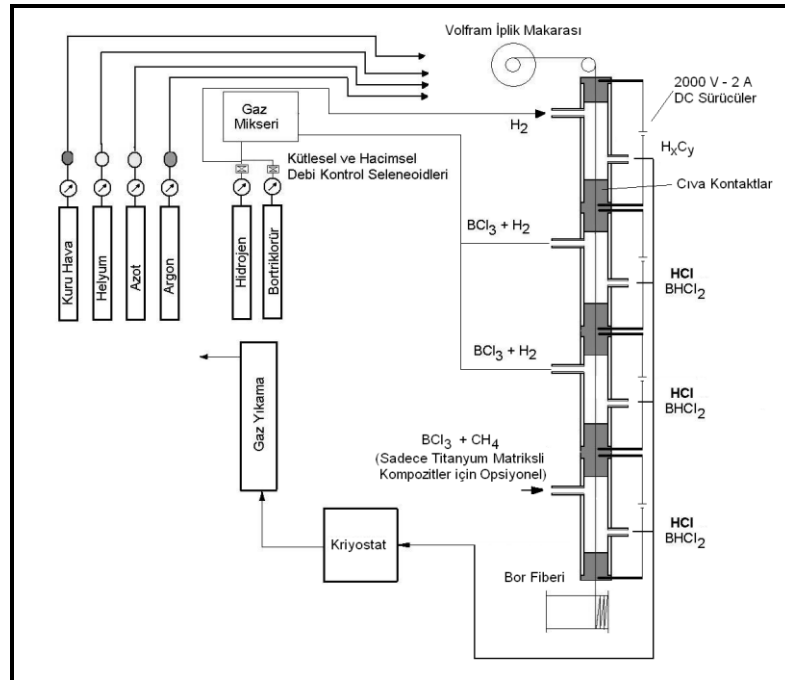


Reaksiyon 3.3' de gösterilen katot reaksiyonuna göre, demir katot üzerinde bor toplanmıştır. Katot 70-80°C'de su ile yıkanarak bordan ayrılmıştır. 8 – 10 A/dm² akım yoğunluğunda çalışıldığında %99 safiyette amorf yapıda elementer bor elde edilmiştir.

3.4 Gaz Fazdan Redüksiyon ile Üretim

Yüksek safiyette elementer bor üretiminde en başarılı sonuç, gaz fazındaki bor bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta redüklenmesi ile elde edilmektedir. Bu yöntemde, elektriksel olarak ısıtılmış altlık yüzeyine, bor içeren gaz bileşikleri, redükleyici bir gaz ile karıştırılarak gönderilir. Bu gaz karışımlarının sıcak yüzeyde girdikleri reaksiyon sonucu, kızgın yüzey üstünde elementer bor tozu toplanır. Bu konuda yapılan çalışmalar, kızgın metal yüzey üzerinde tozun biriktirilmesi ve partikül üzerine buhar biriktirme yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Söz konusu yöntemin prensibi, gazların altlık yüzeyinde termal parçalanması sonucu, reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak amorf ya da kristalin yapıda saf elementer bor üretimine dayanmaktadır. Bu yöntem, ileri teknoloji uygulaması olarak kabul edilmekte olup, genel olarak bor fiberleri üretiminde kullanılmaktadır.



Şekil 3.2 : Bor ve bor karbür fiberi üretiminde CVD kolonunun şematik yapısı

Laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen bor fiberi üretim prosesinde CVD (chemical vapor deposition-kimyasal buhar biriktirme) kolonunun genel şeması Şekil 3.2’de verilmiştir. Gaz fazdan elementer bor üretimi ise tamamen ayrı bir proses dizaynı gerektirmekte olup, borun toplanacağı altlık yüzeyinden ayırım işlemlerinin tanımlanması gerekmektedir.

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 3.4’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, yine volfram tel üzerinde, ancak farklı gaz bileşiği kullanılarak elementer bor toplanmıştır. Sıvı BBr_3 içinden, H_2 gazı $500 \text{ cm}^3/\text{dk}$ debiyle ve 1 atm basınçta geçirildikten sonra, gaz karışımı ($BBr_3:H_2=8:10$ mol oranı) $727-1327^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ısıtılmış volfram tel üstüne gönderilmiş olup kristalin bor elde edilmiştir (Talley, 1965).

Stern’in aldığı patentte (1958), $1050-1150^\circ\text{C}$ ’ye ısıtılmış titanyum filaman üstüne BCl_3 ve H_2 gaz karışımları gönderilerek, yüzeyde kristal bor biriktirilmiştir. Yüzeyde toplanan borun içindeki titanyumun klorlama yöntemi ile giderildiği söylenmektedir. Titanyum klorürün uçucu özelliğinden yararlanılarak, $300-400^\circ\text{C}$ ’de gerçekleştirilen klorlama işlemi sonunda, %95,2’lik borun safiyeti %98,7’ye çıkarılmıştır. Ancak, laboratuvarda yaptığımız çalışmalar göstermektedir ki, 400°C sıcaklıkta bor tozunun klorlanması sonucunda BCl_3 gazı elde edilmektedir (Agaogullari ve diğ., 2010). Bunun yanında, 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 metotlarının saptanmasıdır. Bu konu ilerleyen sayfalarda daha ayrıntılı tartışılacaktır.

Bean ve Medcalf'ın (1962) aldıkları patentte ise, tantal filaman üstünde metalik bor birikmiştir. 1000°C'ye ısıtılmış tantal filaman üstüne $BBr_3 - H_2$ gaz karışımları gönderilerek, yüzeyde α -rombohedral yapıda bor sentezlenmiştir ve yüzeyden ayırımının mekanik yolla gerçekleştirildiği belirtilmektedir.

1963 yılında alınan bir diğer patentte yüksek basınç fırınında karıştırılan BCl_3 ve B_2H_6 gazları reaksiyon tüpüne gönderilmiştir (Robb, 1963). Reaksiyon tüpü içine konan tantal tel 950–1000°C'ye ısıtılmış ve üstünde bor toplanması amaçlanmıştır. Reaksiyon tüpü borosilikat cam malzemeden olup, gazların bu yüzeyde tutunmasının engellenmesi için, tüp, etrafında sirküle edilen su yardımıyla soğutulmuştur. Kızgın tel üstüne çökertilen borun üretimi iki yoldan gerçekleşmiştir: Birincisi, BCl_3 'ün H_2 gazı ile indirgenmesi ve ikincisi, B_2H_6 'nın parçalanması ile. Tantal tel üstüne metalik bor toplanmış, çıkan gazlar reaksiyon kulesinden alınarak kondanse edilmiş ve havaya verilmiştir.

Mierzejewska ve Niemyski'nin yapmış oldukları yayında (1966), BCl_3-H_2 gaz karışımı indüktif ısıtılan kuvars tüplerin içine yerleştirilmiş grafit tüp içine gönderilmiştir. 1000-1600°C sıcaklık aralığında 12 saat yapılan deneylerde, altlık yüzeyinde kristalin bor toplandığı belirtilmektedir. En uygun bor triklorür akış debisi 0,5 – 0,7 g/dk olarak belirlenmiştir. Ayrıca çöktürülen bor tozlarının safiyetinin, direkt olarak, kullanılan bor triklorür safiyetine bağlı olduğunun altı çizilmektedir.

Kuehl'in (1970) almış olduğu patente göre, BCl_3 ve H_2 gazlarının kontrollü karıştırılmasıyla elementer bor üretimi gerçekleştirilmiştir. BCl_3 gazı ve sıvı BCl_3 'ün birlikte bulunduğu BCl_3 gazlaştırma tankından, H_2 gazı geçirilerek, $BCl_3 - H_2$ gaz karışımı bor üretme reaktörüne (eşeksenli tüp reaktör) gönderilmiştir. Reaktöre girecek H_2 gazının BCl_3 gazına hacimce oranı 1:6 olacak şekilde sistem ayarlanmıştır. Bu oranın sağlanması için gazlaştırma tankının sıcaklığı optimum

değerde tutulurken; BCl_3 gazının basıncı, gönderilen H_2 gazının hacmi ayarlanarak kontrol altında alınmıştır. Bu reaktörün içinde, elektriksel olarak ısıtılmış metalik altlık yüzeyinde elementer bor toplanmıştır (reaksiyon sıcaklığı =700–1400°C).

Donaldson 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. H_2/BCl_3 mol oranı 30 olduğu sistemde, 1300°C'de çalışıldığında, bor triklorürün %85 verimle elementer bora dönüştüğü 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 kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yüksek saflıkta metalik bor üretimi amaçlanmıştır (Allen ve Ibrahim, 1991). B_2H_6 gazı ve H_2 gazı içinde $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$; H_2 gazı ile birlikte karıştırılarak reaksiyon fırınının alt kısmından verilmiş; yukarıdan ise 150-200 mikron tane boyutunda bor tohum partikülleri gönderilmiştir (reaksiyon sıcaklığı=500–600°C). Gönderilen tohum partikülleri bir nevi buhar tutunma yüzeyi olurken, gazın üzerlerinde çökmesini sağlamak suretiyle, gönderilenden iri metalik bor üretimine neden olurlar. Çalışmada elde edilen metalik borun %99,9995 saflıkta olduğu belirtilmektedir.

Borun hibrit nano yapılarını üretmeyi hedefleyen bir yayında, kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılmıştır (Xu ve diğ., 2006). 1 mikron kalınlığında silisyum (Si) substratlar, kuvars reaksiyon tüpünün içine yerleştirilerek, üzerine B_2H_6 ve argon gaz karışımı gönderilmiştir. (LPCVD sisteminde 820 – 890°C sıcaklıkta ve ~200mTorr basınç altında) Substrat yüzeyinde borun hibrit nano yapıları (tüp, tel ve partikül nano yapılar) sentezlenmiştir. Bu çalışma, hibrit nano bor üretmeye yönelik olup, elementer borun doğrudan elde edilmesini içermemektedir; yani bu tezin çalışma konusu ile aynı amaca yönelik değildir. Ancak tutunma yüzeyi olarak silisyum altlık kullanıldığında alınan sonuçlarla ilgili verdiği bilgiler açısından yardımcı olmaktadır.

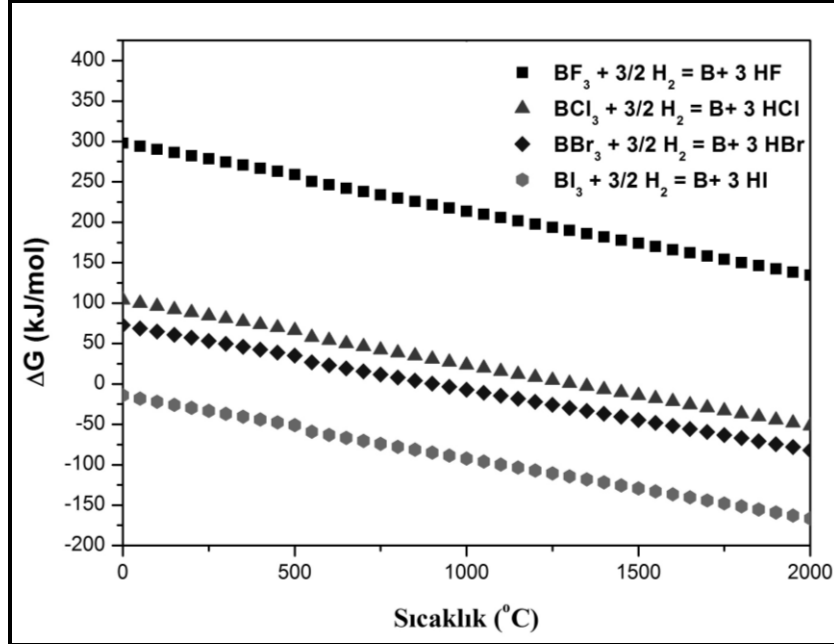
Yukarıdaki bilgiler ışığında, bu tez konusu ile doğrudan ilgili olan çalışma sayısının oldukça az olduğu görülmektedir. Literatür taramalarında, $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ gaz karışımını kullanan birçok çalışma olmasına rağmen, elementer bor kızgın filaman üstüne toplanmaya çalışılmış ancak borun toplandığı yüzeyden ayırım metotları ile ilgili tatmin edici bilgiler verilememiştir. Kızgın volfram veya herhangi bir metalik tel üzerinde biriktirilen elementer saf bor, çöktürüldüğü bu çekirdek yüzeylerinden ayrılamamakta, doplandığı yarı iletken yüzeylerinde de ancak çok ince filmler oluşturabilmektedir. Üzerinde çöktürülebileceği herhangi bir kızgın levha üzerinde ise karşılıklı difüzyon nedeniyle saflığını yitirmektedir. Borun çöktürüldüğü bu yüzeylerden ayrılamaması ya da saflığını yitirmesi sorunu, altlık malzemesi-bor tozlarının ayırım metotlarının saptanmasını zorunlu kılmaktadır. Bu açıdan, seçilen altlık malzemesi büyük önem taşımaktadır. Bu tez çalışmasında seçilen altlık malzemesi ile gerçekleştirilen deneyler, literatürde yapılmış olan çalışmaların ilk örneğini vermektedir. Ayrıca, uygulanacak olan altlık malzemesi-bor tozu ayırım metotları ayrıntılı olarak tanımlanmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Termodinamik İncelemeler ve Hammadde Seçimi

Literatür araştırmasından elde edilen veriler ışığında, gaz fazdan redüksiyon yöntemi ile elementer bor üretimine yönelik kullanılagelen hammaddeler arasından, deneysel çalışmalarda kullanılması en uygun olanların seçimi gerçekleştirilmiştir. Hammadde seçimi gerçekleştirilirken literatür verilerinden, FactSageTM ve HSC ChemistryTM Ver. 4.1 Simülasyon programlarından yararlanılmıştır. Kullanılacak hammadde gazının analizi için BrukerTM marka Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopi cihazı kullanılmıştır.

Literatür bilgilerinden de anlaşıldığı üzere, bor halojenürlerin hidrojen ile redüksiyonu, elementer bor oluşturmaktadır. Bor halojenür – hidrojen reaksiyonlarının Gibbs serbest enerji değişimleri Şekil 4.1'deki grafikte verilmiştir.



Şekil 4.1 : Bor halojenür – hidrojen reaksiyonlarının Gibbs serbest enerji değişimi

Şekil 4.1 incelendiğinde görülecektir ki, BF₃-H₂ reaksiyonu uygun değildir çünkü bu reaksiyonun ΔG değeri 2000°C'nin çok üstünde negatifi göstermektedir. BBr₃ ve BI₃ kullanımı, çalışma sıcaklığının BCl₃'e oranla daha düşük olmasını sağlayabilir.

Ancak BCl_3 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri diğer bor halojenürlerle karşılaştırıldığında, daha iyi sonuçlar vermektedir. Bor halojenürlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir (Donaldson ve diğ., 1973).

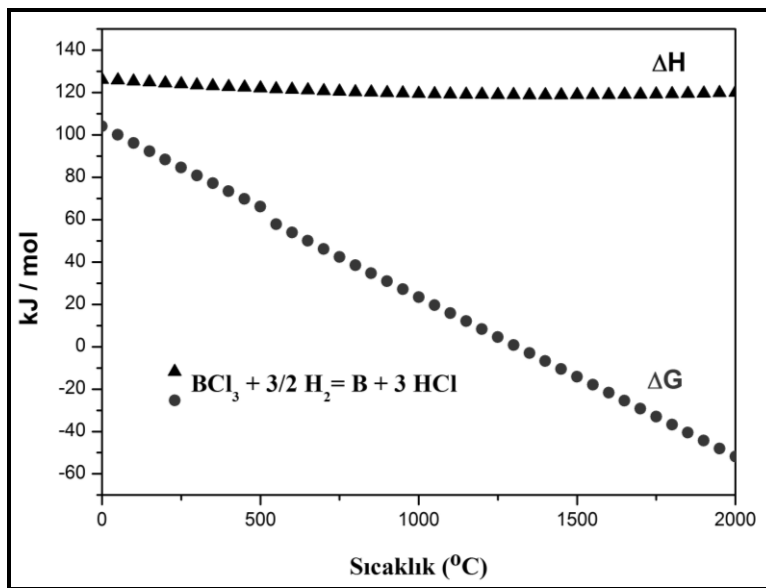
Çizelge 4.1 : Bor halojenürlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bor Halojenür	BCl_3	BBr_3	BI_3
Kaynama Noktası (°C)	12,5	91	210
% Ağırlıkça Bor	9,2	4,3	2,8
Molekül Ağırlığı (g)	117,17	250,52	391,52

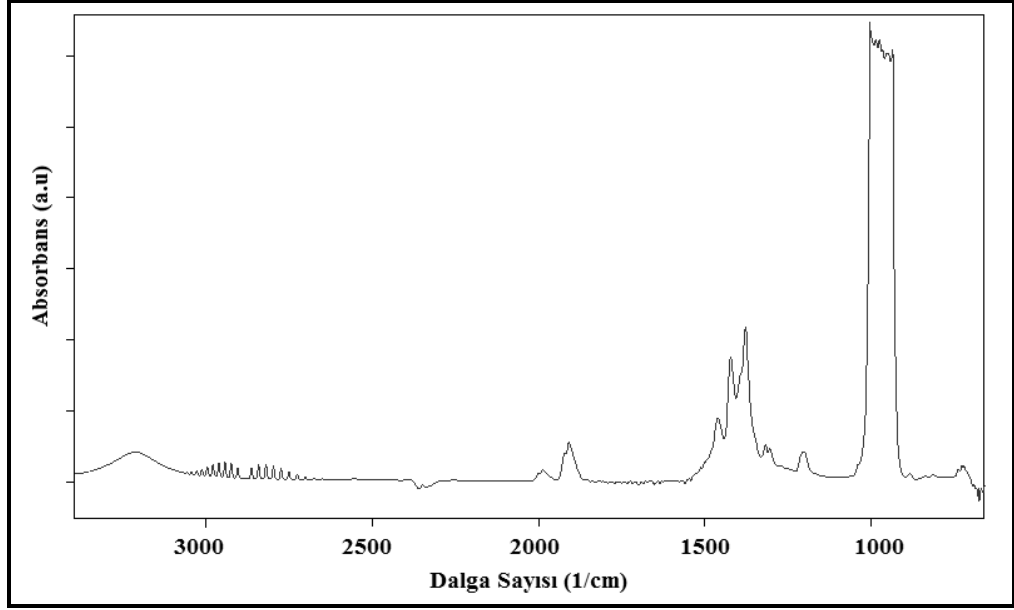
BCl_3 'ün bor içeriğinin diğerlerine oranla oldukça fazla olması bor oluşma verimini artırırken, hafif olması reaksiyon ortamında daha kolay taşınmasını sağlamaktadır. Ayrıca, kaynama noktasının düşük olması gibi diğer özellikleri büyük avantaj sağlamaktadır. $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ gaz karışımı Reaksiyon 4.1'e göre kızgın yüzey üzerinde çökerek elementer bor oluşturmaktadır.



Reaksiyon 4.1'in sıcaklığa göre entalpi ve Gibbs serbest enerji değişimini gösteren grafik Şekil 4.2'de verilmiştir (HSC simülasyon programı). Deneylerde kullanılacak olan yüksek safiyet ticari BCl_3 gazının FTIR spektrumu çekilmiş ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



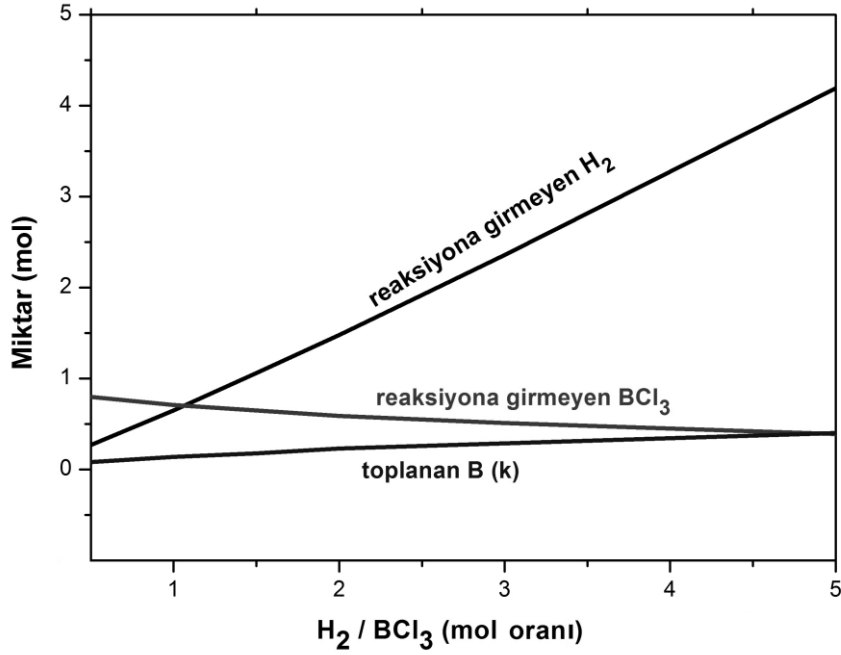
Şekil 4.2 : $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ sistemi için entalpi ve Gibbs serbest enerji değişimi



Şekil 4.3 : Ticari Bor triklorür gazının FTIR spektrumu

BCl_3 'ün H_2 ile termal dissosiasyonuna dayanan kuvars altlık üzerinde elementer bor çöktürme işleminde, çöken borun verimi ve safiyeti kullanılan bor kaynağının bor oranına ve safiyetine göre olacaktır. Yani, kullanılan BCl_3 'ün safiyeti büyük önem taşımaktadır. Deneysel çalışmalarda %99,999 safiyette BOCTM marka BCl_3 gazı kullanılmıştır. Redükleyici gaz olarak kullanılan hidrojen %99,995 safiyette ve LindeTM markadır. Deneylerde taşıyıcı gaz olarak %99,999 safiyette LindeTM marka argon gazı kullanılmıştır. H_2/Ar hacimce oranı 1/1 olarak ayarlanmıştır. H_2/BCl_3 hacimce oranları ise değişik değerlerde denenmiştir. Ayrıca, reaksiyon ortamını temizleme gazı olarak %99,998 safiyette LindeTM marka azot gazı kullanılmıştır.

Yapılan termodinamik incelemelerden, farklı hacimce BCl_3/H_2 oranlarından farklı miktarlarda HCl , BHCl_2 , B_2H_6 gibi çeşitli bileşiklerin oluştuğu bilinmektedir. Ayrıca, kullanılan hidrojen oranının artması ile birlikte reaksiyona girmeden çıkan hidrojen oranında artış gözlemlenmektedir. Ancak bunun yanında toplanan bor tozu miktarı H_2/BCl_3 oranı yükseldikçe artmaktadır. Bu durum farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen FactSageTM simülasyonlarından gözlemlenmektedir. 1250°C için gerçekleştirilen FactSageTM simülasyonlarına girilen deneysel verilerden elde edilen sonuçlara göre reaksiyona girmeyen H_2 ve BCl_3 ile toplanan bor tozu miktarlarının değişimi Şekil 4.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4 : $\text{BCl}_3 + x \text{H}_2$ ($x=0,5-5$) reaksiyonu için reaksiyona girmeyen H_2 ve BCl_3 ile toplanan bor tozu miktarı değişimleri

HSC simülasyon programına göre, Reaksiyon 4.2 ve Reaksiyon 4.3 uyarınca, 1250°C 'nin altında yan reaksiyon ürünü olarak diboran $[(\text{BH}_3)_2$ veya $\text{B}_2\text{H}_6]$ ve dikloroboran (BHCl_2) gazları ortaya çıkmaktadır.



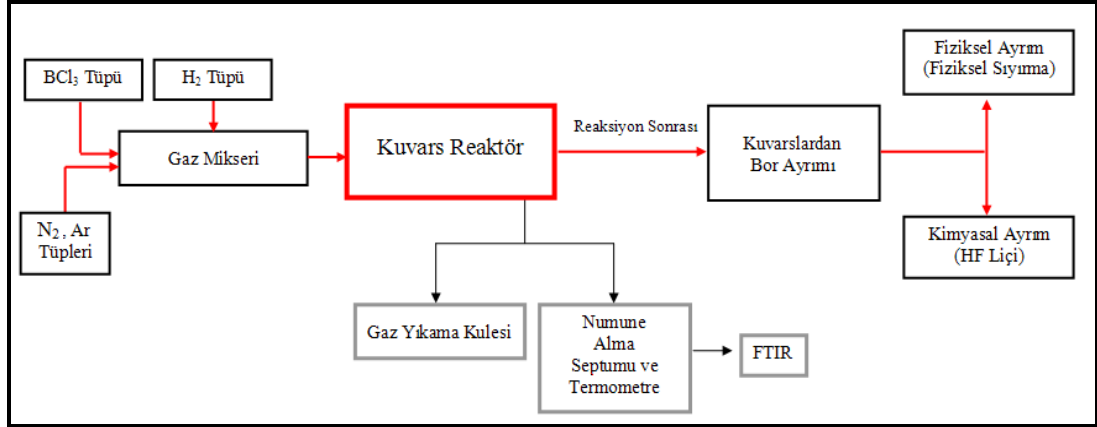
Bu yan reaksiyon ürünlerinin oluşması BCl_3 'ün elementer bora dönüşme verimini oldukça düşürmüştür. Bu nedenle, bor veriminin yükseltilmesinde en önemli parametre BCl_3/H_2 mol oranının optimize edilmesidir.

4.2 Deneysel Sistem Tasarımı

Elementer borun, kuvars reaktör içine yerleştirilip yüksek sıcaklığa ısıtılmış kuvars altlık üstüne gönderilen ve içine argon eklenmiş $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ gaz karışımlarının reaksiyonu sonucu toplanması amaçlanmıştır. Kuvars altlıkların ısıtma işlemi kızgın direnç teller tarafından sağlanmıştır. Kuvars reaktörün gaz sızdırmazlığı teflon malzemelerden imal edilmiş özel kapaklarla sağlanmıştır. Kuvarslardan bor ayırımının fiziksel ya da kimyasal yollardan gerçekleştirilmesi öngörülmüştür.

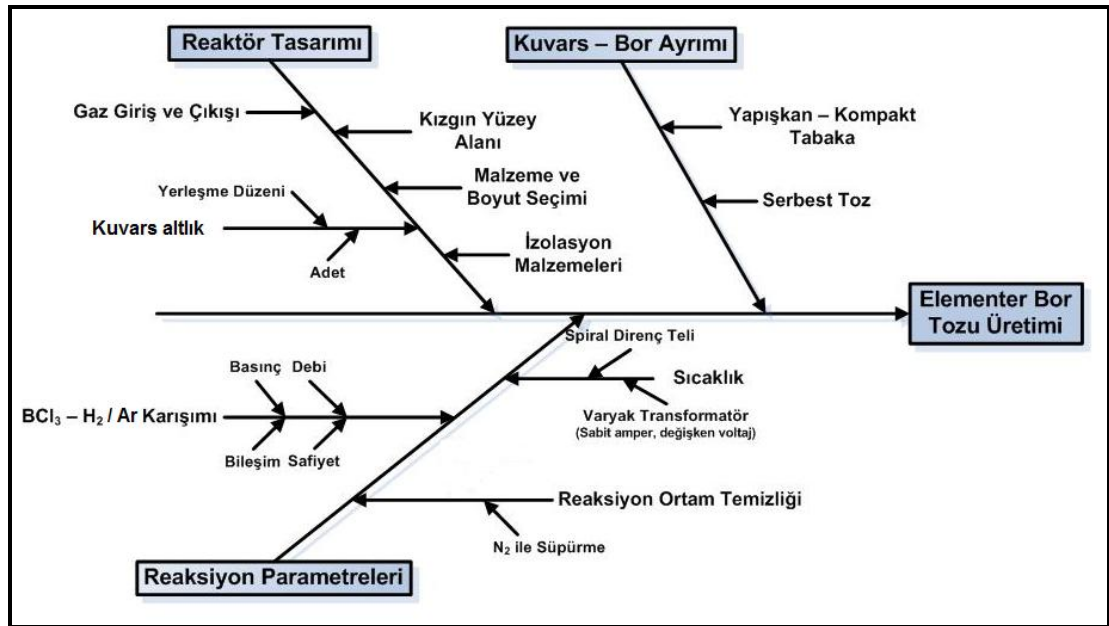
Kuvars reaktörün çıkışında bulunan numune alma septumu vasıtasıyla alınan gaz numuneleri, FTIR cihazında analiz edilmektedir. Ayrıca, kuvars reaktörden çıkan atık gazlar, gaz yıkama kulesine bağlanarak atmosfere verilmektedir.

Deneysel çalışmalarda uygulanan proses akış şeması Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5 : Elementer bor üretimi proses akış şeması

Elementer bor tozunun gaz fazdan termal dissosiasyon yoluyla üretimi için deneysel sistem tasarımında önemli olan parametreler: kuvars reaktörün tasarımı, çeşitli reaksiyon parametreleri ve kuvars-bor ayırım metotları olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda incelenecek parametreleri ayrıntılı şekilde gösteren sebep – sonuç diyagramı Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6 : Elementer bor üretimi sebep – sonuç diyagramı

4.2.1 Deneylerde Kullanılan Teçhizat ve Cihazlar

Deneysel sistem tasarımı yapıldıktan sonra, deneyler için kullanılması en uygun cihaz ve malzemeler seçilmiş ve deney sistemi oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammadde gazı olan bor triklorürün toksik gaz olması (EU sınıflandırması: T+) ve hidrojen gazının da patlayıcı ve yüksek uçuculuğu nedeniyle, deneyler yüksek güvenlik önlemleri alınarak gerçekleştirilmiştir.

Deneyler sırasında solunum sistemini ve vücudu korumak için yanmaz elbise, gaz geçirimsiz elbise ve harici solunum ekipmanları kullanılmaktadır. Filtrelerden çıkan temiz havanın aktarıldığı solunum ekipmanları ile çalışılmaktadır. Harici soluma havası temin cihazları (Jüpiter sistemi) Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Deney ortamında emiş fanlı baca sistemi bulunmaktadır. Reaksiyon ortamından çıkan atık gazların, doğaya zarar vermeyecek şekilde atmosfere atılması için; gazlar, NaOH çözeltisi kullanılan atık gaz yıkama kulesine verilerek havaya salınmaktadır. Atık gaz yıkama kulesi Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 : Harici soluma havası temin cihazları

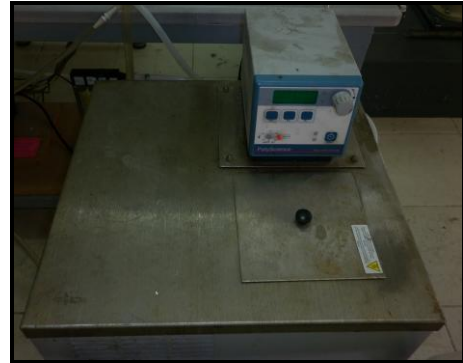


Şekil 4.8 : Gaz yıkama kulesi

Kuvars altlıkların sıcaklığı spiral şeklinde sarılmış 1,5 mm'lik Rescal 135 direnç teller yardımıyla sağlanmıştır. Bu teller sabit amper değişken voltaj varyak transformatör ile ısıtılmaktadır. Varyak transformatör (Giriş: 220V, Çıkış: 250V, 20A) Şekil 4.9'da verilmiştir. Varyak transformatör ile çıkılabilecek sıcaklıklar 1500°C'yi bulmaktadır. 2. Deney düzeneğinde kurulan soğutma sisteminde 9006 model Polyscience™ marka -30°C'lik kriyostat kullanılmıştır. Kullanılan kriyostatın fotoğrafı Şekil 4.10'da verilmiştir. Deney ortamının sıcaklığını ölçmek için termo kuple kullanılmıştır. Termokuplede ölçülen değerlerin takibi Dewar kabına bağlı dijital multimetre ile sağlanmıştır.

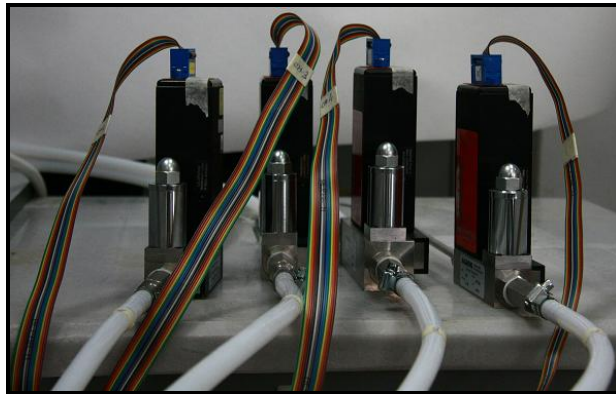


Şekil 4.9 : Varyak transformatör



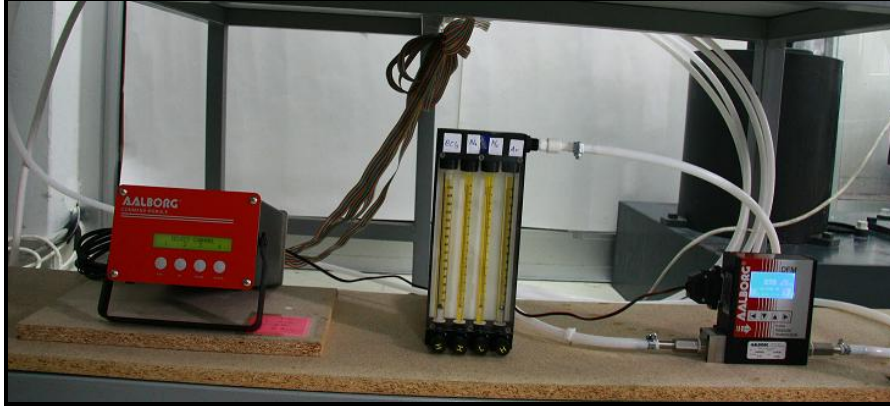
Şekil 4.10 : -30°C'lik kriyostat

Deneylerde kullanılan gazlar (BCl_3 , H_2 , N_2 , Ar), her bir gaz için ayrı ayrı kalibre edilmiş kütleli akış kontrol cihazlarından (MFC) geçerek gaz mikseri ünitesine gitmektedirler. BCl_3 , H_2 , N_2 ve Ar gazları için kütleli akış kontrol cihazları Şekil 4.11'de gösterilmiştir. BCl_3 , N_2 ve Ar gazları teflon hortumlar yardımıyla taşınırken, H_2 akış kontrol cihazının giriş tarafı için paslanmaz çelik boru kullanılmıştır.



Şekil 4.11 : Kütleli akış kontrol cihazları

Reaksiyon gazlarının istenilen oranlarda karışmasını ve istenen debiyle gönderilmesini sağlamak için Aalborg DFM36 gaz mikseri ünitesi kullanılmıştır. Dijital ayar ünitesi sayesinde, gazlar salınım yapmayan kesin debi değerleri ile reaksiyon ortamına gönderilebilmektedir. Gaz mikseri ünitesi Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 : Gaz mikseri ünitesi

Deneylerin sonunda elde edilen tozların liç işlemleri için asit olarak %38-40’lık Merck™ HF kullanılmıştır. Liç işlemleri Bandelin Sonorex™ marka RK 100 model ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. 35 kHz’lik frekans yaratabilen bu cihaz ile liç işlemleri kolaylıkla yapılabilmektedir. Her liç işleminde tozlar yıkandıktan sonra, süzme işlemi, Filtrak 389 süzgeç kağıtları kullanılarak yapılmıştır. Çökeltinin içindeki sıvının uçurulması için Nuve™ marka FN500 model etüv kullanılmıştır. Sıcaklık aralığı 25-200°C arasında değişebilen bu cihaz, belirli bir sıcaklığa sabitlenerek çalışmakta ve kurutma işlemleri kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir.

4.2.2 Analizlerde Kullanılan Cihazlar

Deneysel sistem tasarımı da belirtildiği üzere, kuvars reaktörün çıkışına bağlanmış septumluktan alınan gaz numuneleri Bruker™ Alpha-T FTIR cihazı ile analiz edilmektedir. FTIR cihazı ve 15 ml’lik NaCl pencereleli gaz hücresinin fotoğrafları Şekil 4.13’de verilmiştir. Deneyler sırasında, reaktör içinde reaksiyona girmemiş fazların yanında (BCl_3 , H_2 v.b.), ana reaksiyon ürünleri (HCl v.b.) ve yan reaksiyon ürünü olarak oluşması muhtemel bileşiklerin (B_2H_6 , BHCl_2 , B_2O_2 , SiO , v.b.) analiz edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, deneyler esnasında oluşan gazların belirlenmesi için, belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamından Hamilton iğneler vasıtasıyla gaz numuneler alınmaktadır.

Üretilen tozların faz analizi için BrukerTM marka D8 Advance model X-Işınları difraktometre cihazı ($\text{Cu K}\alpha = 1.54060 \text{ \AA}$) kullanılmış olup Şekil 4.14’de fotoğrafı verilmiştir (XRD). Numunelerin analizi, $2\theta=10^\circ-80^\circ$ ölçüm aralığında, $0,02^\circ\text{C/s}$ tarama adımında ve 2°C/dk hızla yapılmıştır. Numunenin amorf ya da kristal yapıda olduğunun kanıtlanması yine bu analiz ölçümlerinin sonucunda açığa çıkartılmıştır.



Şekil 4.13 : FTIR cihazı ve gaz hücresi



Şekil 4.14 : X Işınları difraktometresi

Tozların partikül boyutu ve dağılımının belirlenmesi MalvernTM marka Mastersizer 2000 lazer saçılımlı boyut analizi cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.15). Bu cihaz yardımıyla $0,02 \mu\text{m}$ ’dan $2000 \mu\text{m}$ ’a kadar tüm tozların tane boyutları hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Tozların mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi için HitachiTM TM 1000 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bu cihazda belli bir bölgedeki EDS analizleri alınarak tozun içeriği hakkında da bilgi sahibi olunabilmektedir. Tanelerin boyutu, şekli ve tane sınırları belirlenebilmektedir. Ayrıca, tanelerin şekli hakkında bilgi sahibi olunabilmesi için NikonTM Eclipse L150 optik mikroskop’tan yararlanılmıştır. Liç sonrası elde edilen çözeltinin empürite analizi için kantitatif kontrollü Perkin ElmerTM marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır (Şekil 4.16). Tozların polimorfik dönüşümünü karakterize etmek için mikro Raman spektrometresi (Horiba Jobin Yuon LabRam HR800UV) kullanılmıştır. Ayrıca, tozların termal analizi için TATM Instruments marka DSC-TGA diferansiyel taramalı kalorimetre cihazından yararlanılmıştır. Bu analizler sayesinde tozların ısı artışı karşısında göstermiş oldukları enerji değişimlerini grafiksel olarak belirlemek mümkün olabilmektedir.



Şekil 4.15 : Partikül boyutu ölçüm cihazı



Şekil 4.16 : Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

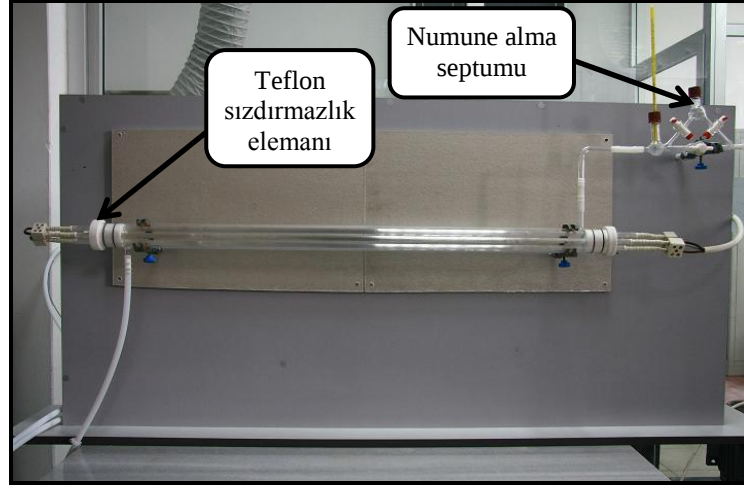
4.3 Deney Düzenekleri

Deneyisel sistem tasarımı ve kullanılacak cihaz ve malzemeler belirlendikten sonra, deney düzeneğinin kurulması aşamasına geçilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılması planlanan altlık malzemesiyle üretim denemesi literatürde bahsedilmeyen bir yöntem olduğundan, makale ve yayın bilgileri çalışmalara oldukça az yardımcı olmaktadır. Deney sistemi, tamamen özgün ve orijinal bir tasarım olduğundan, tasarım çalışmaları deneme-yanılma süreçlerini içeren zorlu bir uygulamayı gerektirmektedir.

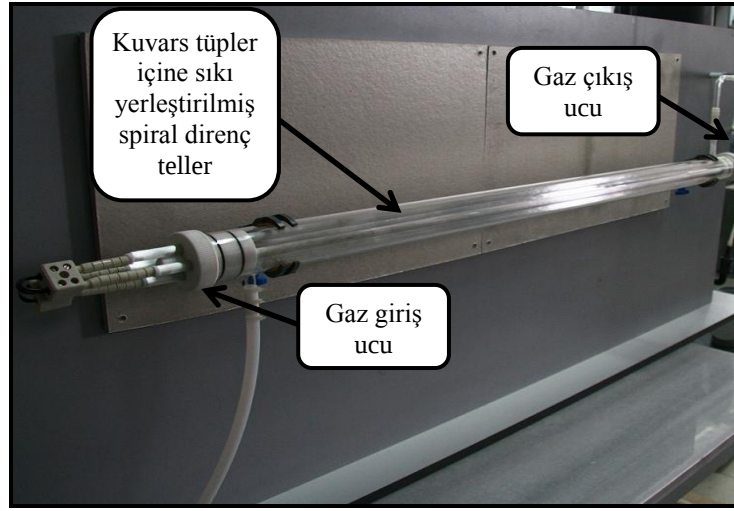
1. Deney düzeneğinde, 5 cm çaplı ve 1 m uzunluğunda yatay kuvars reaktör kullanılmıştır. Bu kuvars reaktörün içine yerleştirilmek üzere 4 adet sütlü kuvars (milky quartz) tüpler hazırlanmıştır. Bu hazırlama işlemi, direnç tellerinin spiral haline getirilip sütlü kuvarsların içlerine yerleştirilmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir. Tellerin dış uçlarına elektrik yalıtımını sağlamak amacıyla alümina yalıtım boncukları geçirilmiştir. Kuvars tüplerin içine yerleştirilen spiral direnç teller, reaktörün uçlarında birleştirilerek varyak transformatör ile güç kaynağına bağlanmıştır.

Gaz karışımının reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereken kızgın yüzey, kuvars tüpler üstünde sağlanmıştır. Kuvars reaktör içine yerleştirilen 4 adet sütlü kuvarsların birbirine bakan yüzeylerinde daha fazla sıcaklık oluşması beklenmiştir. Kuvars tüplerin dairesel yerleşmesi sayesinde geniş bir kızgın yüzey alanı elde edilebilmiştir.

Şekil 4.17(a) ve Şekil 4.17(b)'de 1. Deney düzeneğinden görüntüler verilmiştir. Görüntüler üzerinde tasarımın önemli elemanları ve bölümleri belirtilmiştir.



(a)



(b)

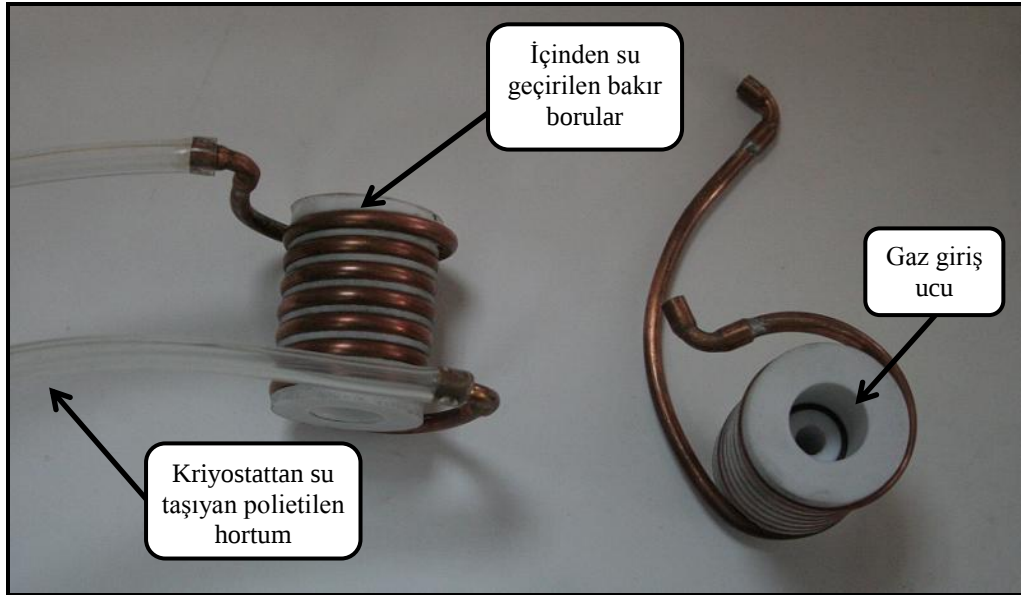
Şekil 4.17 : 1. Deney düzeneğinden görüntüler
(a) önden görünüş, (b) yandan görünüş

İlk deney çalışmasında, öncelikle reaksiyon ortamı 1 saat boyunca 1000 ml/dk akış hızıyla N_2 ile süpürülmüştür. Ardından teller ısıtılmaya başlanmış ve kızgın kuvars yüzeyleri elde edilmiştir. Ardından N_2 gazı kesilerek 300 ml/dk akış hızıyla Ar gazı açılmış ve ardından 300 ml/dk akış hızıyla H_2 gazı gönderilmiştir. Ancak bu deney düzeneğinde hesaba katılmayan büyük bir problem oluşmuştur. Hidrojen gazı gönderildikten sonra, sızdırmazlığı sağlayan teflon kapaklar genleşerek, kuvars reaktörün iki ucunun kırılmasına neden olmuşlardır. Bunun nedeninin, yüksek sıcaklıkta teflon malzeme-hidrojen arasında olması muhtemel bir reaksiyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Böylesi bir reaksiyon, ulaşılabilir literatür bilgilerinde mevcut değildir. Ayrıca, teflon malzemelerin sızdırmaz kapak olarak

kullanıldığı diğer yüksek sıcaklık proseslerinde bir sorun yaşamadan sıcaklık 1100°C'ye kadar çıkabilmiştir.

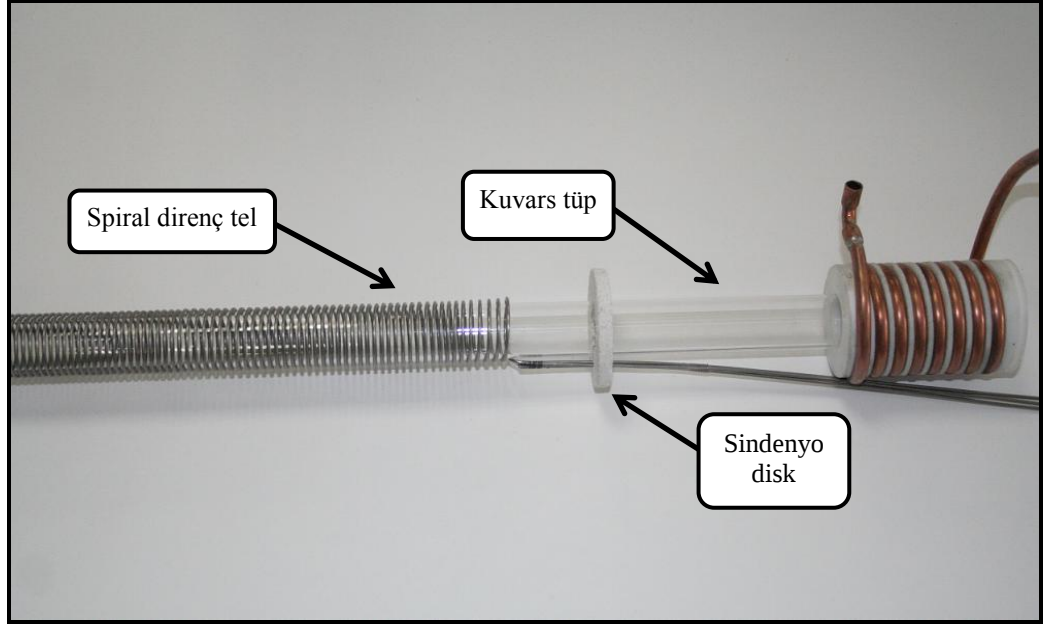
Deney sisteminde oluşan bu problem sonunda, yeni bir tasarım gerçekleştirilmiş ve teflon malzemelerin soğutulması ile sorunun giderilebileceği öngörülmüştür.

2. Deney düzeneğinde teflon kapakların soğutma işleminin bakır borulardan geçirilen soğuk su ile sağlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla, özel bir tasarımla yeni imal ettirilen kapaklar bakır boru ile sarılmıştır. İçinden kriyostat ile soğutulan suyun geçirilmesi suretiyle soğutmanın sağlandığı teflon kapakların görüntüsü Şekil 4.18'de verilmiştir. Deneyler sırasında, kriyostat 3°C'ye sabitlenerek soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir.



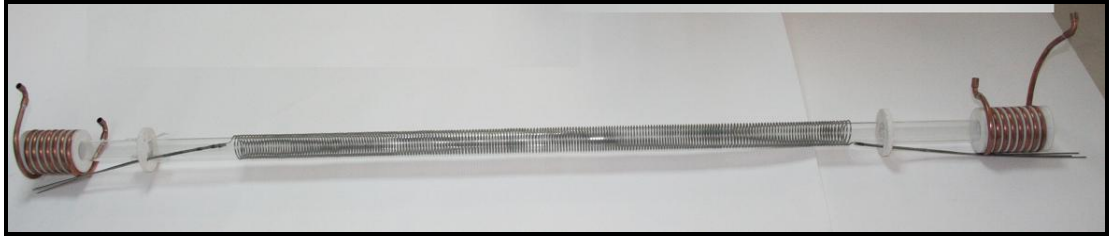
Şekil 4.18 : Bakır boru ile su soğutmalı teflon kapaklar

Bakır boru ile su soğutmalı teflon kapaklar, kuvars tüpe dıştan geçecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu deney sisteminde, BCl_3 'ün termal dissosiasyonunun dıştan kızgın telle ısıtılan kuvars tüp içerisinde gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Yani, borun çöktürüleceği yüzey olarak kuvars tüpün iç kısmı kullanılmıştır. Ayrıca, kızgın tellerin karşısına ısı yalıtımını ve sıcaklığın yansımını sağlaması için sindenyo plakalardan imal edilmiş sindenyo diskler yerleştirilmiştir. Şekil 4.19'da 2. Deney düzeneğinden bir görünüm verilmiştir.



Şekil 4.19 : 2. Deney düzeneğinden bir görünüm

Kapakların kuvars tüpün iki tarafına da yerleştirilmesiyle kuvars reaksiyon tüpü Şekil 4.20'deki halini almıştır. Spiral direnç tellerin üstü kuvars tüp ile kapatılmış ve bu sistemin üstüne de alüminyum boru (bakır boru ile su soğutmalı) yerleştirilmiştir.

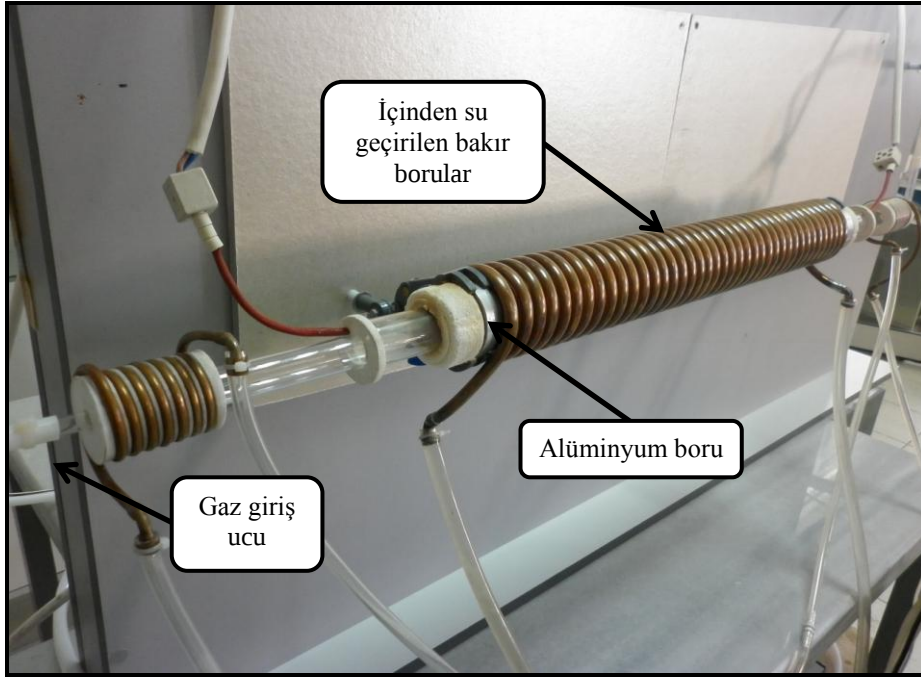


Şekil 4.20 : Direnç tel ile sarılmış kuvars reaksiyon tüpü

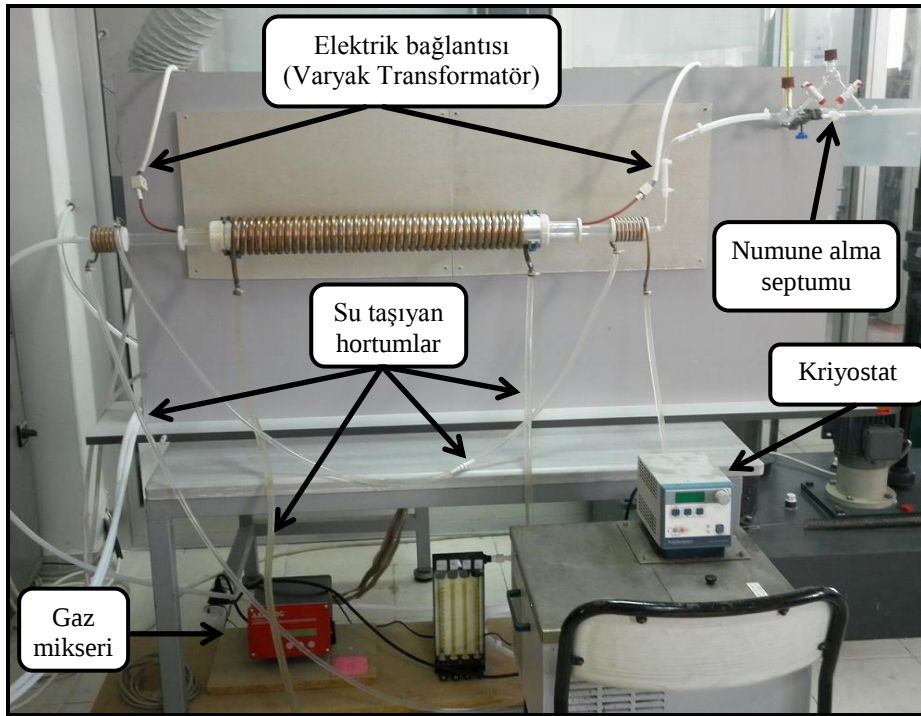
Alüminyum boru ile tellerin verdiği ısının yansıtılması ve içteki kuvars tüp yüzeyinde yoğun bir sıcaklığın yaratılması amaçlanmıştır. Ayrıca, alüminyum boru sayesinde kuvars tüpün spiral tel ile sarılı olan reaksiyon yüzeyi boyunca sabit bir sıcaklık bölgesi yaratılmıştır. Böylece BCl_3 'ün kızgın kuvars yüzeyinde termal ayrışması homojen olarak gerçekleştirilebilmektedir.

Şekil 4.21(a) ve (b)'de 2. Deney düzeneğinin genel görünümüleri verilmiştir. Gaz giriş ucu cam borusu teflon hortumlar ile gaz mikserine bağlanmıştır. Gaz mikserinden, gazlar belli oranlarda karıştırılarak kuvars tüpün içine gönderilmektedir. Gaz mikserine gazlar, her bir gaz için ayrı kalibre edilmiş kütleli akış kontrol

cihazlarından geçerek gelmektedirler. Gaz çıkış ucu ise 1. Deney düzeneğindeki gibi numune alma septumuna bağlanmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.21 : 2. Deney düzeneğinin genel görünümü

Deney sırasında septumluktan 10 dakika aralıklarla 2,5 ml'lik iğneler vasıtasıyla gaz numune alınarak 15 ml'lik gaz hücresine doldurulmakta ve FTIR cihazının gaz hücresi bölümüne yerleştirilerek analizi gerçekleştirilmektedir. Gaz hücresine kullanılmadan önce vakumlama-N₂ gazı verme ile temizleme-vakumlama işlemleri sırasıyla uygulanmaktadır. Numune alma septumundan çıkan atık gazlar, gaz yıkama kulesine gönderilmektedir. Spiral direnç tellerin ısıtılması 1. Deney düzeneğinde olduğu gibi varyak transformatör yardımıyla sağlanmaktadır.

Deneysel çalışmalarda, BCl₃/H₂ gaz karışım oranları ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri incelenmiştir. Varyak transformatör ile 115-155 V gerilim aralığında ve 8,2-10,93 A akım aralığında çalışılmıştır. Deneyler kuvars altlık yüzeyinde reaksiyon sıcaklığının 900-1100°C olduğu aralıklarda gerçekleştirilmiştir. İstenen gaz karışım oranları ve debileri gaz mikseri ünitesi ile sağlanmıştır. H₂/Ar gazlarının hacimce karışım oranı 1/1 olarak ayarlanmıştır. BCl₃/H₂ gaz karışım oranları olarak 1/2 ve 1/4 kullanılmıştır. BCl₃/H₂ gaz karışım oranı 1/2 kullanıldığı durumda, BCl₃, H₂ ve Ar gaz debileri sırasıyla 110 ml/dk, 200 ml/dk ve 200 ml/dk olarak; BCl₃/H₂ gaz oranı 1/4 kullanıldığı durumda BCl₃, H₂ ve Ar gaz debileri sırasıyla 110 ml/dk, 400 ml/dk ve 400 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Her deneyde reaksiyon ortamı 3000 ml/dk N₂ ile 1,5 saat temizlenmiştir ve deneyler 50-70 dk aralığında sürelerle gerçekleştirilmiştir.

Deneylerin sonunda elde edilen tozlar, 4 M'lık HF'de 1:10 katı sıvı oranı ile ultrasonik banyoda 15 dakika liç işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama ve süzme işlemlerinden sonra, 120°C'lik etüvde 12 saat kurutulmuştur. Elde edilen tozların tümüne ayrıntılı karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

1. Deney düzeneği kurulduktan sonra gerçekleştirilen ilk deneyde yaşanan sorun, yeni bir tasarımı zorunlu kılmıştır. Gaz fazdan elementer bor üretimi için kurulmaya çalışılan bu deney sistemi tamamen özgün bir tasarım olduğundan, çalışmalar deneme-yanılma süreçlerini içeren zorlu bir uygulamayı gerektirmektedir. Hidrojen gazı gönderildikten sonra, sızdırmazlığı sağlayan teflon kapakların genişerek kırılması, teflon malzeme-hidrojen arasında olması muhtemel bir reaksiyondan kaynaklanmaktadır. Ulaşılabilir literatürde bu konuyla ilgili bilgiye rastlanmamıştır. Nitekim yapılan daha önceki çalışmalarda 1100°C sıcaklıklarda sızdırmaz kapak olarak teflon malzeme kullanılmıştır ve her hangi bir sorun yaşanmamıştır. Teflon malzeme seçiminin en büyük nedeni, BCl_3 gazı ile çalışmaya uygunluğudur. Konu ile ilgili literatürde, deney sistemleri hakkında çok sınırlı bilgi olduğundan; ilk deney, gazların ve deney düzeneğinin proses sırasındaki davranışları hakkında bilgi sahibi olunması açısından yarar sağlamıştır. Tasarlanan 2. Deney düzeneğinde teflon malzemelerin soğutulması ile bu sorun giderilmiştir.

2. Deney düzeneğinde yapılan tüm deneyler sonunda termal dissosiasyon yöntemi ile gaz fazdan, kızgın kuvars altlık yüzeyinde elementer borun sentezlenebilir olduğu kanıtlanmıştır. Bu tez çalışması, literatürde borun çöktürüldüğü yüzey olarak kuvars altlığın kullanıldığı çalışmaların ilki olup altlık-toz ayrımı sorununa çözüm getirmektedir.

Şekil 5.1’de kuvars yüzeyinde toplanan bor, deney sisteminin henüz içinde iken gösterilmiştir. Şekil 5.1.(a)’da kuvars tüpün iç yüzeyinde toplanmış olan borun dıştan görüntüsü verilmiştir. Kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanları, kuvars tüp içerisinden boru formunda (Şekil 5.1(b)) dışarıya sıyrılarak alınabilmektedir. Bu taban katmanı üzerindeki elementer bor, kısmen granüler kısmen de gevrek pulsu yapıda toz halinde oluşmaktadır.



(a)

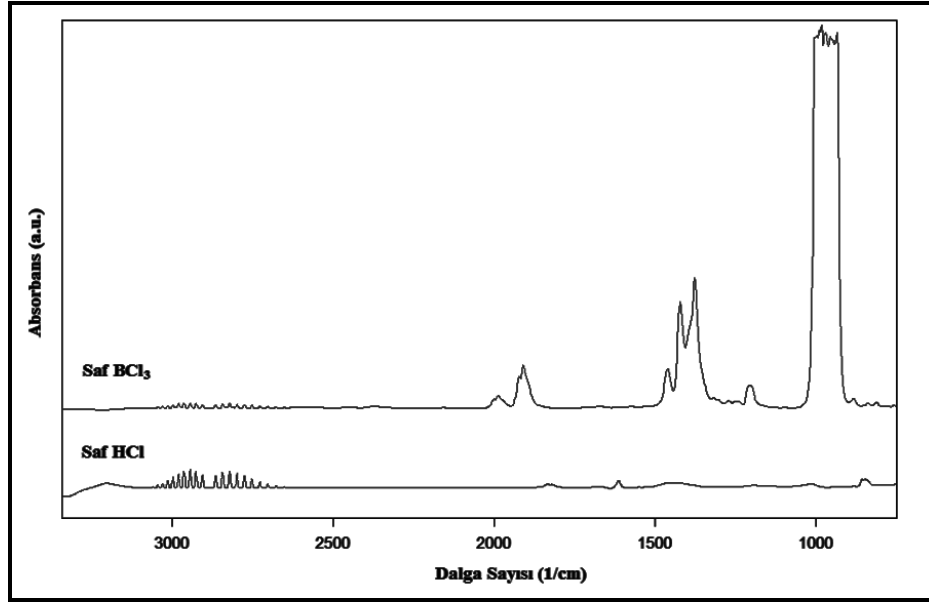


(b)

Şekil 5.1 : 1100°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ mol oranı ile gerçekleştirilen deneyin sonunda kuvars yüzeyinde toplanan bor (a) kuvars tüpün gaz girişine yakın kısmı, (b) kuvars tüpün iç kısmı

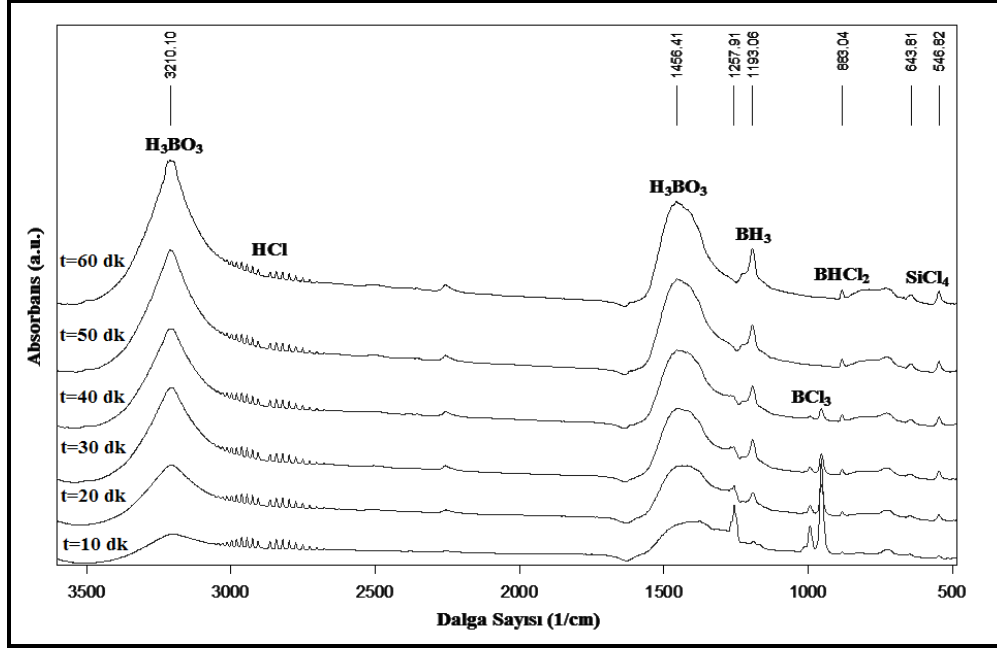
Literatür araştırmalarında da belirtildiği gibi, gaz fazdan redüksiyon ile elementer bor üretimindeki en büyük sorun, altlık-toz arasında oluşan reaksiyon ve etkileşimlerden kaynaklı ayırım sorunudur. Tarafımızdan yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen bilgiler, kuvars altlık üzerine borun çöktürülmesinde, bu dezavantajın ortadan kalktığını ve ilk oluşan bor katmanının kabuk şeklinde altlık yüzeyinden sıyrılabilirdiğini göstermektedir. Bu da, hiçbir ek uygulamaya gerek kalmadan, elementer bor tozlarının kuvars yüzeyinden kolayca elde edilebildiğini göstermektedir.

Deneysel çalışmalarda, numune alma septumundan alınan gazlar gaz hücresine konarak, FTIR cihazında analiz edilmişlerdir. FTIR spektrumlarındaki piklerin belirlenmesinde ticari gazların orijinal piklerinden ve literatür bilgilerinden yararlanılmıştır (Url-6; Fırat, 2004). Şekil 5.2 temel reaktan ve temel reaksiyon ürünleri olan saf BCl_3 ve saf HCl gazlarının FTIR piklerini göstermektedir. Deneyler sırasında oluşan egzost gazların karakterizasyonunda bu piklerden yararlanılmıştır.



Şekil 5.2 : Ticari BCl_3 ve HCl gazlarına ait FTIR spektrumları

Şekil 5.3’de 900°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ mol oranı kullanılarak 60 dk süresince yapılan deneyde açığa çıkan gazların temel bileşenleri verilmiştir. Deneyin ilk 10 dakikasında ($t=10$ dk) henüz reaksiyona girmemiş BCl_3 gazı görülmektedir. Bu pikin varlığı kuvars yüzeyinde heterojen bor çekirdeklenmesinin bir tür kinetik engelle karşılaştığını düşündürmektedir. Ancak bu pikler ilerleyen dakikalarda küçülmekte ve 60 dk sonunda tümüyle kaybolmaktadır ($t=60$ dk). Bu olaya paralel bir başka gelişme ise H_3BO_3 piklerinin giderek büyümesidir. Buna getirebildiğimiz yorum ise reaksiyon ortamında nem oranının artması yönündedir. Reaksiyon tüpünün çıkış ucunda ve gaz arıtma sistemine giden teflon hatlarda beyaz borik asit çökeltilerinin görülmesi bu yorumu haklı kılmaktadır. Normalde oda sıcaklığındaki analiz koşullarında borik asidin buharlaşmış olma şansı yoktur. Ancak gaz numunesinin enjektöre alınması ve FTIR gaz hücresine enjekte edilmesi sırasında, gazlarla taşınmış çok ince borik asit partiküllerinin gaz gibi davrandığı ve pik verdiği düşünülmektedir.



Şekil 5.3 : 900°C’de $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ mol oranı ile gerçekleştirilen deney sırasında oluşan ürünlere ait FTIR pikleri

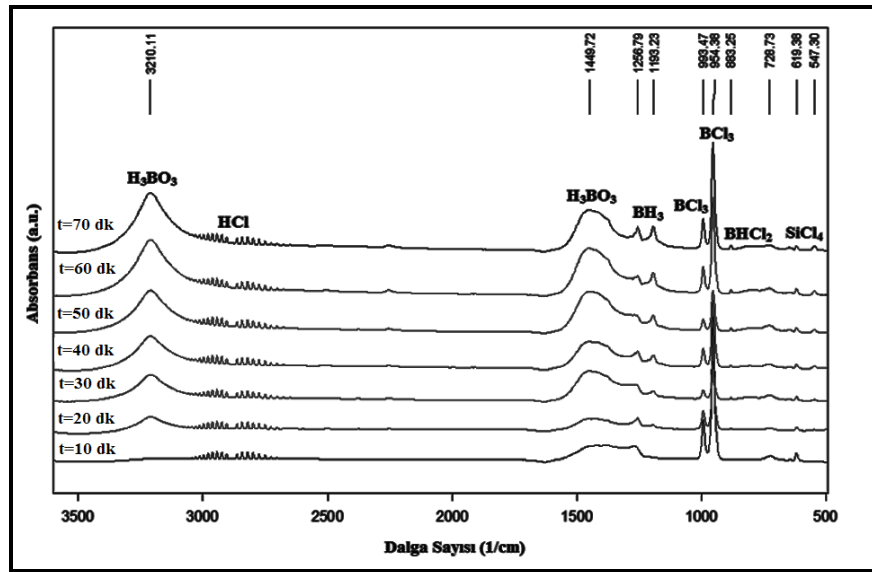
Gaz bileşenleri arasında yer alan HCl gazına ait pikler, BCl_3 ’ün elementer bor’a redüklendiğini gösteren en kuvvetli kanıttır (Bkz. Reaksiyon 4.1). SiCl_4 bileşeninin oda sıcaklığındaki FTIR gaz hücresinde saptanmış olması oldukça ilginçtir. Bu bileşik, -68°C ile $+57^\circ\text{C}$ arasında sıvıdır. SiCl_4 ’ün oda sıcaklığında gaz olarak bulunabilmesi ancak diğer gazlar tarafından süpürülerek gaz fazına geçmesiyle mümkündür. Kuvars yüzeyinden parçaların elementer bor tarafından, redüklenmiş olması muhtemeldir. Elementer bor ve silisyum dioksit (kuvars) yüksek sıcaklıklarda 5.1 numaralı reaksiyonu vermektedir. Bu da SiCl_4 ’ün, redüklenmiş olan kuvarsa ait silisyumun HCl gazı ile reaksiyona girmesi sonucu oluştuğunu düşündürmektedir. Nitekim, Reaksiyon 5.2’nin serbest enerji değişimi $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında negatifi göstermektedir.



Reaksiyon 4.2 ve Reaksiyon 4.3 uyarınca, yan reaksiyon ürünü olarak 1250°C ’nin altında ortaya çıkan diboran $[(\text{BH}_3)_2 \text{ veya } \text{B}_2\text{H}_6]$ ve dikloroboran (BHCl_2) gazları da FTIR spektrumunda görülmektedir. Bu ürünlerin oluşumunun BCl_3 ’ün bora dönüşme verimini oldukça fazla etkilediği literatür araştırmalarında belirtilmişti. Ancak, Şekil 5.3’den de görüldüğü üzere bu yan ürünlerin pikleri oldukça düşüktür. Bu sistemde

bunlardan daha fazla verimin düşmesine neden olan etken nemden kaynaklı H_3BO_3 oluşumudur.

Şekil 5.4’de $1100^\circ C$ sıcaklıkta $BCl_3/H_2=1/2$ mol oranı kullanılarak 70 dk süresince yapılan deneyde açığa çıkan gazların temel bileşenleri verilmiştir. Şekil 5.3’deki piklerle karşılaştırıldığında, nem oranının (dolayısıyla borik asit oluşum oranının) daha düşük olması karşılığında, serbest (kullanılmamış) BCl_3 gazı ilerleyen reaksiyon süresi içinde tümüyle kaybolmamaktadır. Bu, kullanılan H_2 ’nin BCl_3 ’ün tamamını redüklemeye yetmediğini göstermektedir. H_2 gazının azlığı, reaksiyona girmeden çıkan BCl_3 ’ün oluşmasına neden olmaktadır.

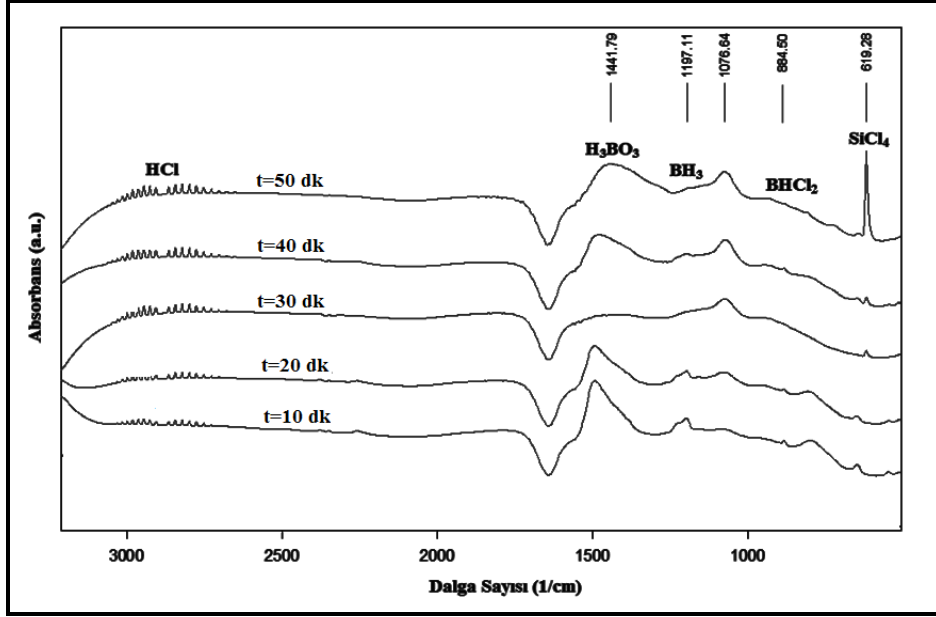


Şekil 5.4 : $1100^\circ C$ ’de $BCl_3/H_2=1/2$ mol oranı ile gerçekleştirilen deney sırasında oluşan ürünlere ait FTIR pikleri

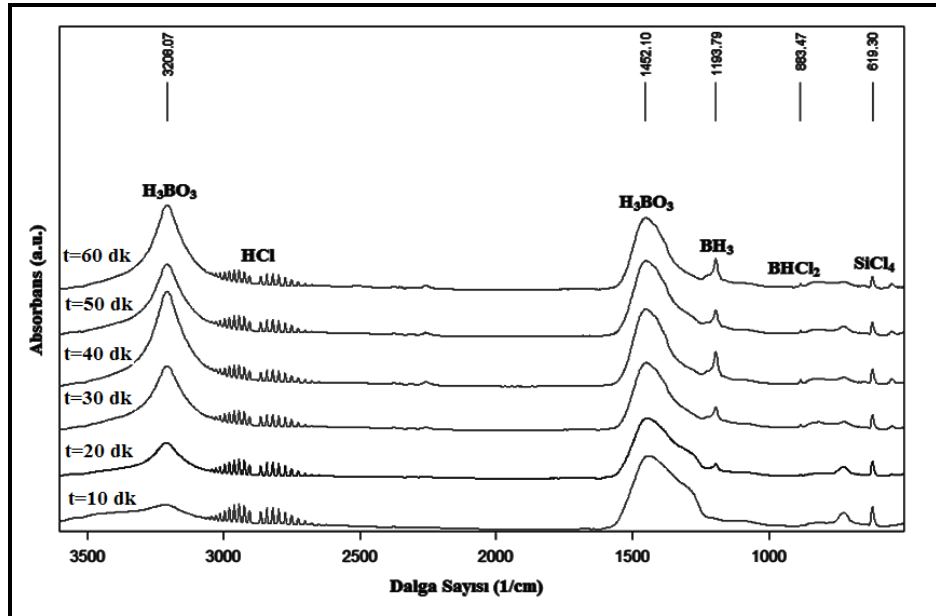
Şekil 5.5’de $1100^\circ C$ sıcaklıkta $BCl_3/H_2=1/4$ mol oranı kullanılarak 50 dk süresince yapılan deneyde açığa çıkan gazların temel bileşenleri verilmiştir. FTIR piklerinde serbest BCl_3 ’ün görülmemesi $BCl_3/H_2=1/2$ oranının $1/4$ ’e düşürülmesiyle elementer bor oluşumunun daha yüksek verimle gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. $SiCl_4$ pikinin deney sonunda ani yükselmesine ilişkin açıklama bulunamamıştır.

Şekil 5.6’da $1000^\circ C$ sıcaklıkta $BCl_3/H_2=1/4$ mol oranı kullanılarak 60 dk süresince yapılan deneyde açığa çıkan gazların temel bileşenleri verilmiştir. Bu piklerde de kullanılmamış serbest BCl_3 görülmemektedir.

H_3BO_3 ve $SiCl_4$ pikleri, şiddetlerinde fark olsa bile, tüm deneylerde ortak olarak ortaya çıkan ürünlerdir. Bunun açıklaması için Şekil 5.3 üzerine yapılan yorum tüm deney koşullarında geçerlidir.



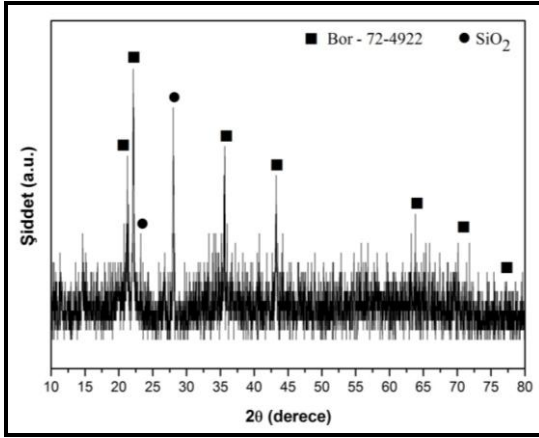
Şekil 5.5 : 1100°C’de $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ mol oranı ile gerçekleştirilen deney sırasında oluşan ürünlere ait FTIR pikleri



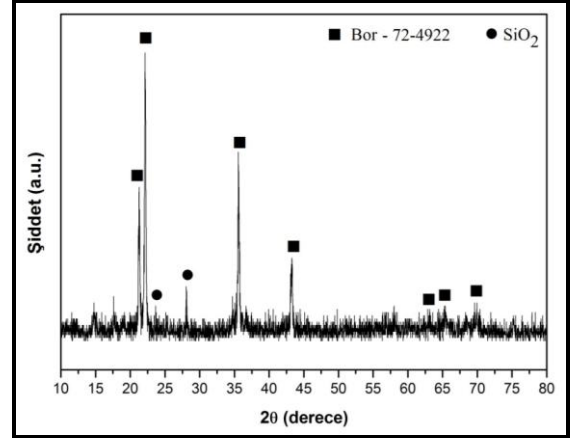
Şekil 5.6 : 1000°C’de $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ mol oranı ile gerçekleştirilen deney sırasında oluşan ürünlere ait FTIR pikleri

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde, kuvars tüpün iç yüzeyinde mat veya parlak bor katmanları oluşmaktadır. Bu bor katmanları boylu boyunca kuvars tüpün iç yüzeyini kaplamakta olup tüp şeklinde dışarıya alınabilmektedir ve yaklaşık 30 μm kalınlığındadır. Bu katmanlar bu kalınlığa ulaştıktan sonra, deneylerin onuncu dakikısından itibaren, üzerlerinde küresel ya da pulsu yapıda bor taneleri oluşmaya başlamaktadır. Elde edilen bor katmanlarına ve küresel taneli bor tozlarına ayrı ayrı ve/veya birlikte XRD analizleri yapılmıştır.

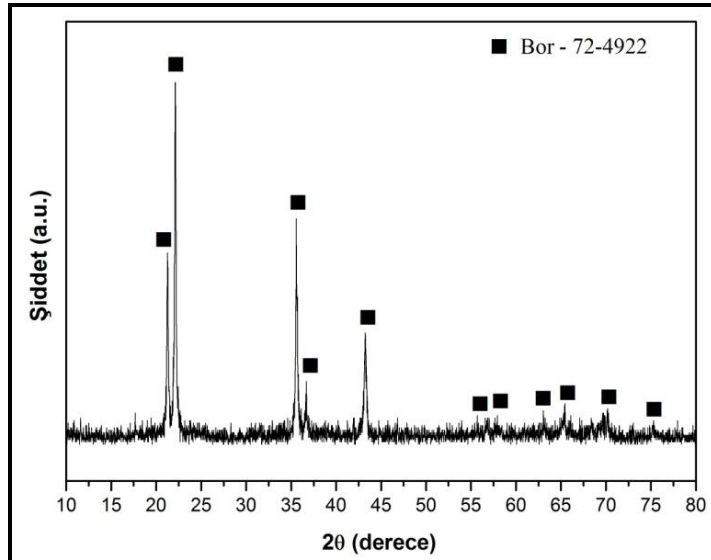
Şekil 5.7(a)-(c)'de 900°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ oranı ile 60 dk süresince gerçekleştirilen deneye ait XRD paternleri verilmektedir. Şekil 5.7(a)'da kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanının XRD paterni görülmektedir. Bu paternde, bor (ICDD Kart No: 072-4922, Bravais kafesi: basit rombohedral, $a=b=4.9075 \text{ Å}$, $c=12.5590 \text{ Å}$) ve SiO_2 (ICDD Kart No: 082-1559, Bravais kafesi: taban merkezli ortorombik, $a=7.4953 \text{ Å}$, $b=8.6203 \text{ Å}$, $c=4.7305 \text{ Å}$) fazları mevcuttur. Şekil 5.7(b)'de, bor katmanının üzerine tutunmuş olan küresel taneli ve pulsu bor tozlarının XRD paterni verilmektedir. Şekil 5.7(a) ve Şekil 5.7(b) karşılaştırıldığında, alttaki bor katmanının bor piklerinin daha düşük şiddete sahip olduğu görülmektedir. Küresel taneli ve pulsu bor tozları daha az miktarda SiO_2 fazı içermektedir.



(a)



(b)

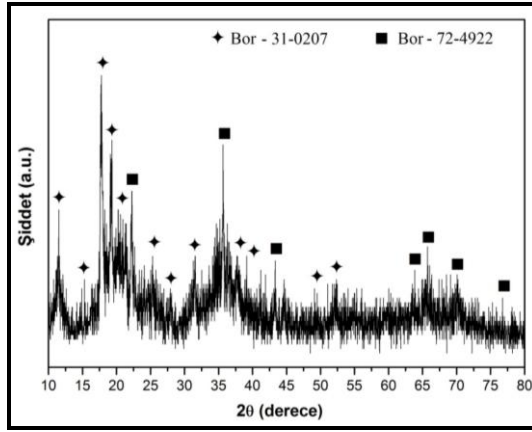


(c)

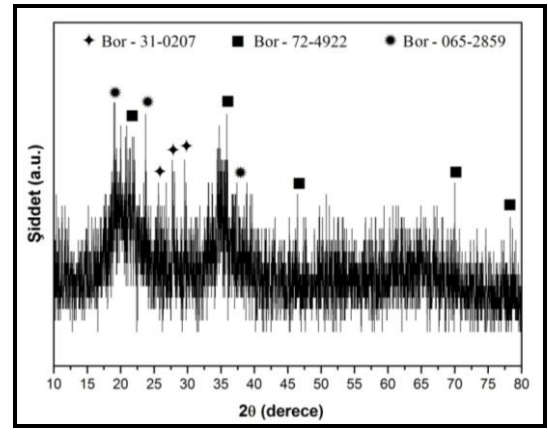
Şekil 5.7 : 900°C'de $\text{BCl}_3/\text{H}_2= 1/2$ oranı ile gerçekleştirilen deneye ait XRD paternleri (a) kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı, (b) küresel taneli bor tozları, (c) HF liçi sonrası küresel taneli bor tozları

Şekil 5.7(c) küresel taneli bor tozlarının HF liçi sonrasındaki XRD paternini göstermektedir. Liç sonrasında elde edilen yapı SiO_2 fazından arındırılmış saf bor tozudur. Bu şekilden de görüleceği üzere 72-4922 ICDD kart numarasına sahip borun bütün pikleri, üretilen tozun pikleri ile tam olarak oturmaktadır. Bu borun kafes parametreleri, XRD cihazının kütüphanesinde, $a=4.9075 \text{ Å}$, $c=12.5590 \text{ Å}$ olarak verilmekte olup, bu borun basit rombohedral Bravais kafesine sahip olduğu belirtilmektedir. Ulaşılabilir literatürde verilen bilgilere göre, α -rombohedral borun kafes parametreleri $a=4,9179 \text{ Å}$ ve $c=12,58 \text{ Å}$ olarak belirtilmektedir (Will ve diğ., 2001). Bu tez çalışmasının genel bilgiler bölümünde borun kristalizasyon mekanizması ile ilgili veriler bilgilerden de bilindiği üzere, amorf bor yaklaşık 800°C 'nin üzerinde α -rombohedral bora dönüşmektedir. Bunların sonucunda, 900°C 'de üretilmiş olan borun α -rombohedral kristal yapısına sahip olduğu kesin olarak belirtilebilir.

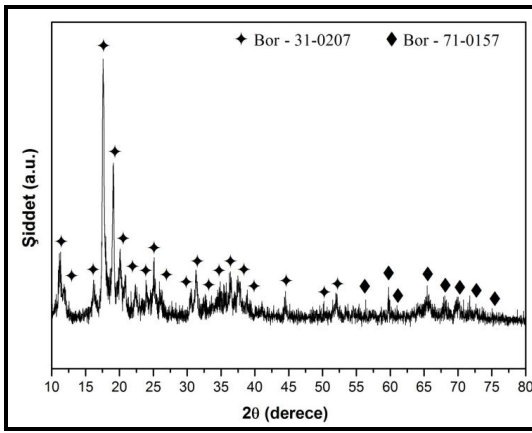
Şekil 5.8(a)-(d)'de ise 1100°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ oranı ile 70 dk süresince gerçekleştirilen deneye ait XRD paternleri bulunmaktadır. Şekil 5.8(a)'da kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı ile küresel taneli bor tozlarına ait XRD paterni verilmektedir. Bu yapı, iki farklı bor fazı (ICDD Kart No: 072-4922, Bravais kafesi: basit rombohedral, $a=b=4.9075 \text{ Å}$, $c=12.5590 \text{ Å}$ ve ICDD Kart No: 031-0207, Bravais kafesi: basit rombohedral, $a=b=10.925 \text{ Å}$, $c=23.814 \text{ Å}$) içermektedir. Şekil 5.8(b)'de ise sadece kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanına ait XRD paterni verilmiştir. Şekil 5.7(a)'da bulunan iki farklı bor fazına ilaveten üçüncü bir bor fazı (ICDD Kart No: 065-2859, Bravais kafesi: basit tetragonal, $a=b=8.80 \text{ Å}$, $c=5.05 \text{ Å}$) açığa çıkmaktadır. Tetragonal fazın altlık yüzeyinde oluşması, ilk çökeltme anındaki kinetik faktörlere bağlanabilir. Nitekim tanelerin toparlanma evresi geçtikten ve küresel taneli tozlar oluşuktan sonra, tetragonal faz tamamen yok olmuştur. Şekil 5.8(c)'de küresel taneli ve pulsu bor tozlarının XRD paterni verilmektedir. Bu yapı ise, yine iki farklı bor fazını (ICDD Kart No: 031-0207, Bravais kafesi: basit rombohedral, $a=b=10.925 \text{ Å}$, $c=23.814 \text{ Å}$ ve ICDD Kart No: 071-0157, Bravais kafesi: basit rombohedral, $a=b=10.9251 \text{ Å}$, $c=23.8143 \text{ Å}$) içermektedir. Şekil 5.8(d)'de ise HF liçi sonrası küresel taneli bor tozlarının XRD paterni gösterilmiştir; Şekil 5.8(c) ile aynı bor fazlarını içermektedir, tek fark pik şiddetlerinin artmış olmasıdır.



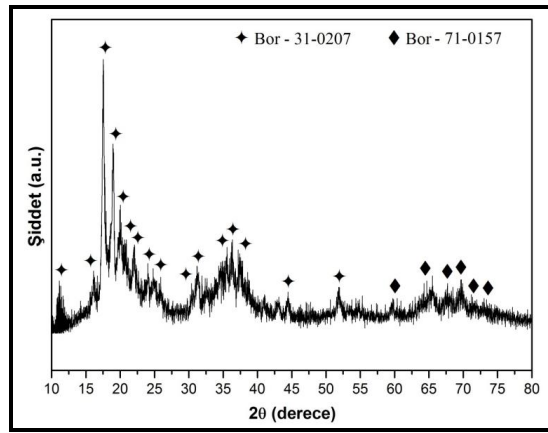
(a)



(b)



(c)



(d)

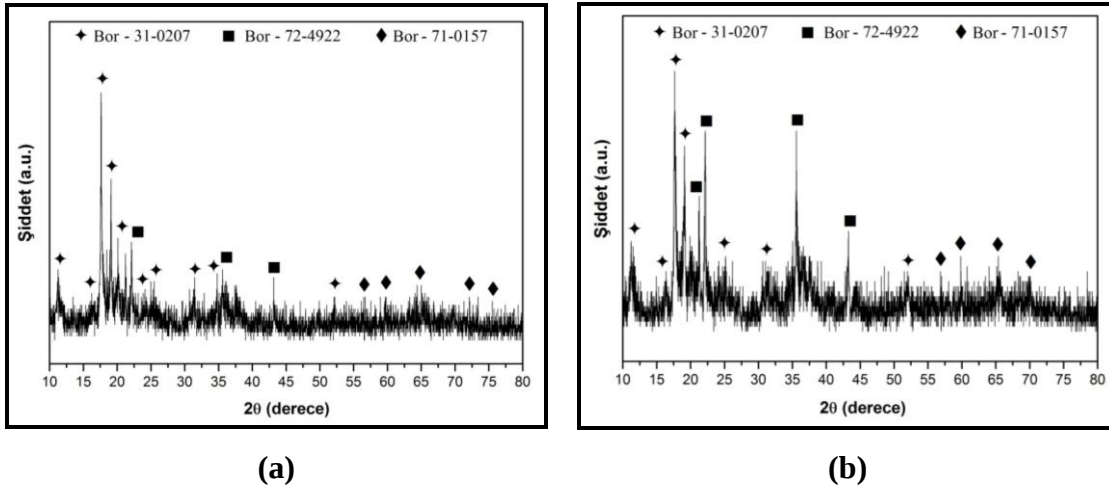
Şekil 5.8 : 1100°C’de $\text{BCl}_3/\text{H}_2 = 1/2$ oranı ile gerçekleştirilen deneye ait XRD paternleri (a) kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı ile birlikte küresel taneli bor tozları, (b) kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı, (c) küresel taneli bor tozları, (d) HF liçi sonrası küresel taneli bor tozları

Literatürde, β -rombohedral borun kafes parametreleri $a=10,9251 \text{ Å}$ ve $c=23,8143 \text{ Å}$ olarak verilmektedir (Callmer, 1982). Diğer bir makalede, tetragonal borun kafes parametreleri $a=8,74 \text{ Å}$ ve $c=5,068 \text{ Å}$ olarak verilirken; β -rombohedral borun kafes parametreleri $a=10,944 \text{ Å}$ ve $c=23,811 \text{ Å}$ olarak belirtilmektedir (Hoard ve diğ., 1959). Xu ve diğerlerinin (2004) yaptıkları bir çalışmada α -tetragonal bor sentezlenmiştir ve borun kafes parametreleri $a=8,79 \text{ Å}$ ve $c=5,09 \text{ Å}$ olarak verilmiştir.

Şekil 5.8(d)’de üretilen borun kafes parametreleri, $a=10,925 \text{ Å}$ ve $c=23,814 \text{ Å}$ ’dur. Buradan da 1100°C’de üretilen borun β -rombohedral kristal yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.8(b)’de görülen 65-2859 ICDD kart numaralı tetragonal borun ise, düşük yüzey enerjisinden kaynaklı sadece kuvars yüzeyinde gelişen bor

katmanında görüldüğü düşünülmektedir (Hayami ve diğ., 2007). Şekil 5.8(a)'da 72-4922 ICDD kart numarası ile gösterilen borun α -rombohedral bor olduğu kanıtlanmıştır. α -rombohedral borun kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanında başlangıçta oluştuğu ancak β -rombohedral borun piklerinin (ICDD Kart No: 31-0207) baskın geldiği görülmektedir. Teorik olarak β -rombohedral borun 1300°C'nin üzerinde oluştuğu bilinse de, yapılan birçok çalışmada 1100°C sıcaklıkta bu yapı elde edilebilmiştir (Shalamberidze ve diğ., 2000). Bu tamamen kullanılan yöntem, ortam koşullarına ve çeşitli deneysel parametrelere göre değişiklik göstermektedir.

Şekil 5.9(a)-(b) 1000°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ oranı ile 60 dk süresince gerçekleştirilen deneye ait XRD paternlerini göstermektedir. Şekil 5.9(a)'da kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı ile birlikte küresel taneli bor tozlarının ve Şekil 5.9(b)'de HF liçi sonrası bor tozlarının XRD paternleri verilmektedir. Liç işlemi öncesi ve sonrasında elde edilen ürün hemen hemen aynı olup, üç farklı bor fazı (ICDD Kart No: 031-0207, Bravais kafesi: basit rombohedral, $a=b=10.925 \text{ \AA}$, $c=23.814 \text{ \AA}$; ICDD Kart No: 071-0157, Bravais kafesi: basit rombohedral, $a=b=10.9251 \text{ \AA}$, $c=23.8143 \text{ \AA}$; ICDD Kart No: 072-4922, Bravais kafesi: basit rombohedral, $a=b=4.9075 \text{ \AA}$, $c=12.5590 \text{ \AA}$) içermektedir.

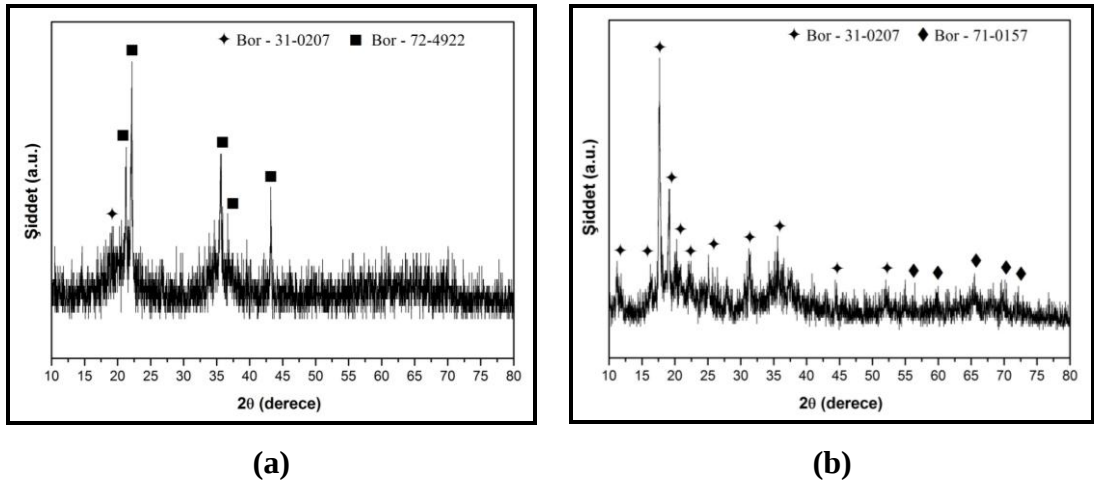


Şekil 5.9 : 1000°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ oranı ile gerçekleştirilen deneye ait XRD paternleri (a) kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı ile birlikte küresel taneli bor tozları, (b) HF liçi sonrası

Şekil 5.9(b)'den de görüleceği üzere, bor tozlarının içinde α (B-72-4922) ve β -rombohedral (B-31-0207) yapısı bir arada bulunmaktadır. Bu da 1000°C sıcaklıkta

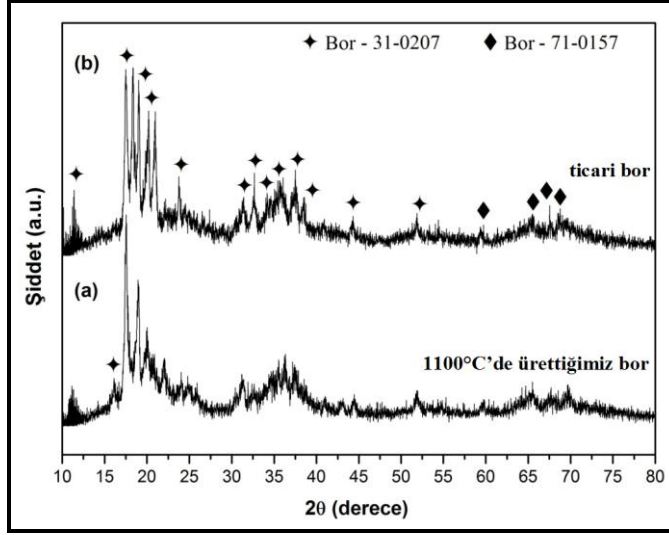
üretilen tozun polikristalin bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu toz, 900°C ve 1100°C sıcaklıklarda üretilen bor tozları arasında adeta bir geçiş niteliğindedir.

Şekil 5.10(a)-(b)'de 1100°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ oranı ile 50 dk süresince gerçekleştirilen deneye ait XRD paternleri, sırasıyla kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı ve küresel taneli ve pulsu bor tozları olmak üzere gösterilmiştir. Bor katmanına ait pikler, küresel ve pulsu bor tozlarına ait piklerden farklı görünmekte olup, borun α ve β -rombohedral yapılarını içermektedir. Şekil 5.8(c) ile Şekil 5.10(b) birbiri ile karşılaştırıldığında, BCl_3/H_2 oranının değiştirilmesinin, küresel taneli ve pulsu bor tozlarının kafes yapısı üzerinde etkili olmadığı da anlaşılmaktadır. 1100°C sıcaklıkta üretilen küresel bor taneciklerinin tümü β -rombohedral bor yapısındadır.



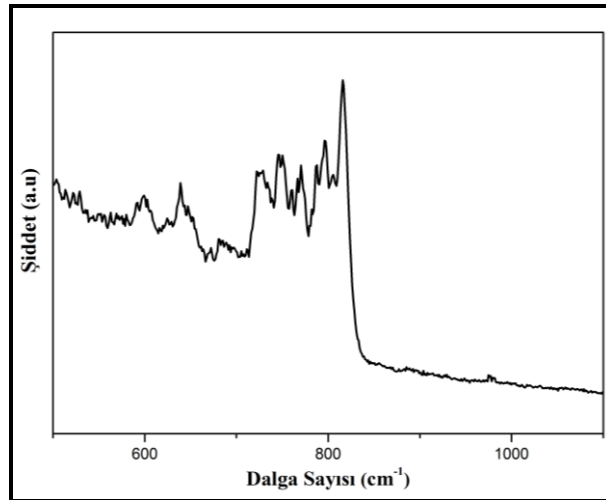
Şekil 5.10 : 1100°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ oranı ile gerçekleştirilen deneye ait XRD paternleri
(a) kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanı,
(b) küresel taneli bor tozları

Şekil 5.11'de ticari ve laboratuvar üretimi bor tozlarının karşılaştırılmasına ait XRD paternleri bulunmaktadır. Şekil 5.11(a)'da görülen 1100°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ oranı ile 70 dk süresince gerçekleştirilen deney ve liç sonrası elde edilen bor tozlarına ait XRD paterninin Şekil 5.11(b)'de verilen ve ABCR firmasından alınan AB114507 kodlu %95-97 safiyetindeki ticari bor tozuna ait XRD paterni ile hemen hemen aynı olduğu anlaşılmaktadır. Bu karşılaştırma, deneylerden elde edilen ürünlerin kalitesinin bir ispatı olarak görülmektedir. XRD sonuçlarından, elde edilen tozların farklı kristal yapılarına sahip elementer bor oldukları kanıtlanmıştır.



Şekil 5.11 : Ticari ve laboratuvar üretimi bor tozlarının karşılaştırılmasına ait XRD paternleri

XRD analizi sonuçlarında, 1100°C sıcaklıkta üretilen bor tozlarının β -rombohedral yapıda olduğu söylenmişti. Şekil 5.12’de 1100°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ oranı ile gerçekleştirilen deneye ait tozların Raman spektrumu verilmiştir. Literatürdeki verilere göre, α -rombohedral bor yaklaşık 800 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} Raman kaymalarında şiddetli pik vermektedir. β -rombohedral borun ise yaklaşık 800 cm^{-1} Raman kaymasında şiddetli piki bulunmaktadır (Zarechnaya ve diğ., 2008; Zarechnaya ve diğ., 2009; Werheit ve diğ., 1999). Bu bilgiler ışığında, Şekil 5.12’de verilen Raman spektrumunun β -rombohedral bora ait olduğu yorumu yapılabilmektedir. Ayrıca, bu spektrum Werheit ve diğ.’nin 2010 yılında yaptıkları “Raman effect in icosahedral boron-rich solids” isimli çalışmada Raman kayması verilen β -rombohedral bor ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.12 : 1100°C sıcaklıkta üretilen toza ait Raman spektrumu

Bu çalışmaların yanısıra, Shalamberidze ve diğ.'nin (2000) yaptıkları bir çalışmada, α ve β -rombohedral borun XRD pik karakteristikleri verilmiştir. Deneysel veri sonuçları, bu makaledeki XRD paternleri ile karşılaştırıldığında; sunulan bu tez çerçevesinde gerçekleştirilen çalışmalarda, α ve β -rombohedral bor tozlarının karakteristik piklerinin belirgin bir şekilde elde edilebildiği görülmektedir. Daha önce belirtildiği üzere, üretilmiş olan α -rombohedral borun XRD paterni Şekil 5.7(c)'de ve β -rombohedral borun XRD paterni Şekil 5.8(d) ve Şekil 5.10(b)'de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 5.9(b)'de polikristalin yapıda elementer bor tozlarının XRD paternleri bulunmaktadır.

Çizelge 5.1'de farklı sıcaklıklarda üretilmiş olan bor tozlarının kristal yapıları özetlenmiştir. Altlık yüzeyine gerçekleşen başlangıçtaki “ağır saldırı” (heavy attack) borun hangi kristal yapısında oluşacağını etkiler. Bu ilk toplanma anında, kullanılan çoğu altlık malzemesi (volfram, titanyum vb.) borür oluşumuna neden olur. Devam eden çökelmelerle birlikte, faz değişimi olmazsa, kristal büyüme mekanizmasının “toparlanma” evresi ile birlikte tek kristalin yapıda bor tozları oluşur. Bunların yanında, farklı altlık malzemeleri, kristal yapılarının oluşma sıcaklığını değiştirir. Teorik olarak β -rombohedral bor 1300°C sıcaklığın üstünde kararlı iken, tamamen kinetik faktörlerden dolayı 1100°C sıcaklıklarda elde edilebilmektedir (Hoard, 1961). Aynı şekilde, kullanılan altlık malzemesine bağlı olarak α -rombohedral ve tetragonal bor yapılarının daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilirliği ispatlanmıştır (Hoard, 1961). Bu tez çalışmasında kullanılan kuvars altlıkta borür oluşumu gibi bir sorun olmamıştır. Yalnızca üretilen toz, kuvarstan redüklenen Si ile kirlenmiştir. Bu kirlenme de HF liçi ile kolaylıkla giderilmiştir. Ayrıca, kuvars altlık kullanımının β -rombohedral borun oluşma sıcaklığını 1100°C'ye kadar indirdiği kanıtlanmıştır (Bknz. Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 : Farklı sıcaklıklarda üretilmiş bor tozlarının kristal yapıları

Yüzey Sıcaklığı (°C)	Yüzeyde toplanan başlangıç katmanı	Küresel taneli tozlar
900	α -rombohedral bor	α -rombohedral bor
1000	α ve β -rombohedral bor	α ve β -rombohedral bor
1100	α -rombohedral bor	β -rombohedral bor

Çizelge 5.1’den de görüleceği üzere, 1100°C’de üretilmiş tozun başlangıçta toplanan katmanında farklı kristal yapısında borun olmasının nedeni kinetik faktörlere bağlanabilir. Başlangıçta BCl₃’ün termal dissosiasyon yoluyla kuvars yüzeye hızlı bir şekilde yapışması, borun farklı kristal yapılarında çökmesine neden olmuştur. Devam eden çökelmelerde, tozların çekirdeklenme ve toparlanma evreleri tamamlanmış ve β -rombohedral yapısı elde edilmiştir.

Liç işlemleri sonrası, liç çözeltilerine AAS analizi yapılmıştır. Liç çözeltilerine yapılan analiz sonuçlarında ortalama 180 ppm Si tespit edilmiştir. Gerekli hesaplamalar yapıldığında, elde edilen borun en fazla %1,75 oranında Si ile kirlendiği ortaya çıkmaktadır. Havada çabuk oksitlenen ve SiO₂’ye dönüşen Si partikülleri HF liçi ile çok kolay giderilmekte ve yüksek safiyette bor tozu elde edilmektedir. Bu durum, XRD analizlerinden açıkça görülebilmektedir.

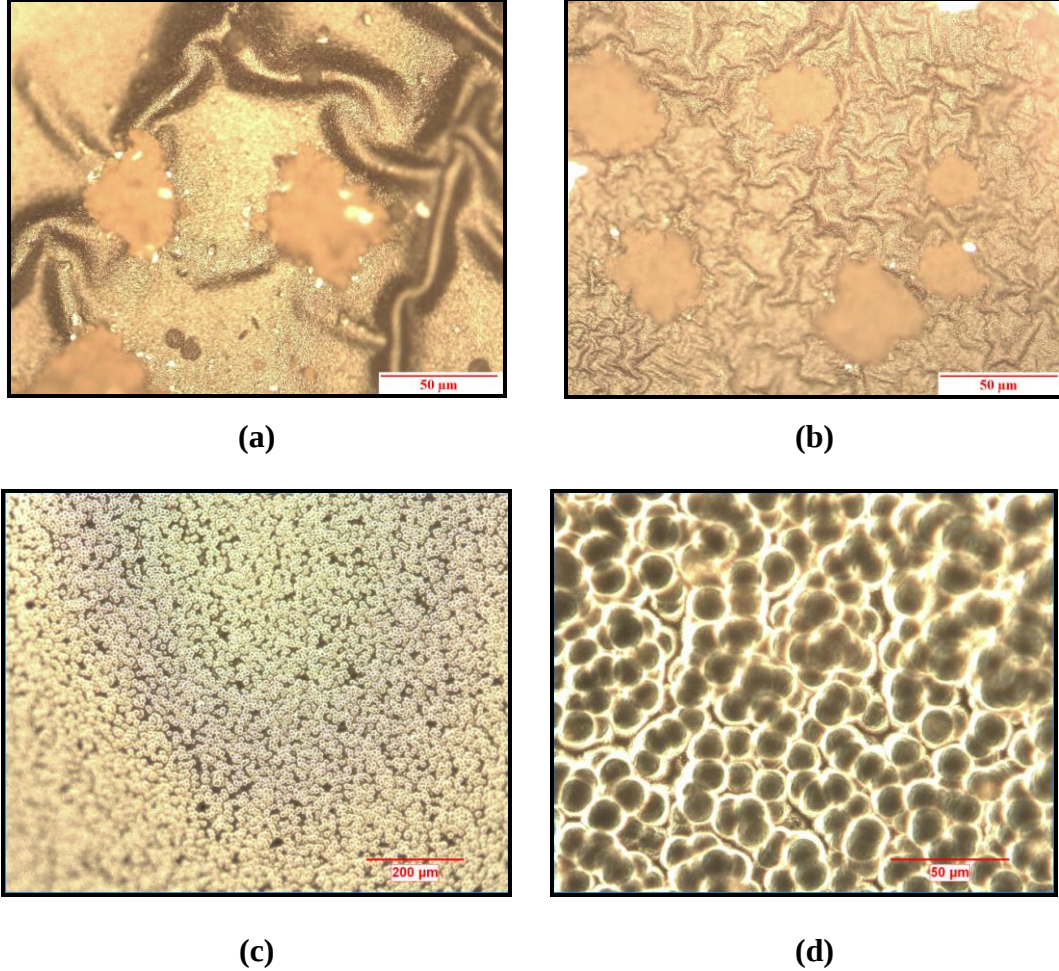
Şekil 5.13’de farklı sıcaklıklarda üretilen bor tozlarının fotoğrafları verilmiştir. Sıcaklığın artışına bağlı olarak bor tozlarının renklerinde görülen değişim, borun kristalizasyon mekanizmasındaki renk değişimleri ile paralellik göstermektedir. Literatüre göre; α -rombohedral bor kırmızı-kahverengi renge sahipken; β -rombohedral bor siyah görünümündedir (Bknz. Çizelge 2.2). Şekil 5.13’de görüldüğü üzere, 900°C’de üretilen bor (α -rombohedral yapıda) kahverengi, 1000°C’de üretilen bor (α ve β -rombohedral yapıda) kahverengi-siyah ve 1100°C’de üretilen bor (β -rombohedral yapıda) siyah görünüme sahiptir. 1000°C sıcaklıkta üretilen bor tozlarının XRD analizlerinde iki kristal yapıya birden rastlanmış olup bu tozların geçiş niteliğinde olduğu belirtilmişti. 1000°C’de üretilen tozların kahverengi ve siyah renkleri birarada içeriyor olması, bu durumu kanıtlar niteliktedir.



Şekil 5.13 : Üretilen bor tozlarının fotoğrafları (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C

Şekil 5.14’de farklı sıcaklıklarda üretilmiş tozların değişik büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.14(a) ve Şekil 5.14(b) kuvars tüp üzerinde

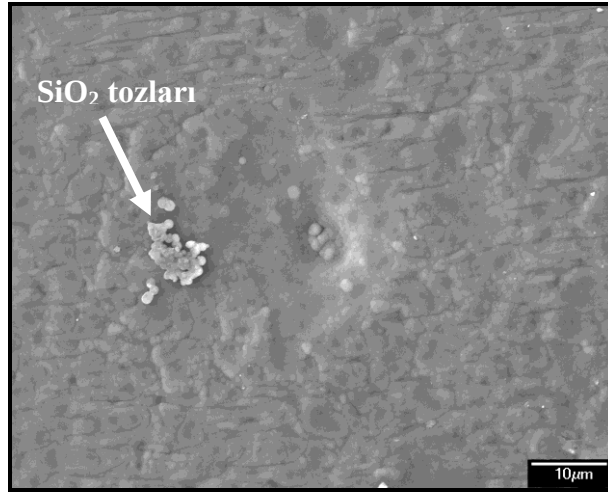
gelişen bor katmanlarının kavisli bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Bor katmanının üzerinde oluşan küresel bor tozları Şekil 5.14(b)'de görülmektedir. 1100°C sıcaklıkta kuvars tüpün üzerinde gelişen bor katmanında (Şekil 5.14(c),(d)) tane sınırlarının belirginleştiği ve daha homojen düzgün bir yapının oluştuğu görülmektedir.



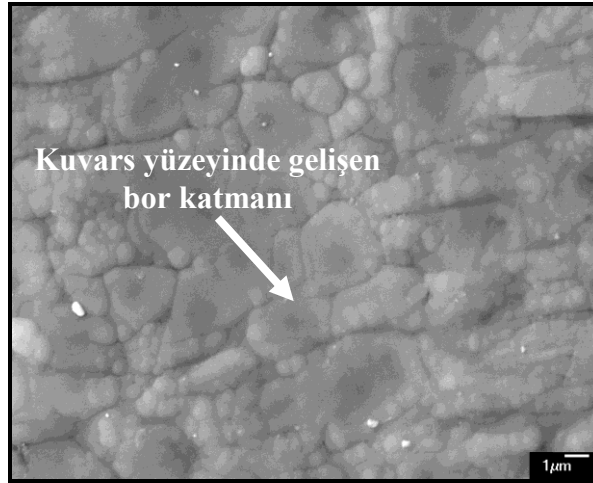
Şekil 5.14 : Farklı sıcaklıklarda üretilen tozların optik mikroskop görüntüleri
(a) 900°C-50X, (b) 1000°C-50X,
(c) 1100°C-100X, (d) 1100°C-200X

Şekil 5.15'de 900°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ mol oranında üretilmiş α -rombohedral bor tozunun SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 5.15(a)'da beyaz küreler halinde görülen tozların EDS analizinde silisyum ve oksijen tespit edilmiştir. Bu durum, Şekil 5.3'de verilen FTIR analizi ve Şekil 5.7(a) ve (b)'de verilen XRD paternleri ile uyumluluk göstermektedir. Ancak Şekil 5.7(c)'de de görüldüğü üzere, liç sonrasında bu SiO_2 partikülleri kolayca giderilebilmektedir. Şekil 5.15(b)'de kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanının tane sınırlarının henüz oluşmaya başladığı görülmektedir. Bu

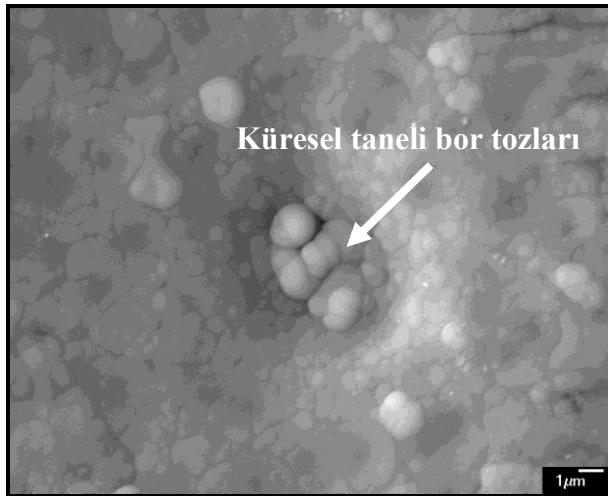
yapı 500 nm ile 6 μm arasında değişen tanelere sahiptir. Şekil 5.15(c)'de görüldüğü gibi, bor katmanı üzerine 500 nm ile 1 μm arasında değişen küresel partiküllü bor tanecikleri tutunmuştur.



(a)



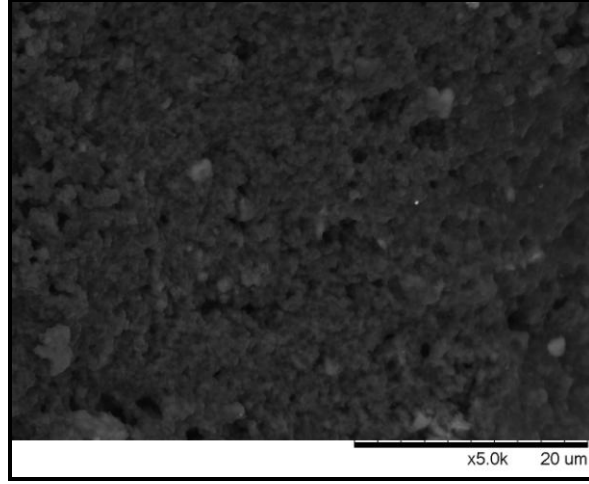
(b)



(c)

Şekil 5.15 : 900°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ mol oranında üretilmiş borun SEM görüntüleri (a) 1500X, (b),(c) 5000X büyütmelede

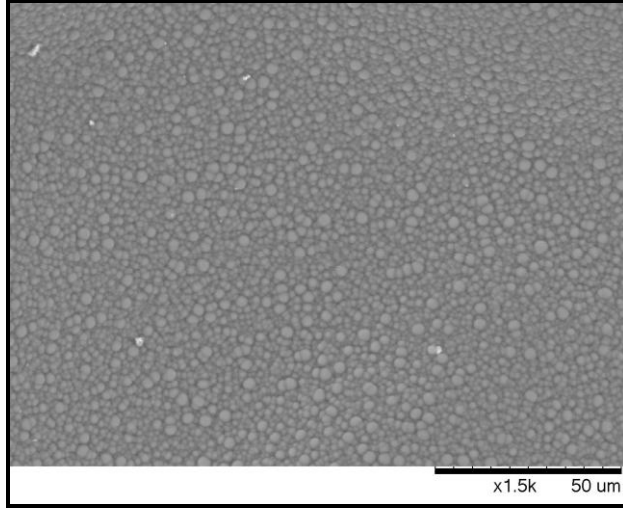
Şekil 5.16’da ise 900°C sıcaklıkta üretilmiş tozun HF liçi sonrasında elde edilen SEM görüntüsü verilmiştir.



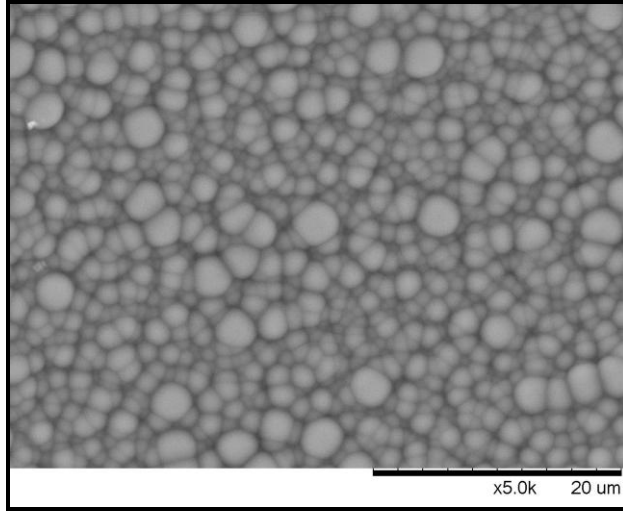
Şekil 5.16 : 900°C sıcaklıkta üretilmiş tozun HF liçi sonrası SEM görüntüsü (5000X)

Şekil 5.17’de 1000°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ mol oranında üretilmiş polikristalin bor tozunun (α ve β -rombohedral yapıları bir arada içeren) farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 5.17(a) ve (b)’deki bor katmanı 900°C’deki ile karşılaştırıldığında, tane sınırlarının belirginleştiği ve tanelerin büyüdüğü görülmektedir. Tane boyutu 800 nm ile 4 μm arasında değişmektedir. 1000°C sıcaklıktaki üretim geçiş evresini temsil etmektedir. Şekil 5.17(c)’de görülen bor katmanı üzerine tutunan bor tanecikleri daha çok pulsu yapıdadır.

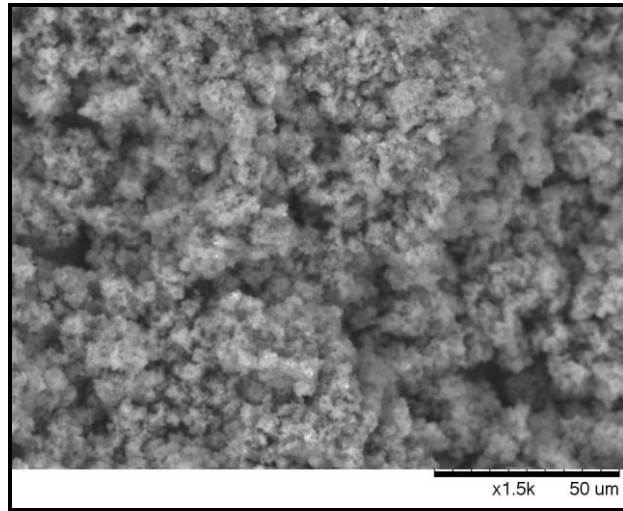
Şekil 5.18’de 1000°C sıcaklıkta üretilmiş tozun HF liçi sonrasında elde edilen farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Liç sonrasında elde edilen tane boyutları 10 μm ile 14 μm arasında değişmektedir. Beklendiği gibi liç sonrasındaki tane boyutlarında büyüme gerçekleşmiştir. Liç sonrasında empüriteler giderildiği ve sıcaklıktan kaynaklı kalıntı gerilmeler yok edildiği için tanelerin büyüdüğü ve yapısının netleştiği görülmektedir. Deney sonrası elde edilen tozun pulsu yapısından dolayı, Şekil 5.18(b), (c) ve (d)’de liç sonrasında da elde edilen tozun pulsu ve küresel taneli yapıları birarada içerdiği görülmektedir. Şekil 5.16’da SEM görüntüsü verilen α -rombohedral bor yapısından farkı da açıkça ortadadır.



(a)

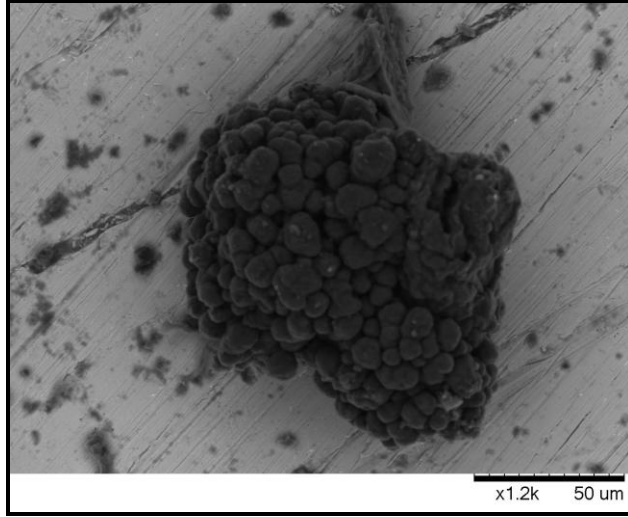


(b)

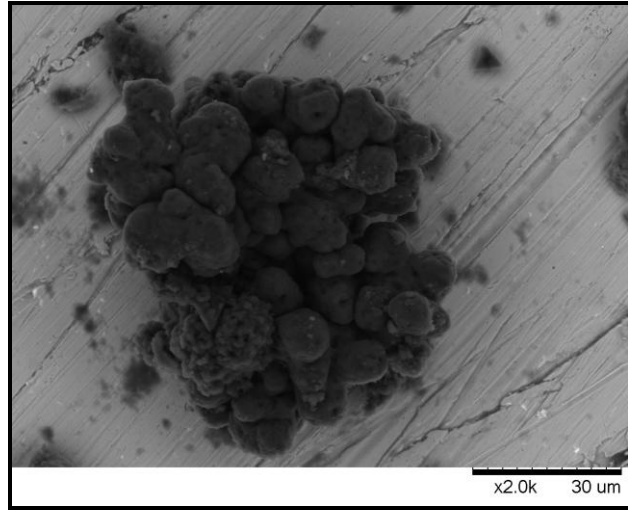


(c)

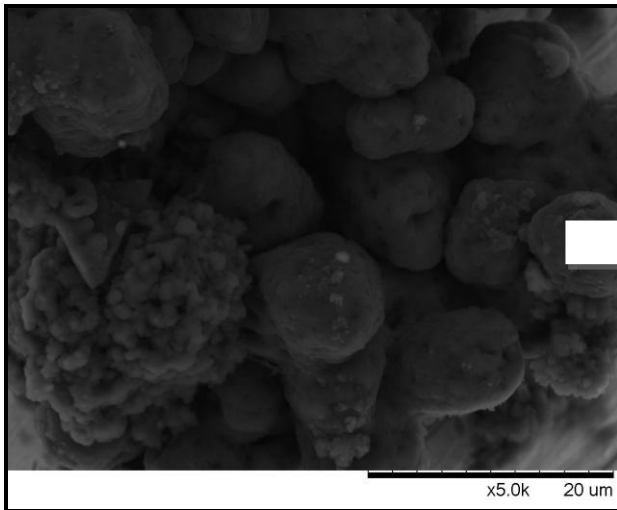
Şekil 5.17 : 1000°C sıcaklıkta $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/4$ mol oranında üretilmiş borun SEM görüntüleri (a) 1500X, (b) 5000X (c) 1500X büyüttmelerde



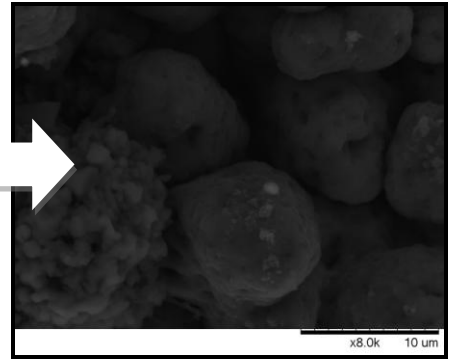
(a)



(b)



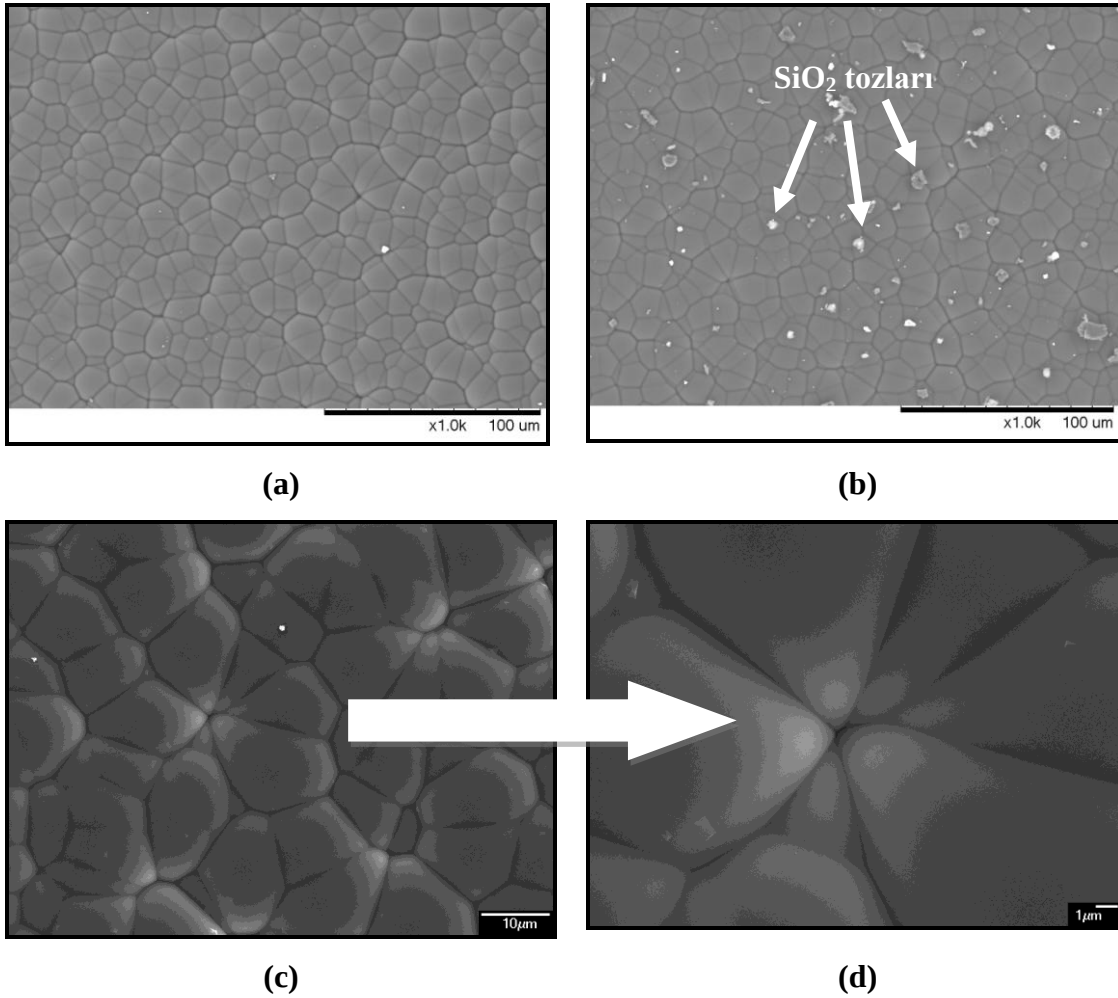
(c)



(d)

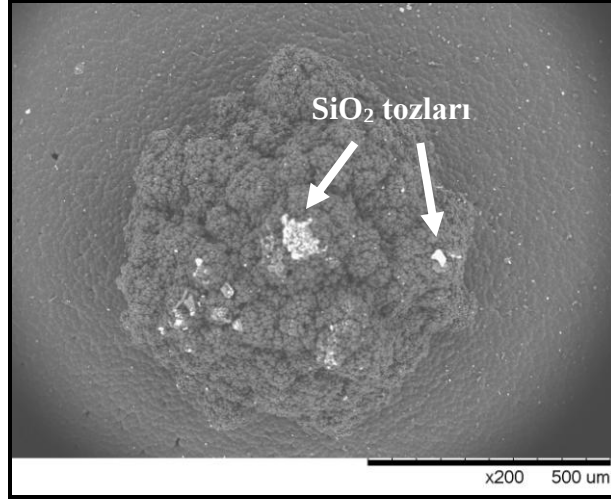
Şekil 5.18 : 1000°C sıcaklıkta üretilmiş tozun HF liçi sonrası SEM görüntüleri
(a)1200X, (b) 2000X, (c) 5000X,(d) 8000X büyütmelerde

Şekil 5.19'da 1100°C sıcaklıkta kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanının farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 5.19(b)'de SiO₂ kirlenmesi açıkça görülürken, katmanın farklı bir yerinden alınan Şekil 5.19(a)'daki SEM görüntüsünde bu kirlenmenin oldukça az olduğu görülmektedir. Bu da, kuvars yüzeyi boyunca bor tarafından redüklenen silisyumun tesadüfi olarak ve oksitlenerek toz içine karıştığını göstermektedir. Bu redüklenme ve oksitlenme belirli bir mekanizmaya bağlı değildir. Şekil 5.19 bor katmanının tane boyutlarının 4 ile 15 µm arasında değiştiğini göstermektedir. 900°C ve 1000°C'de elde edilen bor katmanından tane sınırları yapısı ve tane boyutları açısından oldukça farklıdır. Küresel bor tanelerinde olduğu gibi, kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanında da sıcaklık arttıkça tane büyümesi gerçekleşmiştir. Sonuç olarak, bu bor katmanları α-rombohedral bor yapısına sahip olmasına rağmen, sıcaklık artışı tanelerin büyümesine ve tane sınırlarının genişleyerek belirginleşmesine neden olmaktadır.

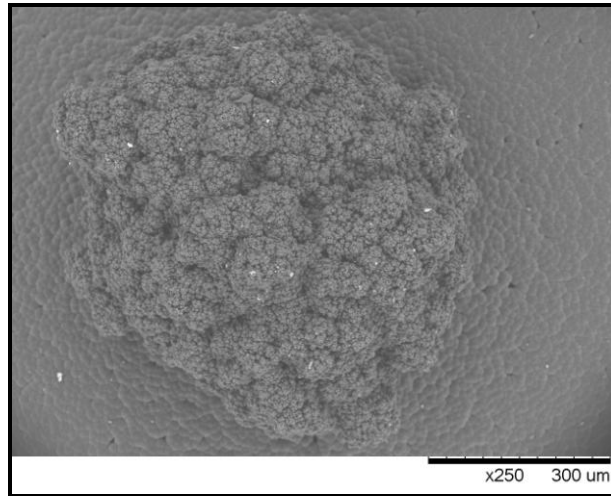


Şekil 5.19 : 1100°C sıcaklıkta kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanının SEM görüntüleri (a),(b) 1000X, (c)1500X, (d) 5000X büyütme ölçeklerinde

Şekil 5.20’de 1100°C sıcaklıkta, $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ mol oranında üretilmiş bor tozunun SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 5.20(a) ve (b)’de bor katmanının üzerinde tutunmuş olan iki farklı küresel bor partikülüne ait görüntüler görülmektedir. Şekil 5.19(a) ve (b)’de olduğu gibi, Si kirlenmeleri tamamen tesadüfî olarak farklı tozlarda farklı miktarlarda olmuştur.



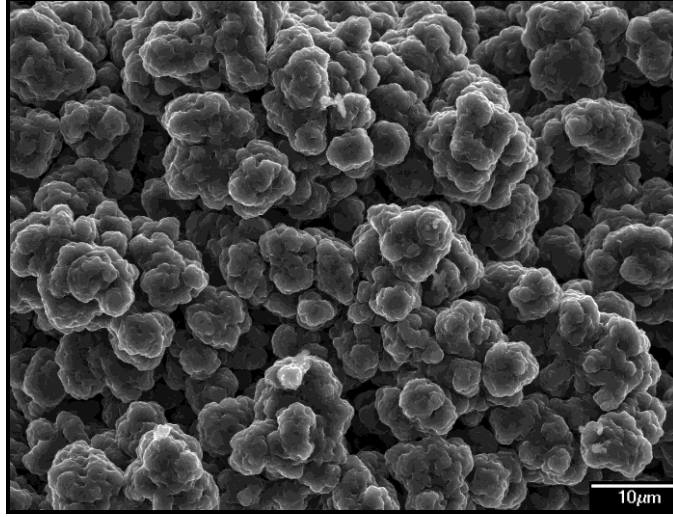
(a)



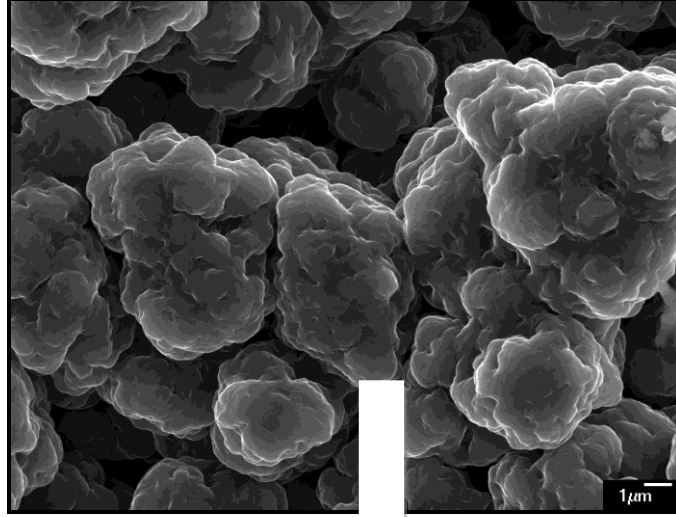
(b)

Şekil 5.20 : 1100°C sıcaklıkta, $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ mol oranında üretilmiş bor tozunun SEM görüntüleri (a) 200X, (b) 250X

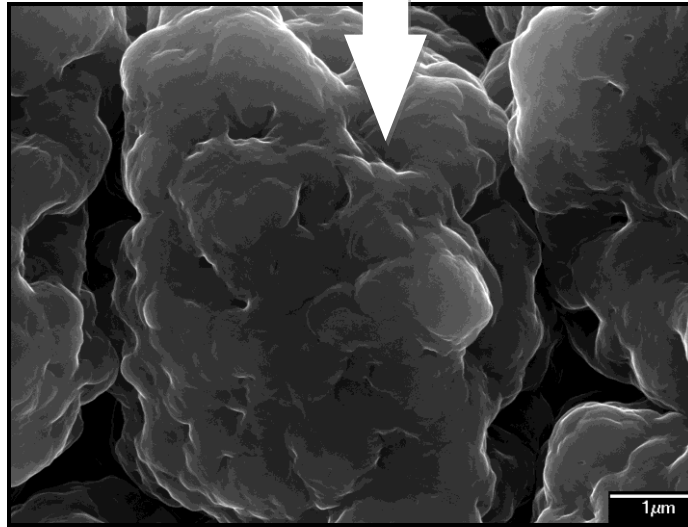
Şekil 5.21’de 1100°C sıcaklıkta, $\text{BCl}_3/\text{H}_2=1/2$ mol oranında üretilmiş granüler bor tozlarının daha büyük büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Bor tanelerinin boyutları 4 ile 10 µm arasında değişmekte olup, 900°C ve 1000°C’de elde edilen bor tozlarından daha büyüktür. Bu olay, yüksek sıcaklıktaki çekirdeklenme-tane büyümesi mekanizması ve β -rombohedral bor yapısının tamamen oluşumu ile açıklanabilir.



(a)



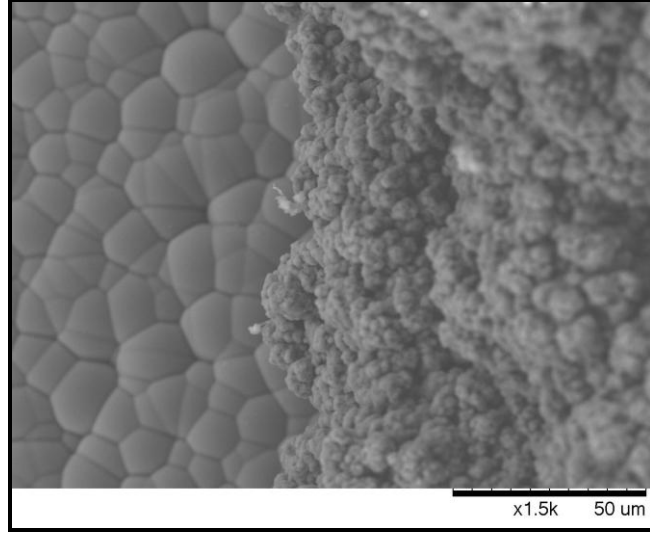
(b)



(c)

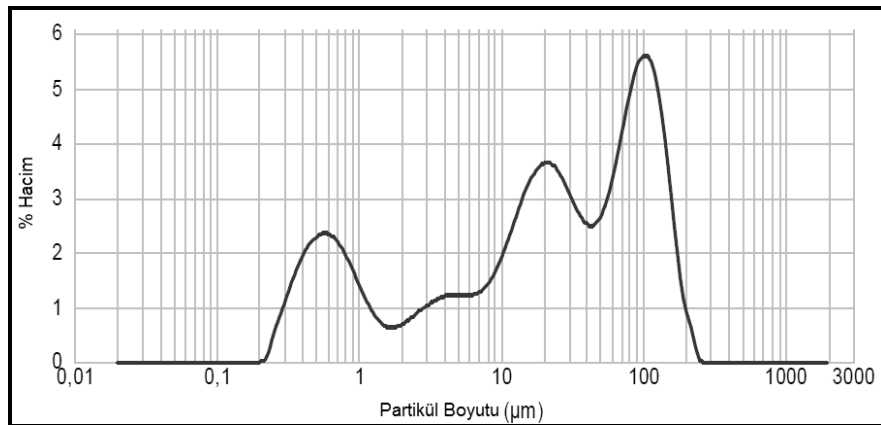
Şekil 5.21 : 1100°C sıcaklıkta üretilmiş granüler bor tozlarının daha büyük büyütmelerdeki SEM görüntüleri (a) 1500X, (b) 5000X, (c)15000X

Şekil 5.22’de 1100°C sıcaklıkta üretilmiş küresel taneli bor tozlarının kuvars yüzeyinde gelişen bor katmanına tutunma yüzeyi verilmiştir. Bu görüntüden bor katmanı ve küresel taneli tozların mikroyapı farkı açıkça görülmektedir. Bu iki yapı arasında XRD paternlerinde görülen farklılık SEM görüntüleri ile de ispatlanmıştır.

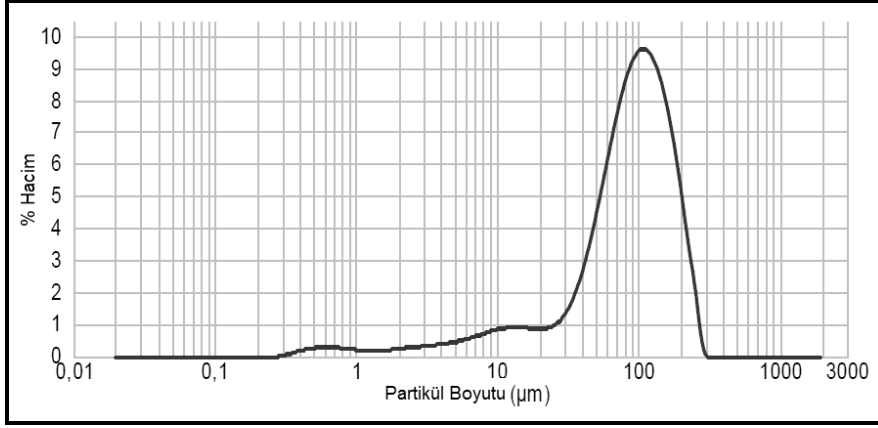


Şekil 5.22 : 1100°C sıcaklıkta küresel taneli bor tozlarının bor katmanına tutunma yüzeyi SEM görüntüsü (1500X)

Şekil 5.23’de 900°C’de ve Şekil 5.24’de 1100°C’de yapılan deneyler sonucu elde edilen bor tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri verilmiştir. Bu grafiklere göre 900°C’de üretilmiş toz 46,5 µm, 1100°C’de üretilmiş toz 96,5 µm ortalama partikül boyutuna sahiptir. Ancak, SEM görüntüleri bu tozların sırasıyla 1 ve 15 µm’den büyük olmadığını göstermiştir. Tozların aglomere olması sonucunda Malvern Mastersizer partikül boyut ölçüm cihazı ile doğru ölçüm alınamadığı anlaşılmış olup, son ürünün ortalama tane boyutunun yalnızca SEM görüntülerinden belirlenmesine karar verilmiştir.



Şekil 5.23 : 900°C’de üretilmiş bor tozlarının partikül boyut dağılım grafiği



Şekil 5.24 : 1100°C’de üretilmiş bor tozlarının partikül boyut dağılım grafiği

Çizelge 5.2’de farklı sıcaklıklarda üretilmiş tozların SEM görüntülerinden belirlenen tane boyut aralıkları özetlenmiştir. Görüldüğü gibi deneylerdeki sıcaklık artışı ile birlikte yüzeyde toplanan başlangıç katmanını ve küresel taneli tozların tane boyutlarında artış görülmektedir. Ayrıca, her sıcaklıkta başlangıç katmanının ortalama tane boyutları, daha sonradan çöken küresel taneli tozlardan büyüktür. Bu olay, elementer borun kuvars yüzeyindeki çekirdeklenme mekanizması ile açıklanabilir.

Çizelge 5.2 : Farklı sıcaklıklarda üretilmiş bor tozlarının tane boyut aralıkları

Yüzey Sıcaklığı (°C)	Yüzeyde toplanan başlangıç katmanını	Küresel taneli tozlar
900	500 nm – 6 µm	500 nm – 1 µm 1 µm – 2 µm (liç sonrası)
1000	800 nm – 4 µm	10 µm – 14 µm (liç sonrası)
1100	4 µm – 15 µm	4 µm – 10 µm

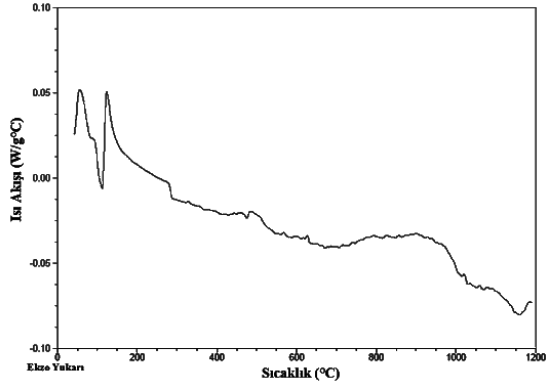
Elde edilen bor kaçınılmaz şekilde, ancak en fazla %1,75 oranında Si (AAS analiz sonuçlarından yapılan hesaplamalarda) ile kirlenmektedir. Havada çabuk oksitlenen ve SiO₂’ye dönüşen ortalama 5 µm büyüklüğündeki Si partikülleri HF liçi ile çok kolay (oda sıcaklığında, 15 dk. ultrasonik banyo) giderilmekte ve ortalama partikül büyüklüğü 7 µm olan yüksek safiyette bor tozu elde edilmektedir. Elementer bor ile birlikte çöken borik asit de liç sırasında tümüyle çözeltiye geçmektedir. Bunların dışında bor safiyetini en fazla etkileyen faktör kullanılan bor hammaddesidir (BCl₃). Kullanılan BOCTM marka BCl₃’ün safiyeti %99,999 olup, yapısında 10 ppm’den

fazla empürite içermemektedir. Yani, son üründe tek mevcut Si kirlenmesi de liç işlemleri ile giderildiğinde elde edilen borun safiyeti %99,9'un üzerine çıkmaktadır.

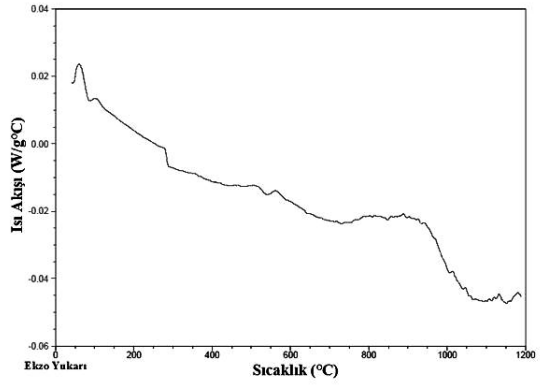
Tozların sıcaklık artışı karşısındaki enerji değişimlerini görmek için, tozlara DSC analizleri uygulanmıştır. Bu ölçümlerde yapılan ilk çalışmalarda, platin pota kullanılmıştır. 1100°C 'de üretilmiş toz, 10°C /dk ısıtma hızı ile argon atmosferinde 1200°C'ye çıkartılmıştır. Ancak, platin pota kullanımında beklenmeyen ve ulaşılabilir literatürde belirtilmeyen büyük bir sorun ile karşılaşmıştır. Bor tozu platin pota ile reaksiyona girip potanın delinmesine neden olmuştur. Bu yüzden diğer analizler aynı koşullarda alümina pota kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak alümina potada az miktarda da olsa AlB_{10} fazının oluşumu gözlemlenmiştir.

Şekil 5.25(a)-(c)'de farklı sıcaklıklarda üretilmiş tozlara yapılan DSC analizinden elde edilen grafiklerin alınan birinci türevleri verilmiştir. Şekil 5.25(a) ve Şekil 5.25(b)'de 1150°C'de endotermik pik görülmektedir. Bunun nedeni, α -rombohedral yapıdaki bor tozlarının β -rombohedral yapıya dönüşümü olarak yorumlanabilir.

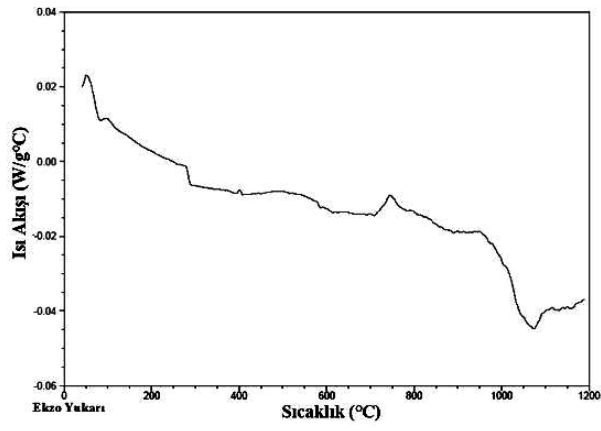
Platin ve alümina pota kullanımından kaynaklı yaşanan dezavantajlar, kristalizasyon mekanizmasına ait piklerin tam olarak açıklanamamasına neden olmuştur.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.25 : Farklı sıcaklıklarda üretilmiş tozlara ait DSC analiz grafikleri (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

- Elementer bor üretimi, gaz fazdan termal dissosiasyon (BCl_3 'ün H_2 ile kızgın yüzeyde ayrıştırılması) yoluyla kuvars altlık yüzeyinde gerçekleştirilmiştir.
- 900°C sıcaklıkta, α -rombohedral kristal yapısına sahip bor tozları elde edilmiştir.
- 1000°C sıcaklıkta, α -rombohedral ve β -rombohedral bor fazlarını bir arada içeren polikristalin tozlar elde edilmiştir.
- 1100°C sıcaklıkta, β -rombohedral kristal yapısına sahip bor tozları elde edilmiştir. Teorik olarak 1300°C 'nin üzerinde kararlı yapıda bulunan β -rombohedral borun; kinetik faktörlerin etkisiyle, daha düşük sıcaklıkta kuvars altlık üzerinde sentezlenebilir olduğu kanıtlanmıştır.
- Kullanılan BCl_3/H_2 mol oranı değerleri, redüklenen borun hangi kristal yapısında oluşacağını etkilememektedir. Bu oran, bor triklorür-bor dönüşüm verimini en fazla etkileyen parametredir. Bu oranın azalması, reaksiyona girmeden çıkan BCl_3 oranını düşürmekte, dolayısıyla verimi arttırmaktadır. Deneylerde elde edilen maksimum üretim verimi %57'dir. Verimi olumsuz etkileyen diğer bir önemli parametre ise ortamdaki nem miktarıdır.
- Redüklenen bor önce kuvars iç yüzeyinde ince ($30\ \mu\text{m}$) ve çok gevrek bir kabuk oluşturmakta ve bu kabuğun üzerinde serbest küresel tanecikler ve pulsu yapıda bor partikülleri toplanmaktadır. Üstelik bu toplanma, kuvars tüp yüzeyi üzerinde boylu boyunca gerçekleşmektedir. Bu olay, deney sisteminde kullanılan alüminyum borunun sıcaklığı kuvars tüp yüzeyine

homojen bir şekilde yansıtması ve tüm reaksiyon yüzeyi boyunca sabit bir sıcaklık bölgesinin yaratılması sayesinde gerçekleşmiştir.

- Üretilen bor tozlarının tane boyutları artan yüzey sıcaklığı ile birlikte büyümektedir. Her çalışma sıcaklığında, kuvars yüzeyinde gelişen ilk bor katmanının tane boyutları, bu katmanın üzerinde toplanan küresel tanelerden büyüktür.
- Altlık olarak kuvars malzeme kullanımının, gaz fazdan redüksiyon ile bor üretiminde yaşanan borür oluşumu ve altlık-toz ayırma soruna bir çözüm getirdiği kanıtlanmıştır. Nitekim, kuvars ve bor tozları arasında oluşan herhangi bir borür fazına rastlanmamıştır.
- Elde edilen bor kaçınılmaz şekilde, kuvarstan redüklenen, ancak en fazla %1,75 oranında Si ile kirlenmektedir. Havada çabuk oksitlenen ve SiO_2 'ye dönüşen Si partikülleri HF liçi ile çok kolay giderilmekte ve yüksek safiyette bor tozu elde edilmektedir. Elementer bor ile birlikte çöken az miktarda borik asit de liç sırasında tümüyle çözeltiye geçmektedir.
- HF liçinin prosesin tamamlayıcısı olarak görev almasıyla birlikte, %99,9 safiyette bor tozları elde edilebilmektedir.
- İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, CVD ve Metalik Toz Üretimi Laboratuvarı'nda üretilmiş olan ticari kalitedeki saf BCl_3 gazının, bu tez çalışması çerçevesinde sunulan prosesin hammaddesi olarak gelecekte kullanılması, laboratuvar ölçekli bir prosesin seri üretime aktarılması yolunda itici güç olacaktır.
- Sonuç olarak, ülkemizde ilk defa gaz fazdan redüksiyon yöntemi ile saf elementer bor tozları farklı kristal yapılarında üretilmiştir. Ayrıca, elementer bor tozu üretimi ulusal ve uluslararası ulaşılabilir literatüründe bulunmayan bir altlık malzemesinin kullanılmış ve altlık-bor ayırma soruna bir çözüm getirilmiş olmasının, konu ile ilgili literatüre büyük katkı sağladığı düşünülmektedir. Literatüre yapılan diğer bir katkı ise, β -rombohedral yapıda borun düşük sıcaklıkta gaz fazdan sentezlenebilir olduğunun kanıtlanmasıdır.

KAYNAKLAR

- Agaogullari D., Balci O., Duman I.,** 2010. The Production of BCl_3 Gas from Mechanochemical Reaction Product Containing Elemental Boron and Magnesium Oxide, *TMS 2010 139th Annual Meeting & Exhibition*, Seattle, Washington, USA, February 14-18.
- 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.
- 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.
- Bozkurt D.,** 2007. Bor karbür orijinli bor triklorür gazından IR lazer ile sürekli akış altında fosgen giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Callmer B.,** 1982. An accurate refinement of the β -rhombohedral boron structure, *Acta Crystallographica Section B*, Vol. 33, No. 6, pp. 1951-1954.
- 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.,** 1951. Electrolytic production of elemental boron, *United States Patent*, No: 2572249 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.
- Cooper H.S., Heights S.,** 1961. Deposition of boron from fused salt baths, *United States Patent*, No: 2984605 dated 16.05.1961.
- Demirhan O.C.,** 2009. Yerli bor karbürden bor triklorür üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- 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.
- Eilbergleit B.I., Karamyshev N.M., Plyshevskij Y.S., Shulimovich E.D.,** 1983. Process for producing boron, SU 1004262 dated 15.03.1983.

- Fetterley G.H.**, 1951. Apparatus for the production of boron, *United States Patent*, No: 2542916 dated 20.02.1951.
- Fırat F.**, 2004. Gas Phase Reaction Kinetics of Boron Fiber Production, *Yüksek Lisans Tezi*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- 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.
- Hayami W., Otani S.**, 2007. The role of surface energy in the growth of boron crystals, *J.Phys.Chem.C*, Vol. 111, pp. 688-692.
- Hoard J.L., Newkirk A.E.**, 1959. An analysis of polymorphism in boron based upon X-Ray diffraction results, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 82, no. 1, pp. 70-76.
- Hoard J.L.**, 1961. Structure and Polymorphism in Elemental Boron, Borax to Boranes, **32**, pp. 42-52, Ed. Gould R.F., American Chemical Society Editorial Library, Washington.
- Holleman A.F., Wiberg N., Wiberg E.**, 2001. Inorganic Chemistry, pp.234-245, Academic Press, USA.
- Kahraman G.**, 2004. Bor Nötron Yakalama Tedavisinde Kullanılan Hızlandırıcıya Dayalı Nötron Kaynakları, *II. Ulusal Parçacık Hızlandırıcıları ve Uygulamaları Kongresi*, Ankara, Türkiye, Haziran 7-9.
- Kuehl D.K.**, 1970. Boron production, *United States Patent*, No:3488152 dated 06.06.1970.
- Kroll W.,J., Nies N.P., Fajans E.W.**, 1959. Production of elemental boron, *United States Patent*, No: 2893842 dated 07.07.1959.
- 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.
- Oganov A.R., Chen J., Gatti C., Ma Y., Glass C.W., Liu Z., Yu T., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L.**, 2009. Ionic high pressure form of elemental boron. *Nature*. Vol. 457, no. 12, pp. 863-867.
- 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.
- Setten M.J., Uijtewaal M.A., Wijs G.A., Groot R.A.**, 2007. Thermodynamic stability of Boron: The role of defects and zero point motion. *Journal of American Chemical Society*. Vol. 129, no. 9, pp. 2458-2465.
- Shalamberidze S.O., Kalandadze G.I., Khulelidze D.E., Tsurtssumia B.D.**, 2000. Production of α -rhombohedral boron by amorphous boron crystallization. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 154, pp. 199-203.
- 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.
- Suryanarayana, C.**, 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in Material Science*. Vol. 46, pp. 1-184.
- Talley C.P.**, 1965. Method of producing refractory monocrystalline boron structures, *United States Patent*, No: 3226248 dated 28.12.1965.
- TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası**, 2003. Bor Raporu.
- Url-1** <<http://www.boren.gov.tr/icerik.php?id=24>>, alındığı tarih 14.07.2010.
- Url-2** <<http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html>>, alındığı tarih 20.04.2010.
- Url-3** <<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp>>, alındığı tarih 27.04.2010.
- Url-4** <<http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production.htm>>, alındığı tarih 28.04.2010.
- Url-5** <<http://www.nnt.com.tr/Bor/BorKullanimAlanlari.html>>, alındığı tarih 16.07.2010.
- Url-6** <<http://webbook.nist.gov/chemistry/vib-ser.html>>, alındığı tarih 14.07.2010.
- Url-7** <<http://www.speclab.com/elements/boron.htm>>, alındığı tarih 14.07.2010.
- Weintraub E.**, 1913. Metalloidal Material, *United States Patent*, No: 1074672 dated 07.10.1913.
- Werheit H., Schemechel R., Kuhlmann U., Kampen T.U., Mönch W., Rau A.**, 1999. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 291, pp. 28-32.
- Werheit H., Filipov V., Kuhlmann U., Schwarz U., Armbrüster M., Leithe-Jasper A., Tanaka T., Higashi I., Lundström T., Gurin V., Korsukova M.**, 2010. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 11, no. 2, pp. 1-27.
- Will G., Kiefer B.**, 2001. Electron deformation density in rhombohedral α -boron. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Vol. 627, no. 9, pp. 2100-2104.
- Woods W.G.**, 1994. An Introduction to Boron: History, Sources, Uses and Chemistry. *Environ. Health Perspect.* Vol. 102, no.7, pp. 5-11.

- 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.
- Xu T.T., Zhen J.G., Wu N., Nicholls A.W., Roth J.R., Dikin D.A., Ruoff R.S.**, 2004. *Nano Letters*, Vol. 4, no. 5, pp. 963-968.
- Yıldiran, H., Güler S.D.**, 2006. The production of elemental boron (amorphous and crystallic) in a simple and economical method, *World Intellectual Property Organization Patent*, No:135350 dated 21.12.2006.
- Zarechnaya E.Y., Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N.**, 2009. Polarized Raman spectroscopy of high-pressure orthorhombic boron phase, *High Pressure Research*, Vol. 29, no. 4, pp. 530-535.
- Zarechnaya E.Y., Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Miyajima N., Filinchuk Y., Chernyshov D., Dmitriev V.**, 2008. Synthesis of an orthorhombic high pressure boron phase, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9, pp. 1-4, from <http://iopscience.iop.org/1468-6996/9/4/044209>.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Özge BALCI
Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 23.06.1985
Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yayın Listesi:

- **Balci Ö.**, Küçükoğlu Ö., Çakır O., Kartal G., Timur S., 2008. Titanyumun Hassas Dökümü için Seramik Kalıp Hazırlanması, Proses Dizaynı ve Koşulların Optimizasyonu. *14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, ISBN 978-9944-89-611-5, ss. 583-590, Ekim 16-18, İstanbul, Türkiye [Genç Araştırmacı Ödülü].
- **Balci O.**, Agaogullari D., Aynibal F., Demirhan O.C., and Duman I., 2009. Thermogravimetry-Differential Thermal Analyses and X-Ray Diffraction Studies on the Mechanochemical Reaction Mechanism of TiO_2 - B_2O_3 -Mg and Ti - B_2O_3 -Mg Systems. *Romanian Conference on Advanced Materials ROCAM 2009*, ISSN 1842-3574, p.118, August 25-28, Brasov, Romania.
- **Balci O.**, Agaogullari D., Duman I., 2009. The Production of HfO_2 - HfB_2 Composite Powder From HfO_2 , B_2O_3 and Mg by Solid State Reaction and Subsequent Annealing. *25th Regional Conference on Solid State Science & Technology RCSSST 2009*, Abstract Book, p. 89, December 21-23, Penang, Malaysia.
- Agaogullari D., **Balci, O.**, Duman I., 2010. The Production of BCl_3 Gas from Mechanochemical Reaction Product Containing Elemental Boron and Magnesium Oxide. *TMS 2010 139th Annual Meeting & Exhibition*, Abstract Book, p. 303, February 14-18, Seattle, Washington USA.
- **Balci O.**, Agaogullari D., Duman I., 2010. A Study on Crystallization Mechanism of Amorphous Boron. *19th International Conference on Metallurgy and Materials METAL 2010*, Abstract Book, p.151, ISBN 978-80-87294-15-4, Proceeding E-book: Abstract No-317, May 18-20, Roznov pod Radhostem, Czech Republic.

- 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.
- Ağaoğulları D., Gökçe H., **Balci Ö.**, Duman İ., Öveçoğlu M.L., 2010. Synthesis of Magnesium Borates by Mechanically Activated Annealing. *11th International Conference on Ceramic Processing Science ICCPS-11*, August 29-September 1, Zurich, Switzerland [Kabul edildi].
- Agaogullari D., Gokce H., **Balci O.**, Duman I., Ovecoglu M.L., 2010. A Sequential Process for Synthesizing Chromium Boride-Chromium Nitride Composite Powder. *17th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE 2010*, September 5-10, Annecy, France [Kabul edildi].