

BOR CEVHERLERİ VE BOR'UN ÇAĞIMIZ VE GELECEKTEKİ ÖNEMİ

Doğan ÇEÇEN *)

ÖZET :

Dünyanın büyük borat rezervleri Türk i yede ve Amer ikada bulunmaktadır. Bu makale borun kullanım yerleri ve önemin-i belirtmek için hazırlanmıştır.

ZUSAMMENFASSUNG :

Die wichtigen und grösseren Boratreserven der Welt sowie Borasit und Colemanitvorkommen befinden sich in der Türkei und Amerika. Die Borminerale und ihre Verbindungen haben eine gute Stellung in der Waschmittel, Kernphysik, Chêneale, Textil, Glas, Métallurgie usw. industrien. Im vorliegendem Bericht wurde eine Einführung in die Borgeschichte gegeben, dann spezielle Verwendungsgebiete der Bor verbindungen erleutert, um die wichtigen Lage unserer Boratreserven ins Licht zu stellen.

I Giriş:

Amerika Birleşik Devletleri ve Rusya dışındaki en büyük bor cevheri rezervleri yurdumuzda bulunmaktadır.

Bor cevherlerinden elde edilen metalik bor ve çeşitli bor bileşikleri, çağımızda nükleer enerji, jet ve roket yakıtı, gübre, eczacılık, kimya, yüksek özellikli cam, fiberglas ve daha birçok sanayi dalında emsalsiz birer malzeme olarak kullanılmaktadır.

Dünya istatistiklerine ve tahminlerine göre bor ve bor bileşikleri, aynı gayeler için, gelecekte daha da çok kullanılacaktır.

Bu gerçekler gözönüne alınarak, bor ve bor bileşiklerinin, dolayısıyla büyük borat rezervlerimizin sanayideki önemli yerini belirtmek ve bu konuda toplu bir bilgi vermek gayesiyle aşağıdaki yazı hazırlanmıştır.

n. Genel Bilgi :

Boraks gibi bazı bor bileşikleri, orta çağdan beri bilinmektedir. Boraks, adının Arapça'da beyaz anlamına gelen bir kelimeden geldiği zannedilmektedir.

İlk defa Homberg 1702 de boraksı demir-sülfatla birlikte ısıtarak bor asidini elde etmiştir. Baron ise ilk defa bor asidinden boraksı elde etmeyi başarmıştır. Tam manasıyla saf olmayan ilk elemanter bor, 1808 de Gay - Lussac, aynı zamanda Thénard tarafından, bor asidinin potasyum ile redükte ve

Davy tarafından- elektrolizi yoluyla elde edilmiştir. İlk defa kristalle bor, 1909 yılında Weintraub tarafından üretilmiştir. 1895 de magnezyum'un en iyi redüksiyon malzemesi olduğu, Moisson tarafından tesbit edilmiştir. Ancak, bornitrürün magnezyumla redükte edilmesini esas alan bu metotla saf olmayan bir süboksit elde edilebilmiştir. Weintraub tarafından yapılan analizlerde, % 84 B, 0,6 Mg, 0,2 Fe, 14,5 O ve eser halinde bornitrür tesbit edilmiştir.

Bor, periyodik sistemde 5 ci sırada bulunur. Atom ağırlığı 10,82 dir. Yegane ametal olarak periyodik sistemin III to grubuna (Bor, Alüminyum, Galyum, İndiyum, Talyum) dahildir. Komşuları, Al, Be, C dur. Tabii olarak teşekkül etmiş, bor, izotop 10 (% 18,13) ve izotop 11 (% 81,17) in bir alaşımıdır.

II. Yeryüzüne Dağılışı ve Mineralleri :

Yer kabuğu (Litosfer) takriben % 0,0003 oranında bor ihtiva eder. Hemen hemen her türlü zeminde ve organizmada bor'a raslanır. Tabiattaki önemi çok büyüktür. Bitkilerin kalsiyum ihtiyacının düzenleyicisidir.

Tabiatta serbest olarak teşekkül etmez. Daha çok boraskli ve boraks gibi oksijenli bileşikler halinde bulunur. Bu bileşiklerin suda az veya çok çözünmesi neticesi Hidrosferde % 0,001'e kadar bir bor zenginleşmesi meydana gelmiştir. Bu sebeple deniz, göl ve akarsularda bir miktar bor tuzuna raslanabilir. Teknik sahada önemli mineralleri, Borasidi,

*) Mad. Y. MUh. - Etibank - ANKARA.
Yayınlanmak üzere verildiği tarih : Mart/1968

Kolemanit, Uleksit, Boraks ve bunlardan daha önemlisi Kerndit (Razorit)'dir.

Halen bilinen rezervler arasında en önemlileri, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, % 75 Na - borat, % 25 kil tenörlü Kernit yatakları, Amerika Birleşik Devletlerinde, Kern County de Mohave Çölünde bulunmaktadır. Buna İbenzer diğer önemli bir yatak, Kaliforniya'daki Searles gölü boraks yataklarıdır. $\text{NaBO}_2 \cdot \text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, % 43 B_2O_3 , 13,8 CaO, 7,7 NajO, 35,5 H_2O bileşim ve tenörlü Uleksit yatakları, Kaliforniya, Nevada, Arjantin, Şili, Bolivya ve Peru'da bulunmaktadır.

$2\text{CaO} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, % 50,9 BJOJ, 27,2 Ca 0,21,9 H_2O tenor ve bileşimli dünya kolemanit yataklarının en önemlisi ise yurdumuzdaki Emet bölgesi teşekkülleridir. Bugünkü durumda borat rezervi bakımından Amerika'dan sonra ikinci sırayı işgal etmektedir. Kolemanit, ayrıca Kaliforniya ve Şili'de de vardır. $4\text{Ca} \cdot 0,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşimli pandermit, İsmi Bandırma'dan almıştır. Bu kesimdeki rezervlerin tükendiği talimin olunmaktadır. Tinkal olarak da isimlendirilen boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Kaliforniya, Nevadada Güney Amerika ve Tibet de vardır.

Tabu bor asidine (H_3BO_3) % 56,4 Rp_3 , 43v6 H_2O bileşimiyle sıcak su kaynaklarında ve volkanik buharlarda çözelti halinde İtalya'da Toskana bölgesinde rastlanmaktadır. Bor asidi burada Sassolin olarak isimlendirilmektedir. Bu kesimdeki 190 °C sıcaklık ve 1,5-5 at basınçlı buharlardan yoğunlaşan sularda 0,5 g/kg miktarında bor asidi bulunmaktadır. Bu sular buharlaştırılarak pul halinde bor asidi elde edilmektedir.

Borasit, (Stasfurtit, $5\text{MgO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2$), daha az bulunan bir mineraldir. Rusya'daki borat yatakları, Kırım, Kafkasya, Kuzey Kazakistan'da bulunmaktadır. İndersk'tekl Aşarit cevheri, $2\text{MgO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, % 9,48 -12,69 B ihtiva eder.

Genellikle, turmalin, % 8-12 oranında B_2O_3 ihtiva eder. Rusya, Dİmitrievsko vev Kliyiçevsko'daki turmalin - altın cevherlerinin, hazırlanmasında % 7 - 8 B_2O_3 tenörlü bir turmalin konsantresi elde edilmektedir.

IV. Kimyasal Özellikleri :

Bor, oksijenli ve halojenli bileşiklerinde daima 3 değerlidir. Hidrojen yanında 5 değerli de olabilir. Blemanter bor, oksijen ve azota karşı çok haris olup, bunlarla kolay birleşir. Masif bor, kimyasal yönden çok dayanıklıdır. Ancak 1000 °C den sonra bileşik teşkil etmeye başlar ve 1100 °C de bu olay çabuklaşır. 0,1 -10 mikron tane iriliğindeki toz bor, oda sıcaklığında yavaş yavaş okside olur.

Doymuş, tuz fluorür asidi ve sodyum hidroksite karşı tesirsizdir, güherçile + H_2SO_4 ile yapılan bir çözeltide erir. Derişik nitrik asit ve kral suyu bor'u (bor asiai haline getirecek şekilde oksitler. Derişik sülfürik asit 250 °C de fosforik asit 800 °C de tesir eder. 500 °C da kadar NaOH tesirsizdir, daha yüksek sıcaklıkta yavaş tesir eder. Na_2O_2 , Na_2CO_3 ve NaN_3 eriyiği ile kolayca reaksiyona girer. Bor, $6t>0^\circ\text{C}$ de parlak gri bir alevle yanar. Halojenlerle çok çabuk birleşik. 500 °C ye kadar kloro karşı dayanıklıdır. 500 °C nin üstünde bor triklorür (BCl_3) teşekkül eder. Kızıl derecede su buharı ve daha yüksek sıcaklıkta C ve SiO, tarafından redükte edilir. Borla iyodlu hidrojen infilak edecek tarzda reaksiyon yapar. Bor, potasyum permanganat ve kurşunoksit, antimuanoksit, kurşunnitrat ka-nışımı, sürtünme ve darbeyle detonasyona ihtiyaç olmadan İnfilak eder. 900 °C nin üstünde azotla bornitrür (BN) ve 2500 °C de karbonla borkarfbürü (B_4C) teşkil eder.

Sadece birkaç tür $\text{H}_3\text{B}\text{O}_3$ (Ortoborat) bileşiği vardır. En önemlileri, Skandiyum, itriyum ve İndiyum boratlarıdır. Aynı şekilde birkaç tür HBO_2 (Metaborat) bileşiği vardır.

Tabu olarak teşekkül eden ve sentetik olarak da yapılabilen tuzları, suyu az polibor asitleridir (poliboratlara). örnek olarak : Boraks, aynı zamanda tabii olarak da teşekkül eder.

Bortrioksit :

Bor (3) oksit (B_2O_3), bor asidinin ısıtılması ile elde edilir. Renksiz ve cam gibi bir yapıdadır.



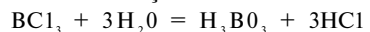
Bu ürün çok hidroskopiktir ve çok çabuk bor asidine dönüşür. Erime derecesi 580 °C nin biraz üstündedir. Erimiş bor (3) oksit, birçok metal oksidin çözücüsüdür.

Borasidi :

OrtoborasirM (H_3BO_3), beyaz yağlı parlak görünüşlü, 6 kenarlı pulcuklar halinde bir üründür. Çok zayıf bir asittir. Soğuk suda zor çözünür, sıcaklığın artmasıyla çözünme miktarı da artar. 0 °C de çözünme miktarı, 10,5 g/l 20 °C de 49,0 g/l, 100 °C de 379 g/l dir. Erime derecesi 169 °C dir.

Bortriklorür :

Bor (3) klorür (BCl_3), renksiz ve yavaş akıcı bir eriyik kıvamındadır. Uçucudur, buharlaşma derecesi 17,5 - 18,5 °C, donma derecesi -107 °C dir. Suda çabucak bor asidi ve tuz asidi haline dönüşür.



Bortrifluorür :

Bor (3) fluorür (BF_3), bir gazdır. 127,1 °C de erir ve -101 °C de donar. Kritik sıcaklık -12,5 °C, kritik basınç 49,2 at ve yoğunluğu 3,13 (760 mmK_g, 0 °C) ve 3,07 g/l (20 °C) dir.

Bu gaz 150 at de sıvı hale getirilerek çelik tüplerde depolanır.

Borkarbür :

Borkarbür (B_4C), siyah parlak kristalli, bir katıdır. Havada 1000°C ye kadar dayanıklıdır. Sertlik bakımından elmasla mukayese edilebilir. 1000°C de klorla az miktarda reaksiyona girer. Erimiş borkarbür süratle soğuduğunda grafit pulcuklan ayrılır.

Bornitrür :

Bornitrür (BN)'in korozyon özelliği üretme tarzına bağlıdır. Ne kadar yüksek sıcaklıkta elde olunmuşsa, kimyasal koroziyonlara karşı dayanıklılığı o kadar yüksektir. Yüksek sıcaklıkta preslenmiş bornitrür, NaOH hariç diğer korozif eriyiklere karşı dayanıklıdır. Havada 700°C temperature kadar dayanıklıdır. 700 - 1000°C arasında yavaş yavaş oksitlenir. Şeker veya benzeri organik maddelerle birlikte ısıtılınca fosforesans özelliği kazanır.

V. Fiziksel Özellikleri :**Metalikbor :**

Bor, elmastan sonra en sert elementtir. Gri - siyah kristalin veya amorf mikrokristalin ve kahve renkli, kokusuz bir yapıdadır. Sertliği 9 dur. Erime noktası 2300°C, buharlaşma noktası 2550° C dir.

Bor'un Fiziksel Özellikleri

özellik	Birim	Değeri
Sırası		5
Atom ağırlığı		10,82
İzotopları :		
B 10	%	18,83
B 11	%	81,17
Termik nötron - absorpsiyon kesidi :		
B 10	Barn*	4010
Bor	»	750
Kristal strüktürü	Tetragonal veya heksagonal	
Yoğunluk :		
Kristalin	g/cm ³	2,33
Amorf	»	2,34
Erime noktası	°C	2300
Sertlik	Mohs	9,3

1 Barn = 10⁻²⁴ cm²

Bor'un diğer bazı özellikleri henüz tam olarak tesbit edilememiştir. Bilhassa elektrik iletkenliği, çok değişkendir. Bor oda sıcaklığında çok az iletken, yüksek sıcaklıkta iletkenlik artmaktadır. Ayrıca bor içinde, çözünen karbon, iletkenliğe tesir etmekte ve % 0,1 oranındaki C ilâvesi iletkenliği çok artırmaktadır. % 7 - 8 miktarında C ilâve edilerek saf karbonun iletkenliğine yakın bir değer elde edilebilmektedir.

Bor, büyük bir nötron absorpsiyon kesidine sahiptir. Reaktörlerdeki reaksiyon, ${}^1_0\text{n} + {}^11_5\text{B} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^7_3\text{Li}$ şeklindedir.

Nükleer fizikte reaktör malzemesinin, bilhassa uranyum'un saflik derecesini belirtmek için, «Borekivalan» kıyası kullanılır. Bor, en iyi termik absorpsiyon malzemesi olduğundan, belirli bir absorpsiyon için ne kadar bor kesidine ihtiyaç olduğunun bilinmesi gerekir.

Borkarbür :

Elmastan sonra en sert maddedir. Yoğunluğu 2,5 g/cm³, rengi parlak siyahtır. Kimyasal ve mekanik yönden çok dayanıklıdır.

Bornitrür :

Sıcakta prese edilmiş bornitrürün yoğunluğu, 2,1 g/cm³ kadardır. Sertliği 2 dir (1000 °C), oda sıcaklığında çok serttir. 1600°C ye kadar olan işlerde kullanılır. 3000°C de sublim olur. Elektrik ve ısı iletkenliği gayet azdır.

Borürlerin özellikleri :

Borürler, termik ve kimyasal dayanıklılık gösteren, metalik özellikte ve yüksek sertlikteki malzemelerdir. Genellikle borürlerin sertliği, elmas (10) ile topaz (8) arasındadır. Metal karakterinden ötürü bilhassa TiB_2 ve ZrB_2 iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir. Periyodik sistemin 4, 5 6. cı gruplarındaki titan, zirkonyum, hafniyum, niob, tantal krom, molibden ve volfram borürleri, aynı şekilde metal karakterde olup çok sert malzemelerdir.

Titan, zirkonyum ve hafniyum diaborürleri ısıya çok dayanıklıdır. Tuz asidi ve HF tesir etmez. Borürler, ince taneli bir toz halinde üretilir.

VI. Elde edilmeleri :**Kernitten boraks elde edilmesi :**

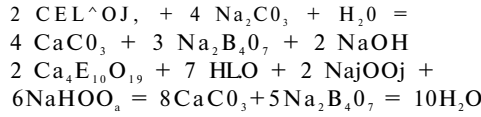
Kernitten saf boraks aşağıdaki şekilde elde edilir :

Kernit, sıcak suda karıştırılarak veya 3 at basınç altında, 130°C daki kazanlarda su da eritildikten sonra sıcak halde süzülür. Süzülen çözelti kristalizasyona tâbi tutulmakta ve «teknik boraks» elde edilmektedir. Süzme zorlukları ortama Na - alüminat ilâve

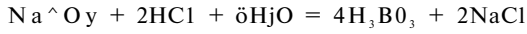
edilerek giderilir. Kristalizatörler mütemadi olarak da çalışmaktadır.

Uleksit, Kolemanit ve Pandermitten boraks elde edilmesi :

Kalsiyum boratlar, soda veya sodyum bikarbonat çözeltisinde basınç altında 100°C de veya ısıtılarak 120° - 140°C de çözünebilir hâle getirilmektedir :



NaHCO₃, açığa çıkan kireci karbonat halinde tutmaya yarar. Elde edilen ürün, tuz asidi veya sülfürik asitle muamele edilerek boraks, bor asidine dönüştürülür :



Kalsiyum boratlardan bor asidi elde edilmesi :

Tabii kalsiyum boratlar, H[^]SC[^] veya SO₃ ile HJBOJ haline dönüştürülür.

Ca₂B₆O₁₁ + 2SO₃ + 9H₂O = 2CaSO₄ + 6H₃BO₃. İnce öğütülmüş borat, 90°C de sülfürik asitle karıştırılıp süzülerek ortamdaki kalsiyum ve jips ayrılır. Çözelti, hayvansal kömürle muamele edilir. Sıcak olarak süzülür ve kristalizasyona tabî tutulur.

Borasitten bor asidi elde edilmesi :

Diğer boratlardan farkı, H₂SO₄ ile muamelede zor çözünen jips'in teşekkül edişidir. Borasit, bir miktar Mg ihtiva eder ki, bu da kolay çözünen magnezyum sülfatı meydana getirir. H₂SO₄ ile muamele tersinir bir reaksiyon verir. Magnezyumda dönüşmeye iştirak eder. Ancak serbest H[^]SC[^] az olduğu müddetçe Mg da ürüne az karışır.

Cevher teorik miktarın % 85 - 90₁ kadar H₂SO₄ ile 60°C de muamele edilip, 80° -90°C de 1 saat kadar karıştırılır. Elde edilen çözelti, % 6,5-7 kadar magnezyum oksit ihtiva eder. Kristalleşme esnasında bu iki ürün birbirinden ayrılır.

Kernitten bor asidi elde edilmesi :

Kernit suda çözüldükten sonra hızlı karıştırıcılar içinde % 78 lik H[^]SCH ile muamele edilir ve ortama metiloranj ilâve edilir. Mevcut demir, CaCl₂ veya hipokloridle oksitlenmiş olur. Arta kalan asit, kalsiyum karbonat ile söndürülür. Elde edilen çözelti, soğutularak kristalizasyona tabî tutulur. Bu işlem esnasında bor asidi kristal halinde ayrılır. Asit, saflaştırılmak üzere yeniden birkaç kristalizasyona tabî tutulur. 35 - 40 °C de Na₂SO₄ çözeltide kalmaktadır. Bu çözelti buharlaştırılarak Na₂SO₄ ayrılır.

Pandermit, aşarit ve boraks da aynı metotla işlenmektedir.

Elektroliz metodu ile metalik bor elde edilmesi :

Bor, KF₄ den K-klorür veya Br (3) oksitle birlikte elektrolize tâbi tutularak elde edilir.

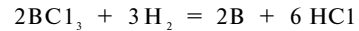
Anod, grafitle kaplanmış sıcağa dayanıklı malzemeden yapılmış bir tanktır. Katodlar çelik, levha veya silindir biçimindedir. Anodlar suyla soğutulur. Katodlar da benzer şekilde soğutulmaktadır. Elektroliz için gerekli akım şiddeti, 3000 A, gerilim 6 -12 V dur. Sıcaklık 650 - 1000°C arasındadır. Elektrolite bor (3) oksit ilâve edilerek anodda O₂ üretimi s[^]i&Dir. Bu O₂, karbonla birleşmektedir. Elektroliz neticesinde elde edilen 0,044 mm tane iriliğindeki bor, % 0,05 C ve % 0,15 Fe ihtiva eder. Bor (3) oksit ilâve edilmediği zaman, K - klorür, parçalandığından klor açığa çıkar. Serbest kalan K, K - flouboratı redükte ederek bor ve potasyum florürü teşekkül ettirir. Katoddan elde edilen bor, koka benzer bir yapıdadır ve ortalama % 99,41 B ihtiva eder.

Ayrıca elektrolitler, % 46,5 K - klorür, % 30 K-fluorür ve % 23,5 bor (3) oksitten yapılarak ortama hidrojen üflendiğinde % 97,5 saflığında bor elde edilir.

Diğer bazı metodlarda ise, Mg - borat ve Mg - fluorür elektrolitleri kullanılmaktadır.

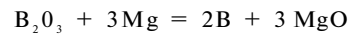
Termik disosiyasyon ile metalik bor elde edilmesi :

Bor (3) klorür veya 'bor (3) bromür 1000 °C de bakır - molibden veya volfram levha elektrodlan arasında ısıtılınca saf bor kristalleri elde edilir.



Metallotermik metod ile metalik bor elde edilmesi :

Bor (3) oksit ile magnezyum tozu, grafit potada redükte edilerek % 99,6 saflığında amorf bor elde edilir :



Genellikle borun oksitli bileşikleri Na, Mg, Ca ve Al gibi aktif metallerle redükte edilirler. Bu usulle daha çok borürler elde edilmektedir.

Bor izotoplarının ayrılması :

Erimiş alüminyumdan bor, AlB₁₂ bileşiminde bir ürün halinde kristalleştirme yoluyla ayrılabilir. Metalik parlaklıkta ve kare piramit kristalli bir yapıdadır. B 10, izotop B 11'e göre (38 Barn), 4010 Barn'lik bir absorpsiyon kesidine sahiptir.

Bu sebeple nükleer enerji tekniğinde önemli bir malzemedir.

Bor izotoplarını ayırmak için çeşitli metotlar vardır : elektromanyetik ayırma, ter-

modifiyasyon, kimyasal elektroliz, hipersorpsiyon, ekstraksiyon en önemlileridir.

$\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$ nun 5 m uzunluk ve 3,8 cm çapında bir fraksiyon kulesinde destilasyonu ile senede 280 g, B 10 elde edilebilir. Bu kuleden elde edilen B 10, kompleks bileşimli K - fluorür ile K - borfluorür haline dönüştürülür. Daha sonra eritme (sıcaklık) ve elektrolizle $\text{KB10F}_4 + \text{KCl}$ den metal katotta B 10 elde edilir.

Bornitrür elde edilmesi :

Bornitrür, borun, azot, amonyak ve azotlu oksijenle bir atmosfer basınçta ısıtılması He elde edilir.

Borkarbür elde edilmesi :

Borkarbür, susuz borasidi ile petrol kokunun grafit hücrede CaCO_3 ilâvesi ve 2500 - 2600 °C da ark yardımıyla elde edilir. İstenilen bileşime ulaşmak için ortama bor asidi ve karbon da ilâve edilir.

Değişik diğer bir metotta, 0,01 mikron altındaki borasidi tozu, Mg ve kömür tozu ile birlikte 1400°C de ısıtılır. Elde edilen ürün öğütülüp, HCl ile muamele edilerek ortamdaki Mg - oksit alınır.

Endüstriyel gayelerle, V, Pe, Mu, Zr, Ta, W, Nb, Si, Ti, Cr, Th, Mo, Co, Ni, Al ve U borürleri yapılır. Borürler, metal tozlarının 'borla birlikte zinterleştirilmesi suretiyle elde edilir. Çalışma sıcaklığı, 1800 - 2000° C dir. Zinterlemeye alçak basınçta veya vakum içinde, erime noktası yakınına kadar devam edilerek yabancı unsurlar uçurulur, bu suretle çok dayanıklı ve saf olan 'borürler elde edilir.

Bazı borürler, metaloksitleri, borasidi anhidritleri veya kalsiyumun bir oksit yahut fluorürü ile magnezyum veya lityumla karıştırılıp, anod vazifesi gören bir grafit potada eritilerek elde edilebilir. Borür, bilâhare kimyasal yolla ortamdaki ayrılmaktadır.

Borürlerin bir kısmı, Ca - borürde olduğu gibi, alüminyum elektrolizinde akışkan katotta teşekkül eder. Buradaki elektrolit, 3 kısım bor asidi, 1 kısım Ca - oksit, 10 kısım Ca - klorürden meydana gelmiştir. % 61 B muhtevalı CaB_n kristalleri, elektrolitten HCl ile yıkanarak ayrılır. Termik yolla metal oksitleri, bor (3) oksit karışımları, alüminyum, magnezyum, silisyum ve karbon ile redükte edilir. Borkarbür muamelesinden sonra metal veya metal oksidi bir grafit potada C ilâvesiyle hidrojenli veya vakumlu bir atmosferde ısıtılarak neticede karbür elde edilir.

Alüminotermi metodu ile ferrobor elde edilmesi :

Ferrobor, bor'u çelik ve demire karıştırmak için yapılan bir ön üründür.

Ca - borat veya susuz bor asidi ile kireç, demir veya demir oksitleri karıştırılınca alüminotermi reaksiyonu meydana gelir.

Alüminyum tozundan yapılan briket, bor (3) oksit, demir ve su camı karışımı alevde ısıtılırken ortama W, Cr, V, Mn, Si, Mo ve Zr ilâve edilir.

Alüminotermi usulüyle elde edilen karbonsuz ferroborda, % 20 B, 2-6 Al, ve geri kalan kısım, Fe den ibarettir. Kırılgan olup, metalik parlaklık arzeder. Oldukça iyi bir reaksiyon kabiliyetine sahiptir.

Ferrosilisyum redüksiyonu ile ferrobor elde edilmesi :

Bortriksid ile CaO, ferrosilisyum içinde 1460°C de % lik bir ferrobor yapar. Diğer bir metotta Ca - borat pelletinin ferrosilisyum ve su camı ile birlikte elektrik fırınında 2000°C da ısıtılmasıyla ferrobor elde edilebilir.

Karbon redüksiyonu ile ferrobor elde edilmesi :

Ferrobor, aynı zamanda karbon, redüksiyon malzemesi olarak kullanılarak elde edilebilir. Fakat ferroborda fazla C muhtevaları istenmez.

Krom - bor, nikel - bor, bakır - bor alaşımlarının elde edilmesi :

Borlu bu alaşımlar, alüminotermi yoluyla, alüminyum, klorat, kromoksit ve bor mineralleri (Krom - bor, % 15-20 B) ile alüminyumklorat, nikeloksit ve bor mineralleri (Nikel - bor, % 5-10 B) ve bakır, alüminyum ve bor mineralleri (Bakır - bor, % 5 B) karışımıyla elde edilir.

Krom - bor, kaynak elektrodu imâlinde ve kromun sertleştirilmesinde, nikelbor, asitlere dayanıklı alaşımlar, bakır - bor ise alaşımların sertleştirilmesinde kullanılır.

VII. Malzemenin işlenmesi :

Bor :

Bor, borkarbür veya bornitrürden yapılmış bir potada azotlu atmosferde eritilir. Borkarbürlerde olduğu gibi, % 10 kadar poliokrilat ilâvesiyle çelik potalarda yoğunlaştırılabilir. Toz halinde bor, kullanılacağı yere göre sıcak veya soğuk preslenerek zinterlegmeye tâbi tutulabilir. Sıcak presleme 2000 °C de yapılır. Tavlama, He veya Ar atmosferinde yapılır.

Borkarbür :

Borkarbür, havada 1000°C ye kadar dayanıklıdır. 2200°C de kendi kendine zinterle-

gir. Daha çok toz halindeyken şekil verilir. Alüminyum, 600° C de bağlayıcı madde olarak kullanılır. Nikelde bağlayıcı madde olarak kullanılabilirse de 1100° C de ötektik vermeye başlar. Bu sebeple 1100° C üzerindeki sıcaklıklarda en iyisi Cu ve Fe kullanmaktır. Zinterlenen malzeme makinada zor işlenir. Taşlama iğinde elmas, bazı hallerde korendon kullanılır.

B₂O₃ bağlayıcın borkarbür, suya karşı dayanıksızdır. Kurşunborat kullanılarak bu mahzur giderilir. Kurşunborat ayrıca bortriokaidin aksine hidroskopik değildir. Her iki bağlayıcı ile 800 - 1000° C da preslenir.

Borkarbürden yapılan levhaların yoğunluğu 1,8 kadar olduğundan bazı işlerde kullanılır.

Bornitrür :

Bornitrür yüksek sıcaklık ve basınç altında preslenerek grafitte benzer yapıda, fildişi renkli bir malzeme elde edilir. Ortalama % 97 BN bileşimindedir. (% 2,4 Boroksit, 0,25 SiO₂, 0,15 Al₂O₃, 0,08 C)

Sıcak preslenen bornitrür, birçok seramik malzemeye göre daha az kırılmandır. Mekanik bakımdan serttir, delme ve kesme işlemlerinde kullanılır.

VIII. Kollanma yerleri :

Atom reaktörlerinde :

Borlu çelikler, titan - bor alaşımları, borkarbürler veya boral reaktörlerde nötron akımı iğinde kullanılır Paslanmaz borlu çelik (% 5 B), nötron absorbant olarak tercih edilir. Takriben her bor atomu bir nötron absorbe eder ve tesirli halini kaybeder. Borlu çubuklar daha çabuk ve muntazam yanar. Bor daha çok seyyar reaktörlerde, yani nötronların absorbe edilmesinin gerektiği yerlerde tercih edilir. Esaslı bir koruyucudur.

B 10 izotopu, bor'a göre 10 misli büyük absorpsiyon kesidine sahip olduğundan aynı gaye için tercihan kullanılır. B 11 izotopu ise, küçük absorpsiyon kesitli olduğu için, aktif elemanın muhafazası ve reaktörü kaplama işlerinde kullanılır.

Nötron absorpsiyonunda :

Atom reaktörlerinde kontrol işlemleri için kullanılan çubuklar, yüksek mukavemetli bir çelik veya alasmadajn yapılır. Tercih ed'len malzeme, bor, kadmiyum, hafniyumdur. Atom ağırlığının ve yoğunluğunun düşük olması sebebiyle, bor tercih edilir. Ağırlıkça kadmiyuma göre üç misli daha avantajlıdır. Şöyleki :

	Nötron Absorpsiyon Kesidi	Ağırlığı	Yoğunluk
Bor	750	10,82	2,33
Kadmiyum	2400	112,41	8,64
Cd : B	32	10,4	3,7

Ayrıca 2300° C lik yüksek erime sıcaklığı (kadmiyumunki 321 °C) ve kimyasal dayanıklılığı reaktör tekniğinde avantajdır. Nötron bombardımanı neticesi istenmeyen radyoaktif bileşimler yapmaz. Borun çok zayıf bir gama radyasyonu vardır. Kadmiyum ise nötron bombardımanından sonra 6 Me V şiddetinde gama ışınlan yayar ve dayanıklı olmayan 4 izotop verir.

100.000 kW lik bir reaktörde kontrol işlemleri için 50 kg bor kâfidir.

Norveç'deki Boiling Water reaktörü bir deneme esnasında bor asidi ile boğularak faaliyeti bir anda tamamen durdurulabilmiştir.

Borkarbür ;

Atom reaktörlerinde borkarbürden yapılmış borular emniyet çubuğu olarak kullanılır. Enerji ayarı iğinde kullanılan çubuklar, suyla soğutulan bor karbür çubuklarıdır. B 10 atomları, nötron absorbe ederek Li ve He gazı neşreder. C 12 ve B 11 atomları nötron moderatörü olarak vazife görür.

Borkarbür, radyoaktif ışınların tesiri ile önce sertliğini kaybeder, daha sonra parçalanarak ufalanır ve bu arada % 36 kadar zayıt verir.

Atom reaktörlerinde bornitrür kullanılması halinde hasıl olan Li, malzeme iğinde kalmakta, He ise soğutma görevi yapan Na tarafından tutularak zararsız hale getirilmektedir.

Bu gaz, reaktörlerde emniyet gazı olarak kullanılır. Avantajı donanımlarının ucuz oluşudur.

Nötron izolatörü olarak kullanılması :

Boral :

Boral, % 65 Al, % 35 borkarbürden yapılmış büyük nötron kesitli bir malzemedir. Bu malzemedden yapılan 6.4 mm kalınlığındaki levha, 640 mm kalınlığındaki beton plâkların izolasyon gücüne sahiptir.

Bu malzemeyi imâl için,, B₄C tozu, gereği kadar alüminyumla karıştırılıp grafit potalarda 670° C de eritir. Elde edilen alaşım, 3 mm kalınlığındaki alüminyum levhalar arasında 600° C de haddelenir ve bu şekilde ince bir plâk elde edilir. Tavlamaya ihtiyaç yoktur. Plâğın ağırlığı çok azdır. Bu sebep-

Uçak ve roket inşasında kullanılan çeliğe % 0,01 - 0,2 B ilâve edilmektedir. Üretim, elektrik fırınlarında hurda çeliğe bor ilâvesi şeklinde yapılmaktadır. Bu çelikler 1025°C de dövülüp preslenmekte ve 775 °C de işlenmektedir. Haddemede malzeme çatlayabilir. Çeliklere 180- 1000 °C da tavlanylabilir, su verilerek azamî sertlik elde edilir. Sert metal kalemlerle işlenmekte ve kaynak edilebilmektedir. Korrozyona dayanıklılığı diğer çeliklere göre daha fazla değildir.

Yan ilebgen tekniğinde kullanılması :

Bor, % 99.9999 saflığında olmak şartıyla altınlı bir alaşımı yapılarak elektronik sanayiinde kullanılır. Ancak borun erime derecesi çok yüksek olduğundan saf bor elde etme oldukça zor ve masraflıdır. Bu gaye için, bornitrür veya preslenmiş bortuzu, bornitrürden yapılmış bir pota içinde asal gazlı ortamda eritilir % 1 den fazla B muhtevalı alaşım elde etmek için, Au - Mg alaşımından faydalanılır. Bu alaşımı vakum içinde 2000°C de eritilerek buna B ilâve edilir. Bu halde, B, zinterleşmiş hale gelir. Neticede Au - Mg - B alaşımı vakum içinde Mg nin tamamı uçuncaya kadar 2000°C da kavrulur. Böylece serbest Au - B alaşımı elde edilir.

Bor bileşiklerinin kullanılışı :

Borürler :

Cr, Mo, Ti, Tn, Ni, Zr, Hf, ve Ce, borürleri, roket egzosu, türbin kanadı, sıcaklık iletkeni, elektrik kontağı ve pota imâlinde kullanılır.

La - heksaborür, metalik özellikte, termik ve kimyasal yönden dayanıklı bir malzeme olduğundan elektroliz işlemlerinde katod malzemesi olarak kullanılır. Zr - borür, sıcaklık değişimleri ve koroziyona karşı çok dayanıklıdır. Bu sebeple termoelementlerde koruyucu kaplama ve pota malzemesi olarak kullanılır. Zr ve Ti borürleri veya karbür karışımları, alüminyum elektrolizinde hücreleri kaplamada tercih edilir.

Borkarbür :

Borkarbür, elmasdan sonra ikinci sert malzemedir. Bir miktar toz elmasla karıştırılarak macun halinde parlatma işlerinde kullanılır.

Borkarbür ayrıca sert girişler, çıkışlar, masterlar, mikrometreler, havanlar, taşlama elemanları, pres kalıbı yapmada kullanılır.

Bornitrür :

Grafite benzer heksagonal pullu bir yapıya sahiptir. Hareketli ve sürtünen ele-

manian yağlama işlerinde kullanılır. Ayrıca değişik bÜeşimde imâl edilerek, roketlerde yanma odalarını kaplamada, yüksek sıcaklık izolatörü olarak feza kapsüllerinde, çeliğe ilâve edilerek jet türbini kanadı yapımında kullanılır.

Yüksek basımda ve 1700°C de imâl edilen kübik bornitrür «Borazon» sondaj işlerinde kullanılır. Elmas, 870°C de yandığı halde borazon 1930°C da dahî dayanıklıdır.

Jet ve roket yakıtlannda kullanılışı :

Boranlar (H₃B) renksiz sıvı veya gazlardır. Jet uçaktan, en fazla hıza atom ağırlığı en az olan yakıtlarla ulaşabildiğinden, boranlar bu gaye için en uygun olan yakıtlardır. Çok büyük enerji vererek hemen okside olurlar. Borhidrür, jetlere, borfluoroksit (F₂O) veya su ile birlikte çok büyük bir hız kazandırır. Borhidrür, su veya nemli hava ile infilak edecek tarzda reaksiyon, yapar.

Penta, dekaboran ve alkilboran istihali için, K-borhidrür kullanılır.

Kaplama işlerinde kullanılışı :

Borla kaplama yapmak için, bor 5-10 tor basınç ve 2500 °C de buharlaştırılıp, kaplanacak malzeme bu buhar içinde tutulur. Borlu yüzeylerin - refleksiyon özelliği, platin-den daha iyidir. Ayrıca B₆H₆, 1,5-2 tor basınç ve 350-400°C da ısıtılarak metallerin yüzeyi borla kaplanır.

Ni-B-Cr koruyucu kaplaması, çok ince öğütülmüş sermet* tozundan ibarettir. Bu malzeme ile kaplama iki yolla yapılmaktadır. Kaplanacak metal, ya erimiş sermet içine daldırılmakta veya sermet, 1200 - 1300°C da metal yüzüne püskürtülmektedir. Elde edilen yüzey, aşın sıcaklığa çok dayanıklıdır ve gayet iyi mekanik özelliğe sahiptir.

Bu tür malzemeler, petrol rafinerilerinde, boruların kaplanması, uçakların türbin ve fren donanımlarında kullanılır.

Bor'un diğer bileşiklerinin kullanma yerleri :

Emaye işlerinde % 25-40 oranında boraks kullanılır. Bor silikatlı camlar sıcaklık değişimlerine karşı çok dayanıklıdır. Genleşmeleri azdır ve iyi işlenebilirler. Bu camlardan, vakum aparatları, radyo ve diğer verici lambaları, röntgen ve televizyon lâmbaları yapılır. Boratlar, porselenin camlaştırılması ve tops kalitesinin yükseltilmesinde kullanılır.

*) Sermet = Metallerin karbür, nitrür, borür ve silisürleri olup, yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı toz haldeki malzemelerdir.

Kaynak işlerinde bor bazlı malzemeler, kolaylık sağlar. Borat tuzları, ahşap ve kumaş gibi yanıcı malzemenin yanmaya karşı direncini artırır. Fotoğrafçılıkta ve kazeinin çözülmesinde, fiberglas yapımında tercih edilir.

Borik asit, bakterileri öldürücü tesiriyle ilaç (ıgöz ilaçları olarak) ve konserve sanayiinde kullanılan bir malzemedir, kokusuz ve tatsızdır.

Bortriklorür, naftalin, etilen ve benzeri hidrokarbonlardan yağları elde etmek için katalizör olarak kullanılır.

Bortriflüorür bir çok sentez ve polimerizasyon işleminin en önemli katalizörüdür.

Borfosfat (B_2O_3), petrol sanayiinde olefin izomerizasyon ve dehidrasyon işlerinde katalizör olarak kullanılır.

Alüminyum ve alüminyum alaşımları, fluobor asidi ile yapılan banyolarda parlatılıp cilalanır. Fosfatlama işlerinde faydalıdır.

Sodyumborhidür ($NaBH_4$), K-borhidür, A ve B, vitaminleri ile antibiyotikler, hormon ve saf kimyasal maddeler elde etmek için kullanılır. Ayrıca, H elde etmek için redüksiyon malzemesi olarak kullanılır.

IX. Bor'un Zehirli Tesirleri :

Bor, eser miktarda olmak şartıyla bitkilerin gelişmesi için ne kadar lüzumlu ise, fazlası da İnsan, hayvan ve bitki sağlığına çok zararlıdır. Böyle olmakla beraber, bor asidi ve boraks, ilaçlarda ve temizleme tozlarında uygun dozda kullanılmaktadır. Bor asidi, 1 grama kadar zararsızdır. 8 gramı insanı öldürür.

Boranlar en zehirli bileşiklerdir. Diöboran akciğere, dekaboran sinirlere tesir eden kuvvetli zehirlerdir. Bor bileşiklerinin bu zehirli tesirinin mekanizması henüz izah edilememiştir. Ayrıca zehirlenmeyi önleyici bir madde de bulunamamıştır.

Zehirli tesirlerden en iyi korunma çaresi, borlu ortamlarda havanın temiz bulundurulması ve tercihan slika - jelli bir maske kullanmaktır.

R E F E R A N S L A R

- 1] Miller : Mineral Facts and Problems, (1965)
- ! 2] Schreiter : Seltene Metalle, (1963)
- 3] Adams : The Encyclopedia of Chemistry, (1957)
- \ 4] Crafts : Boron and Boron Alloys, Encyclopedia of Chemical Technology, (1948)
- \ 5] Dautzenberg : Bor und Verbindungen, Ullmans Enzyklopedie der Technische Chemie, (1953)
- 6] Erdmann - Jesnitzer - Kahle : Bor in Vergütungs und Einsatzstählen, Neue Hütte 1, (1956)
- ; 7] Finlay : Borverbindungen für Atomkernenergiezwecke, (1957)
- * 8] Goldschtein : Eigenschaften von borhaltigen Stahl, Stahl 17, (1957)
- 9] Grange : Boron, Calcium, Columbium and Zirconium In Iron and Steel, (1957)
- .10] Haag : Reduction of Bor, (1957)
- *11] Heinerth : Technologie der Borverbindungen, Ohemisdhe Technologie, (1958)
- 12] Kors : Gesundheitsscha'den durch Bor, Berufskrankheiten, (1952)
- 13] Lippert : Boron in Ferrous Metallurgy, (1943)
- 14] Moore : Chrom - Nickel - Bor - Cermet als Schutzschicht für schwach legierte StShle.
- *15] Muratsdh : Handbuch des Hüttenmanns, (1956)
- *16] Nies : Preparation of Boron by fused Salt electrolysis, (1960)
- .17] OEEC : Borides in Powder Metallurgy, (1955)
- ;i8] Johnstone : Boric Acid and Borates, (1954)
- |19] Blocher : Nitrides in High Temperature Technology, (1956)