

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**ENDÜSTRİYEL BOR ATIKLARINDAN BORUN GERİ
KAZANIMI VE NANOBOROKSİT ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANIL KARAAĞAÇ

BALIKESİR, ARALIK - 2015

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**ENDÜSTRİYEL BOR ATIKLARINDAN BORUN GERİ
KAZANIMI VE NANOBOROKSİT ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANIL KARAAĞAÇ

BALIKESİR, ARALIK - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Anıl KARAAĞAÇ tarafından hazırlanan “ENDÜSTRİYEL BOR ATIKLARINDAN BORUN GERİ KAZANIMI VE NANOBOROKSİT ELDESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 18.12.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof.Dr Mehmet DOĞAN

Üye
Prof. Dr. Mahir ALKAN

Üye
Doç. Dr. Hamdi KARAOĞLU


.....

.....

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez çalışması Güney Marmara Kalkınma Ajansı tarafından
TR22/14/ÖSMDP2/0008 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**ENDÜSTRİYEL BOR ATIKLARINDAN BORUN GERİ KAZANIMI VE
NANOBOROKSİT ELDESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ANIL KARAAĞAÇ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR.MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, ARALIK - 2015

Çalışmanın amacı bor tesisi atıklarından borun geri kazanılarak bor mineralleri ve/veya bileşiklerini katma değeri yüksek nanoteknolojik endüstriyel ve teknolojik ürünlere dönüştürerek ileri teknoloji gerektiren sektörlerde kullanımını yaygınlaştırmak; ülkenin ekonomik kalkınmasına ve refah düzeyine katkı yapmaktır. Bu kapsamda şlam halinde temin edilen bor atığı kurutuldu, öğütüldü, sülfürik asitte çözüldü, ısıtılıp-soğutularak kristallendirildi ve böylece borik asit elde edildi. Borik asitin 280 °C’de 10 saat kalsine edilmesiyle boroksit ve boroksidin farklı örnek/bilye oranlarında, farklı sürelerde ve farklı öğütme hızlarında öğütülmesiyle de nano-boroksit elde edildi. Nano-boroksit yeni kullanım alanları kazandırmak için eritme yöntemine göre nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitleri sentezlendi. Atığı, borik asiti, boroksidi, nano-boroksidi ve nanokompozitleri karakterize etmek için X-ışınları kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi, fourier transform infrared-attenuated total reflectance spektroskopisi (FTIR-ATR), diferansiyel termal analiz/termogravimetri (DTA/TG), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve optik temas açısı cihazları kullanıldı. XRD, TEM ve AFM analizlerinden nano-boroksidin sentezlendiği ve DSC ölçümlerinden de nano-boroksidin naylon 6’nın camsı geçiş sıcaklığını iyileştirmek için kullanılabileceği belirlendi.

ANAHTAR KELİMELEER: Nano-boroksit, öğütme, karakterizasyon, nanokompozit.

ABSTRACT

RECOVERY OF BORON FROM INDUSTRIAL BORON WASTES AND NANO-BOROXIDE PRODUCTION

MSC THESIS

ANIL KARAAĞAÇ

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, DECEMBER 2015

The aim of this study is that boron was won back from boron plant waste, boron compounds and/or minerals were converted high value-added industrial and technological products to promote the use of nanotechnology in the sectors that require advanced technology, it was to contribute to the country's economic development and prosperity. In this context, boron waste obtained as sludge was dried, grinded, dissolved in sulfuric acid, crystallized with heating and cooling, and thus obtained boric acid. Boron oxide was obtained by calcination process at 280 °C for 10 hours from boric acid. Then, nano-boron oxide was obtained by milling at different sample/ball ratios, times and grinding speeds of boron oxide. To win new using areas to nano-boron oxide, nano-boron oxide/nylon nanocomposites areas was prepared according to melting method. Waste, boric acid, boron oxide, nano-boron oxide and nanocomposites were characterized using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, Fourier transform infrared-attenuated total reflectance spectroscopy (FTIR-ATR), differential thermal analysis/thermogravimetry (DTA / TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and optical contact angle devices. XRD, TEM and AFM results showed that boron oxide was in the nano-size. From DSC analysis, nano-boron oxide can use to improve the glass transition temperature of nylon.

KEYWORDS: Nano-boronoxide, grinding, characterization, nanocomposite

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Borun Tarihçesi	1
1.2 Borun Oluşumu	2
1.3 Bor	3
1.4 Borik Asit	5
1.4.1 Borik Asit Üretimi	5
1.4.2 Borik Asitin Kullanım Alanları	5
1.5 Boroksit (B ₂ O ₃)	6
1.5.1 Boroksit Üretimi	7
1.5.2 Bor Atıklarının Değerlendirilmesi ve Çevreye Olan Etkileri	7
1.6 Cevher Zenginleştirme Yöntemleri.....	8
1.6.1 Boyuta Göre Sınıflandırma ve Ayıklama (Triaj)	8
1.6.2 Gravite ile Zenginleştirme	8
1.6.3 Manyetik Ayırma	9
1.6.4 Elektrostatik Ayırma	9
1.6.5 Kimyasal Zenginleştirme	9
1.6.6 Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme	10
1.7 Nano Teknoloji.....	10
1.7.1 Nanokompozitler	11
1.7.2 Nanotozlar	12
1.7.2.1 Nanotozların Üretimi	13
1.7.2.2 Süperkritik Akışkan Nanotoz Üretimi	13
1.7.2.3 Nanotozların Önemi ve Kullanım Alanları.....	14
1.8 Karakterizasyon.....	14
1.8.1 FTIR-ATR Analizi	14
1.8.2 Termal Gravimetrik Analizler	15
1.8.3 X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)	16
1.8.4 BET Yüzey Alanı	16
1.8.5 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	16
1.8.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	17
1.9 Literatür Özeti	17
1.10 Çalışmanın Amacı	18
2. MATERYAL VE METOD	20
2.1 Materyal.....	20
2.2 Metod.....	20

2.2.1	Bor Atığından Nano Boroksit Sentezi	20
2.2.1.1	Kristalizasyon	20
2.2.1.2	Kalsinasyon	20
2.2.1.3	Öğütme	20
2.2.2	Nano-Boroksit/Naylon-6 Nanokompozit Sentezi	21
2.2.3	Nano- Boroksit ve Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	21
2.2.3.1	XRD Analizleri.....	22
2.2.3.2	Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizleri (TEM)	22
2.2.3.3	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	23
2.2.3.4	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM).....	24
2.2.3.5	Yüzey Alanı Tayini (BET)	24
2.2.3.6	FTIR-ATR Analizleri	25
2.2.3.7	Termal Gravimetrik Analizler (DTA/TG).....	26
2.2.3.8	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizleri (DSC)	27
2.2.3.9	Optik Temas Açısı Analizleri	28
3.	BULGULAR	29
3.1	Atıklardan Nano-Boroksit Sentezi	29
3.2	Nano-Boroksitin Karakterizasyonu	31
3.2.1	XRD Analizi	32
3.2.2	TEM Analizi	38
3.2.3	AFM Analizi	38
3.2.4	SEM Analizi	40
3.2.5	BET Analizi	41
3.3	Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	41
3.3.1	XRD Analizleri	42
3.3.2	FTIR-ATR Analizi	42
3.3.3	DTA/ TG Analizleri	43
3.3.4	DSC Analizleri	45
3.3.5	Optik Temas Açısı Analizleri	46
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	48
4.1	Atıktan Nano-Boroksit Sentezi	48
4.2	Nano-Boroksitin Karakterizasyonu	48
4.2.1	XRD Analizi	48
4.2.2	TEM Analizi	51
4.2.3	AFM Analizi	52
4.2.4	SEM Analizi	52
4.3	Yüzey Alanı Tayini (BET)	53
4.4	Nano-Boroksit/Naylon-6 Nanokompozitleri	53
4.4.1	FTIR-ATR Analizleri	53
4.4.2	XRD ANALİZLERİ	55
4.4.3	TG Analizleri	56
4.4.4	DSC Analizleri	58
4.4.5	Optik Temas Açısı Analizi	58
5.	KAYNAKLAR	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Cevher zenginleştirme yöntemleri.....	8
Şekil 1.2: Kullanılan matriks türlerine göre nanokompozit çeşitleri.....	12
Şekil 2.1: Yüksek devirli bilyeli öğütücü	21
Şekil 2.2: X-ray diffraktometre cihazı	22
Şekil 2.3: Geçirimli elektron mikroskobu cihazı	23
Şekil 2.4: Atomik kuvvet mikroskobu cihazı	23
Şekil 2.5: Taramalı elektron mikroskobu cihazı.....	24
Şekil 2.6: Yüzey alanı tayin cihazı	25
Şekil 2.7: FTIR-ATR spektrofotometresi	26
Şekil 2.8: DTA/TG cihazı.....	26
Şekil 2.9: Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı	27
Şekil 2.10: Optik temas açısı ölçüm cihazı.....	28
Şekil 3.1: Atık, borik asit, boroksit ve nano-boroksitin XRD desenleri.....	31
Şekil 3.2: Farklı boroksit/bilye oranlarında öğütülen örneklerin XRD desenleri..	33
Şekil 3.3: 4/90 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de farklı sürelerde öğütülen XRD desenleri	36
Şekil 3.4: 4/90 boroksit/bilye oranında farklı öğütme hızlarında 45 dakika öğütülen boroksitin XRD desenleri.....	37
Şekil 3.5: a) 4/70, b) 4/80 ve c) 4/90 (g/g) boroksit/bilye oranlarında öğütülen boroksit taneciklerinin TEM görüntüleri.....	38
Şekil 3.6: 4/70 boroksit/bilye oranında öğütülen boroksit taneciklerinin AFM görüntüsü ve tane boyutu	39
Şekil 3.7: 4/80 boroksit/bilye oranında öğütülen boroksit taneciklerinin AFM görüntüsü ve tane boyutu	39

Şekil 3.8: 4/90 boroksit/bilye oranında öğütülen boroksit taneciklerinin AFM görüntüsü ve tane boyutu	40
Şekil 3.9: Granül boroksitin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 3.10: Farklı boroksit/bilye oranında 500 rpm’de 45 dakika öğütülen a) 4/70, b) 4/80, c) 4/90 boroksit taneciklerinin SEM görüntüleri	41
Şekil 3.11: Nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerinin XRD desenleri	42
Şekil 3.12: Nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerinin FTIR –ATR spekturumları.....	43
Şekil 3.13: Nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerinin TG termogramları	44
Şekil 3.14: Nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerinin d[TG] termogramları	44
Şekil 3.15: Nano-boroksit/naylon-6 (%1) nanokompozitlerinin camsı geçiş termogramları	45
Şekil 3.16: Nano-boroksit/naylon-6 (%2,5) nanokompozitlerinin camsı geçiş termogramları	45
Şekil 3.17: Nano-boroksit/naylon-6 (%5) nanokompozitlerinin camsı geçiş termogramları	46
Şekil 3.18: Naylon-6'nın camsı geçiş termogramı	46
Şekil 3.19: a) Naylon-6, b) 4/70-(%1), c) 4/70-(%2,5), d) 4/70-(%15), e) Nano-boroksit’in optik temas görüntüleri	47
Şekil 4.1: Boroksit ile naylon-6 arasında ki etkileşime ait şematik gösterim.....	55
Şekil 4.2: Nükleofil yok iken naylon-6 polimerinin degradasyon mekanizması...	57
Şekil 4.3: Nükleofil var iken naylon-6 polimerinin degradasyon mekanizması ...	58

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Borun doğada ki dağılımı [3].....	3
Tablo 1.2: Ticari öneme sahip bor mineralleri.....	4
Tablo 1.3: Bor rezervlerine sahip ülkeler ve sahip oldukları bor miktarları	4
Tablo 3.1: Endüstriyel bor atığının X-ışınları difraksiyon verileri	29
Tablo 3.2: Borik asitin X-ışınları difraksiyon verileri.....	30
Tablo 3.3: Boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri.....	30
Tablo 3.4: 4/90 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de 45 dakika öğütülen granül boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri.....	31
Tablo 3.5: 4/80 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de 45 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri.....	32
Tablo 3.6: 4/70 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de 45 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri.....	33
Tablo 3.7: 4/90 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de 5 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri.....	34
Tablo 3.8: 4/90 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de 15 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri.....	34
Tablo 3.9: 4/90 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de 30 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri.....	35
Tablo 3.10: 4/90 boroksit/bilye oranında 250 rpm'de 45 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri.....	36
Tablo 3.11: 4/90 boroksit/bilye oranında 750 rpm'de 45 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri.....	37
Tablo 3.12: Farklı boroksit/bilye oranlarıyla 500 rpm'de 45 dakika öğütülen nano-boroksitlere ait yüzey alanı verileri.....	41
Tablo 3.13: 4/70 öğütme oranlarında sentezlenen nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerinin ve naylon-6'nın optik temas açısı değerleri	47
Tablo 4.1: Scherrer yöntemi ile hesaplanan nano-boroksit değerleri.....	50

Tablo 4.2: Nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerine ait termogram verileri..56

SEMBOL LİSTESİ

XRD : X-ışınları kırınımı

FTIR : Fourier transform infrared

FTIR-ATR : Fourier transform infrared attenuated total reflection

TG : Termogravimetre

d[TG] : Diferansiyel termogravimetre

DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetre

SEM : Taramalı elektron mikroskopi

TEM : Geçirimli elektron mikroskopi

BET: Yüzey alanı tayin cihazı

AFM : Atomik güç mikroskopi

B₂O₃ : Boroksit

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma BAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Mehmet DOĞAN yönetiminde Fiziksel Kimya Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarımın başından bitimine kadar yürütülmesine bilgi, azmi, kararlılığı, performansı ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren Yüksek Lisans Tezimin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen Tez Danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince yardımlarını gördüğüm, bana değerli zamanını ayıran bilgi, kişilik ve tecrübelerini kendime rehber edindiğim Sayın Prof. Dr. Mahir ALKAN'a ve Doç. Dr. Yasemin TURHAN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca her zaman yardımlarını ve desteklerini gördüğüm Uzman Berna KIZILDUMAN'a, Uzman Dr. Mehmet Emin DİKEN'e, Uzman Zeliha Gamze AYANOĞLU'na, Hacer ELGİT'e, Füsun Melis GEYLAN'a ve Kadir BOZDEMİR'e sonsuz teşekkürler.

Beni büyütüp, okutup, yetiştirip bugünlere gelmemi sağlayan, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca maddi-manevi desteklerini esirgemeyen, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim annem Filiz KARAAĞAÇ'a, babam Nejat KARAAĞAÇ'a ve canımdan çok sevdiğim kardeşim Cansu KARAAĞAÇ'a tüm kalbimle sonsuz teşekkürler.

Aileme ithafen...

1. GİRİŞ

Bor, Türkiye'nin sahip olduğu çok önemli endüstriyel ham maddelerinden biridir. Ülkemiz, hem bor minerallerinin sahip olduğu rezerv büyüklüğü, niteliği ve çeşitliliği açısından, hem de işletme maliyeti ve tenör avantajları ile dünyada birinci sıradadır.

Bütün sanayi dallarında geniş bir kullanım alanı olan ve yer kabuğunun yapısında % 0,001 oranında bulunan bora doğada serbest halde rastlanmamaktadır [1]. Doğada mineral halde bulunan bor genellikle, Na, Ca, Mg gibi alkali ve toprak alkali metallerle birleşmiş hidratlı boratlardır [2, 3]. Bu değerli minerallerden bor konsantresi üretimi ülkemizde Eti Holding Bor A. Ş.'ye ait Kütahya-Emet, Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek işletmelerinde gerçekleştirilmektedir. Bu tesislerde konsantre bor üretimi, killi malzemenin uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır [4].

Dünya bor ürünlerinin üretiminde önemli ölçüde söz sahibi olan Türkiye'de bor konsantresi üretiminde kullanılan kırma, yıkama, sınıflandırma ve triyaj gibi zenginleştirme işlemlerinin ardından ince boyuttaki (0-5 mm), % 15-20 B₂O₃ tenörlü cevherler atık barajına gönderilmektedirler [5, 6]. Bu atıklar her geçen gün artmakta ve doğal çevre bu gibi endüstriyel atıklardan zarar görmektedir. Bu atıkların değerlendirilmesi, hem doğal kaynakların maksimum düzeyde kullanılması ve stoklanması hem de çevre açısından önem arz etmektedir [5].

1.1 Borun Tarihçesi

İlk kez 4000 bin yıl önce ortaya çıktığı bilinen bor, insanoğlu tarafından yüzyıllar boyu çeşitli alanlarda kullanılmıştır. Çinliler 2800 yıl önce porselen cilalamada kullanırken, Eski Mısır ve Romalılar mumyalamada, arena temizliği ve yara tedavisinde kullanmışlardır 13. ve 18. yüzyıllar arasında Tibet'ten Avrupa'ya yayılan bor, borik asitin elde edilmesiyle ilaç yapımında, cam, seramik gibi birçok alanda kendine yer edinmiştir [7].

Bor, ayrı bir element olarak ilk defa 1808’de Fransa’da Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. 1892 yılında ise H. Moissan bor trioksiti, magnezyum ile indirgeyerek % 95-98 saflıkta bor elde etmiştir [5].

1828 yılında Franceska Lardoret tarafından İtalya’da Tuscany yakınlarındaki sıcak su kaynaklarında borik asit varlığına rastlanmıştır [5]. İtalya’nın ardından Şili, Nevada ve Kaliforniya’da çıkan önemli bor yataklarıyla birlikte ABD, dünya bor gereksinimini karşılayan önemli bir bölge haline gelmiştir. Bor, ülkemizde 13. ve 14. yüzyıllarda Romalıların, Balıkesir ili Susurluk ilçesinde Sultan Çayırı kasabasında Pandermit mineralini bulup işlemesi ile başlamış ve 1800’lü yıllarda Fransızlar tarafından üretimi devam etmiştir. 1927’ye gelindiğinde 624 yabancı şirket ülkemizde bor arama ve işletme hakkına sahipken 1944 yılında yabancı sermayenin bir kısmı kamulaştırılmış ve Türkiye %71’lik bor rezervlerine sahip olan bor yataklarını kendisi işletmeye başlamıştır [8].

1.2 Borun Oluşumu

Bor yatakları çoğunlukla genç volkanik oluşumların hakim olduğu ve az yağış alan bölgelerde meydana gelir. Bor yatağının oluşabilmesi için bölgenin bor ihtiva eden jeolojik yapısının, sıcak su kaynaklarının yukarı doğru hareketine izin vermesi gerekir [7]. Bunun yanı sıra kayaçlarda fiziksel ve kimyasal etkenler sayesinde borik asit serbest hale gelir. Pegmatitik ve metamorfik olarak oluşan, özellikle Turmalin ve benzeri minerallerin içerdikleri borun ayrışması halinde doğaya kütlece % 9-11 oranında B_2O_3 kazandırabilmektedir. Bunların dışında bünyesinde önemli miktarda bor ihtiva eden bitkilerin çürümesi veya kitin yapılarında bor bulunan hayvanların ölmesi ile az miktarda da olsa bor doğaya karışır [9]. Borun doğada dağılımı Tablo 1.1’de gösterilmiştir.

Tablo 1.1: Borun doğada ki dağılımı [3].

Doğada bulunduğu yer	Ağırlıkça (%)
Yer kabuğu	1×10^{-3}
Kayalar	1×10^{-4}
Asidik kayalar	$1,5 \times 10^{-3}$
Toprakta	$1,2 \times 10^{-2}$
Granit	1×10^{-2}
Denizsel kil	$(1-10) \times 10^{-2}$
Deniz kaynaklı demir cevheri	5×10^{-2}
Demir cevheri	5×10^{-2}
Kireç taşı	5×10^{-4}
Gök taşı	3×10^{-4}
Deniz suyu	$1,5 \times 10^{-2}$
Tuz kaynakları	$(3-20) \times 10^{-3}$
Yanardağ atık suyu	$(60-400) \times 10^{-2}$
Petrol kaynağı	$(1-60) \times 10^{-2}$
Denizsel bitkiler	$1,5 \times 10^{-2}$
Deniz canlıları	$(3-400) \times 10^{-4}$
Çavdar, buğday, yulaf	$(0,6-3,6) \times 10^{-4}$

1.3 Bor

Yer kabuğunda 51. yaygın element olan borun atom ağırlığı 10,8 g/mol olup periyodik cetvelin 5. elementidir. B^{10} ve B^{11} olmak üzere iki kararlı izotopa sahiptir. Bor elementinin erime sıcaklığı 2300 ve kaynama sıcaklığı ise 4000 °C'dir. Oksijen ile reaksiyon verme isteği oldukça yüksek olduğundan, kullanışlı elementlerden biridir [3,10].

Bor periyodik tabloda geçiş metalleri grubunda yer almasına rağmen metalik özellikleri zayıftır. Oda koşullarında elektriği az ileten borun, ısıtıldıkça iletkenliği artar. Bu bir ametal özelliği olduğundan periyodik tabloda IIIA grubundaki tek ameteldir. Doğada sodyum, magnezyum, kalsiyum elementleri ile hidratlı bileşikler halinde bulunan borun, yapılan analitik ölçümlerle 230 kadar mineralin yapısında yer aldığı bulunmuştur [3, 11].

Bor mineralleri, yapılarında yüksek oranlarda B_2O_3 bulunduran doğal bileşiklerdir. Mineralin yapısındaki B_2O_3 oranı ne kadar fazla ise cevherin

işlenebilirliği ve ticari değeri o kadar fazlalaşır. Ülkemizde ve dünyada ticari öneme sahip bor mineralleri Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2: Ticari öneme sahip bor mineralleri

Mineral	Kimyasal Formülü	% B	% B ₂ O ₃
Tinkal (Boraks)	Na ₂ O.B ₂ O ₃ .10H ₂ O	11,4	36,5
Kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	15,7	50,8
Üleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	13,3	42,9
Kernit (Razorit)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	15,8	50,9
Pandermit	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	15,4	49,8
Borosit	5MgO.MgCl ₂ .7B ₂ O ₃	19,3	62,2
Borik asit	B ₂ O ₃ .3H ₂ O	17,5	56,4

Borat, Türkiye’nin yanı sıra Rusya, Kazakistan, Arjantin, Çin, Peru, Şili ve Amerika Birleşik Devletleri’nde de üretilmektedir. Bor minerallerinin işlenebilirliği ve kullanım verimliliği, içerdiği boroksit miktarı ile doğru orantılıdır. Tablo 1.3’de ülkelerin bor rezervleri ve ihtiva ettikleri boroksit miktarları verilmiştir [2,11].

Tablo 1.3: Bor rezervlerine sahip ülkeler ve sahip oldukları bor miktarları

Ülke	Toplam rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Toplam rezerv (% B ₂ O ₃)
Türkiye	885.000	71,3
A.B.D.	80.000	6,5
Rusya	35.000	2,8
Çin	47.000	3,8
Arjantin	9.000	0,7
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,3
Peru	22.000	1,8
Kazakistan	102.000	8,2
İran	1.000	0,1
TOPLAM	1.241.000	100

1.4 Borik Asit

Borik asit tüm bor cevherlerinden elde edilebilen zayıf bir asit türüdür. Özgül ağırlığı 1,435 g/L olan bileşiğin ($H_3(BO)_3$), % 43'ünün su olması nedeniyle bor kaynağı olarak kullanılabilir. Susuz borik asit olarak ifade edilen boroksit, borik asitin dehidrasyonu ile elde edilir [2]. Hemen hemen tüm borat türlerinin sulu çözeltilerinin asitle muamelesiyle ortoborik asit yumuşak ve beyaz kristaller halinde çökerek oluşur [3]. Oda koşullarında sudaki çözünürlüğü düşük olmasına rağmen, sıcaklık arttığında çözünürlüğü önemli oranda artmaktadır. Bu nedenle endüstride borik asidi kristallendirmek için doymuş çözeltiyi 80°C'den 40°C'ye soğutmak yeterlidir.

(1.1)

1.4.1 Borik Asit Üretimi

Borik asit çoğunlukla inorganik bir boratla sülfürik asidin reaksiyonu ile üretilir. A.B.D'de sodyum boratlar kullanılırken, Avrupa da ise genellikle kalsiyum boratlar kullanılmaktadır. Türkiye'de ise bu amaçla hem kolemanit hem de tinkal kullanılmaktadır. Granül boraks veya boraks çözeltisiyle sülfürik asit reaksiyona girerse birebir tepkime gerçekleşir.

(1.2)

1.4.2 Borik Asitin Kullanım Alanları

Borik asit farklı alanlarda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Borik asit birçok eriyik üretiminde, tekstil, fiber glas, optik, borisilika rezistans, seramik ve porselen de kullanılmaktadır. Birçok bor bileşiği direkt olarak borik asitten üretilmektedir. Bunlar sentetik inorganik bor tuzları, bor fosfatlar, floroboratlar, bor trihalitler, bor esterleri, bor karpit ve ferro bor gibi metal alaşımlarıdır. İnorganik boratlar genellikle iyi bir yanmayı geciktiricidirler [13]. Borik asit yalnız veya bir sodyum bileşiği ile karıştırıldığında selülozik materyaller için iyi bir ateş geciktiricidir. Borik asit işlendiğinde endüstride oldukça geniş kullanım alanlarına sahip olur. Borik asit ve bor tuzları;

- Seramik, cam ve porselen üretiminde,
- Deri,
- Halı,
- Kozmetik,
- Fotoğraf kimyasalların üretiminde,
- Ateşe dayanıklı kumaşların yapımında,
- Fiber glas ve optik gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır [11, 14].

1.5 Boroksit (B_2O_3)

Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda boroksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi içeren yüzlerce mineral bulunmasına rağmen bor mineralleri arasında ticari öneme sahip olanları çok azdır. Ticari önemi bulunan bor minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Günümüzde sanayinin pek çok dalında ham, rafine ve özel bor ürünleri kullanılmaktadır. Çünkü bor elementi kendine özgü özelliklerinden dolayı çok sayıda bileşik veya alaşım oluşturabilmektedir. Cevher zenginleştirme yöntemiyle ham bor; ham borun fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçirilmesiyle rafine bor ürünleri elde edilmektedir. Özel bor ürünleri ise ham bor ya da rafine bor ürünlerinden elde edilmektedir [15].

Molekül ağırlığı 69,62 g/mol olan boroksit, tek ticari önemi olan oksittir. Diborantrioksit, borik anhidrür ya da susuz borik asit olarak da bilinir. B_2O_3 normal olarak camsı halde bulunur. Camsı form renksiz, sert, kaba cama benzer bir katıdır. Bu renksiz camsı katı 4 Mohs sertliğine sahiptir ve yükselen sıcaklıklarda borik asidin dehidrasyonu ile hazırlanır. Oda sıcaklığında biraz hidroskopiktir. Boroksit iki kristal formda bulunur. B_2O_3 'ün en yaygın kristal şekli hekzagonal veya alfa-formudur. Uygun basınçta 200-250 °C'de kristalize olur. Daha az görülen monoklinik beta- formu ise 4000 MPa'da ve 600 °C'de kristallenir [16].

Dünyada bor minerali ve bileşiklerini tüketen sanayi dallarını toplam boroksit (B_2O_3) tonajı bazında aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

- Cam sanayi,
- Seramik sanayi,
- Temizleme ve beyazlatma sanayi,

- Yanmayı önleyici maddeler,
- Tarım,
- Metalürji,
- Nükleer uygulamalar,
- Yakıt,
- Diğer kullanım alanları

1.5.1 Boroksit Üretimi

Saflık derecesi yüksek B_2O_3 (% 99), işlenmiş borik asitin eritilmesi ile oluşturulur. Bunun yanı sıra amonyum pentaboratın ($NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$) termal bozunmasıyla da oluşur (500-900 °C). Başlama maddesine göre dört yöntemle boroksit üretimi gerçekleştirilmektedir. Bunlar;

1. Borik asidin eritilmesi ile veya vakum altında 425 K'den düşük sıcaklıklarda borik asitten boroksit üretimi,
2. Metal boratlardan % 93 – 94 saflıkta boroksit üretimi,
3. Borun oksijen ile doğrudan reaksiyonuyla boroksit üretimi,
4. Amonyum pentaborat oktahidratın kalsinasyonu ile boroksit üretimidir [11].

1.5.2 Bor Atıklarının Değerlendirilmesi ve Çevreye Olan Etkileri

Bor ürünlerinin doğaya olumsuz etkileri diğer sanayi ürünlerine oranla çok daha düşüktür [5]. Hatta bor ürünlerinin çevreye, insan ve hayvan sağlığına olumlu etkiler yaptığı literatürde gözlenmiştir. Yine de işlenen cevherin atıkları, atık suların oluşturduğu bor atıkları ve kimyasal bor atıkları gün geçtikçe artmaktadır, bu nedenle bu atıkların, gelişmiş ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de depolanması sağlanmalı, bu mümkün olmuyorsa atığın imhası gerçekleştirilmelidir. Ülkemizde her yıl bor mineralleri üretimiyle 600.000 ton atık ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların değerlendirmesiyle;

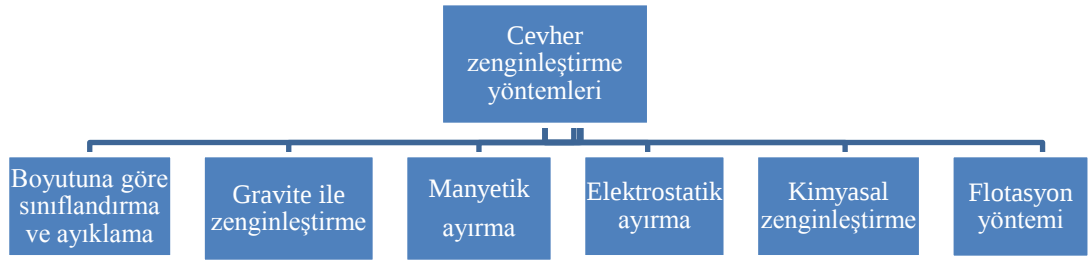
- Atıkların atıldığı göletler veya alanlar için işletmeler para ödemez ve maliyet en aza indirilir,
- Çevreye olan duyarlılık arttırılıp kirlilik önlenir,

- Atıkların hammadde olarak kullanılmasıyla üretilen yeni ürün ile ülke ekonomisine katkı sağlanır.

Atıkların değerlendirilerek doğaya geri dönüşümünün sağlanması cevher ve atık zenginleştirme yöntemleriyle mümkün olmaktadır [4,5, 17, 18].

1.6 Cevher Zenginleştirme Yöntemleri

Cevherlerin zenginleştirilmesi için mineralin kimyasal ve mekanik özelliklerinden yararlanılır. Mineralin kırılgenlığı, manyetik duyarlılığı, sertliği, rengi, parlaklığı, yüzey özellikleri zenginleştirmek için kullanılacak yöntemin seçiminde yardımcı olur. Şekil 1.1’de cevher ve/veya minerali zenginleştirilmesi için uygulanabilecek yöntemler gösterilmiştir.



Şekil 1.1: Cevher zenginleştirme yöntemleri

1.6.1 Boyuta Göre Sınıflandırma ve Ayıklama (Triaaj)

Her mineralin kendine özgü dayanıklılık, dilinim ve ısı iletkenliği olduğundan cevheri oluşturan farklı minerallerin boyut küçültme işlemlerinde bu özelliklerinden faydalanılır. Bu işlemler sırasında bazı mineraller iri kalırken bazıları daha ufak boyutlara ayrılır ve bu sayede cevher önemli ölçüde zenginleştirilir [7].

1.6.2 Gravite ile Zenginleştirme

Cevheri oluşturan farklı minerallerin özgül ağırlık farklılıklarından yararlanılarak akışkan ortam hareketi sayesinde birbirlerinden ayrılmalarıyla gerçekleşen bir zenginleştirme yöntemidir. Bu yöntem diğerlerine göre daha

ekonomik olduğundan daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca bu yöntemde mineralin şekli, tanecik büyüklüğü ve ortam viskozitesi zenginleştirmeyi önemli ölçüde etkileyen parametrelerdendir. Uygulama alanı oldukça geniş olan bu yöntemle krom, kömür, sahil kumları, manganez, barit gibi mineraller zenginleştirilebilmektedir [19, 20].

1.6.3 Manyetik Ayırma

Minerallerin manyetik duyarlılıkları kullanılarak yapılan ayırma yöntemidir. Mineraller işlem sonunda zenginleştirilebilir olarak paramanyetik ve zenginleştirilemeyenler olarak diamanyetik olarak sınıflandırılırlar [7]. Yöntemde manyetik ayrıştırıcılar kuru ve yaş olarak iki gruba ayrılır. Yaş ayrıştırıcılar yalnız ince ve manyetik taneciklerin ayrılmasında kullanılırken kuru ayrıştırıcılar manyetik duyarlılığı az ve 5 cm iriliğinden 0,15 mm inceliğine kadar değişen taneciklerin manyetik ayırımında kullanılmaktadır [19].

1.6.4 Elektrostatik Ayırma

Cevheri oluşturan minerallerin iletkenlik farkından yararlanılarak gerçekleştirilen bir ayırma yöntemidir. Minerallere farklı şiddette ve yüksek gerilim altında elektrik yükü kazandırılır ve bu sayede başka maddeler tarafından itilip çekilir hale gelirler [7]. Elektrostatik ayırma diğer yöntemler arasında en az kullanılan yöntemdir. Uygulamada cevherin kuru, hatta (60-120 °C) ısıtılmış olması zenginleştirmeyi arttıran etmenlerdendir [19].

1.6.5 Kimyasal Zenginleştirme

Minerallerin kimyasal işlemlere maruz bırakılarak zenginleştirilmesidir. Bu yöntem 20.yy'ın başlarında altın ve gümüşün siyanür ile çözündürülmesiyle başlatılmıştır. Mineralin çözündürülmesinin yanı sıra süzdürülerek, karıştırılarak ve ısıtılıp işlemlere maruz bırakılıp kimyasal değişimi sağlanarak zenginleştirilmesi gerçekleştirilir [7]. Kimyasal metodlar gelişen teknolojiyle birlikte daha umut verici olsa da diğer yöntemlere kıyasla ekonomik değildirler [21].

1.6.6 Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme

En çok kullanılan zenginleştirme yöntemi olan flotasyon, mineralleri uygun reaktiflerle muamele ettikten sonra minerallerin yüzey ve ara yüzey özelliklerinden yararlanarak faydalı minerallerin faydasız minerallerden ayrılmasıdır [7]. Çalışma prensibi temelde pülp içerisinde gaz kabarcıklarının oluşturulması ve hidrofobik tanelerin oluşturulan gaz kabarcıklarına yapışarak yüzeye taşınması esasına dayanır [22]. Gıda, kimya, madencilik gibi çeşitli alanlarda kullanılan farklı flotasyon yöntemleri vardır. Yöntemin uygulanmasında;

- Cevher maksimum 0,2 - 0,5 mm boyutunda öğütülür,
- Kütlece %15-35 mineral ilave ederek sulandırılır,
- Bir veya birkaç çeşit inorganik kontrol reaktifi az miktarda ilave edilir,
- Mineral yüzeyini kaplayarak köpüğe yapışmasını sağlayacak toplayıcı (kolektör) reaktif ilave edilir,
- Hava kabarcığı oluşturan reaktif ilave edilir,
- Karıştırma yolu ile veya basınçlı hava sevki ile köpüğün oluşturulması gerçekleştirilir,
- Mineral taşıyan köpük zonu ile, köpüğe yapışmayan mineralleri bulunduran pülbün birbirinden ayrılması ile cevher faydalı ve faydasız minerallerden ayrıştırılarak zenginleştirilir [19 ,20 ,23].

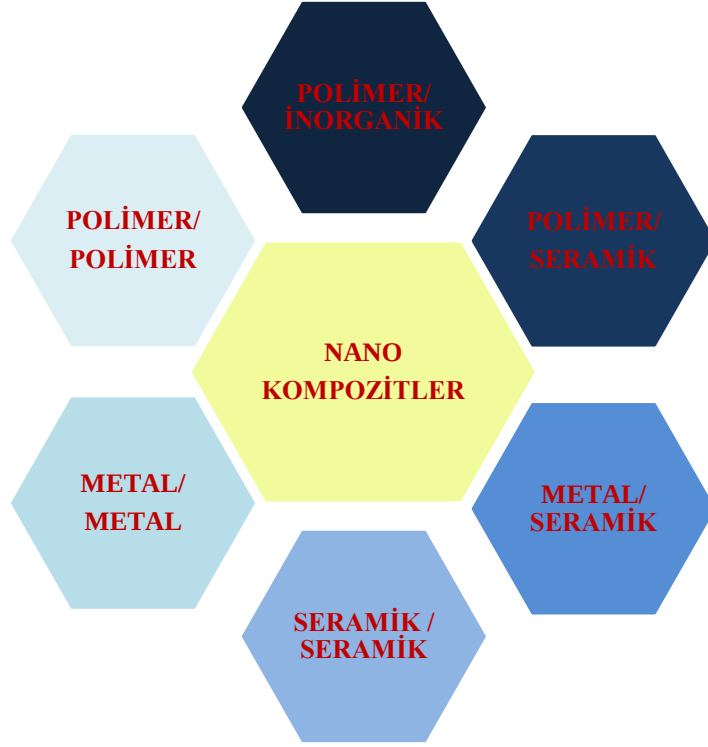
1.7 Nano Teknoloji

Nano teknolojinin keşfedilmesi, gelişimi ve toplumsal bir önem kazanması ile birlikte nano bilim ve nano teknolojiye yönelik çeşitli tanımlar yapılmaya başlanmıştır. Nano bilim, “Malzemelerin atomik, moleküler ve makro moleküler boyutta manipülasyonu ve fenomenleri hakkında yapılan çalışma” olarak tanımlanırken, nano teknoloji, nanometre (10^{-9} m) boyutundaki fiziksel, kimyasal, biyolojik ve mekanik olayların anlaşılması ile fonksiyonel materyellerin üretimi, cihazların ve işlevsel sistemlerin geliştirilmesi esasına dayanır[60]. Adını Yunanca da cüce anlamındaki ‘nanos’ kelimesinden alan nano teknoloji, bulunduğumuz yüzyılın önemli bilimsel alanlarından biri olup, Ar-Ge çalışmalarının büyük bir bölümünü kapsar.

Farklı disiplinlerin oluşturduğu bir teknoloji alanı olan nano teknoloji, son 10 yılda, malzeme bilimi, tıp, mekanik, optik, plastik gibi bir çok alanda kendine yer edinmiştir [24]. Malzeme bilimi ve kompozit alanında önemli derece söz sahibi olan nano teknoloji bu çerçevede geliştirilen ve geliştirilmekte olan malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak yapılanması, geleneksel metotlar ile elde edilen malzemelere oranla daha sağlam ve hafif malzemelerin ortaya çıkmasına olanak tanır. Bu malzemeler, düşük hata seviyeleri ve eşsiz dayanıklılık güçleri ile gelişmekte olan endüstriyel kompozit malzemeler için devrimsel yenilikler getirir [25].

1.7.1 Nanokompozitler

Sıradan malzemelerde bulunmayan veya sınırlı bulunan bir takım özellikleri geliştirmek amacı ile birbiri içerisinde çözünemeyen farklı özelliklere sahip, en az iki bileşenden oluşan malzemelerdir. Kompozit bileşenleri kimyasal olarak birbirlerini etkilemezler ve tasarlanarak üretilirler. Bileşenlerinin atom boyutu 100 nanometre altında ise bu tür kompozitlere nanokompozit denir. Nanokompozitlerin ana bileşenlerini matris ve dolgu malzemeleri oluşturur. Dolgu malzemeleri kompozite ‘nano’ özelliğini katan nanometre boyutlu bileşenlerden oluşur [26]. Şekil 1.5’de kullanılan matriks türlerine göre nanokompozit çeşitleri gösterilmiştir.



Şekil 1.2: Kullanılan matriks türlerine göre nanokompozit çeşitleri

Nanokompozitlerin içerdikleri dolgu maddeleri %10'dan daha az olmasına rağmen spesifik yüzey alanı oluşturarak kompozitin ısı dayanım, yanmazlık gibi fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirebilmektedir. Nano dolgu maddelerini;

1. Nano parçacıklar (silika, metal, organik/inorganik parçacıklar),
2. Tabakalı materyaller (grafit, tabakalı silikat, kil vb),
3. Lifli materyaller (nanolifler ve nanomateryaller) olarak üçe ayırabiliriz [11,26].

1.7.2 Nanotozlar

Nano teknolojinin temeli malzemeye nano boyut kazandırılmasına dayanır. Bir malzemenin sahip olduğu özellikler, o malzemenin bir ya da daha fazla boyutunun nanometre düzeyinde küçülmesiyle değişmektedir; zira boyutlar nanometre ölçeğine yaklaştıkça malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniği kontrolüne girmekte; elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale gelmektedir [27]. Nano boyuta düşen organik ve inorganik

malzemeler bir dizi benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptirler. Malzeme boyutu küçüldükçe çalışma hızı ve hareketliliği artar. Bunun yanı sıra kimyasal aktivitesi yüksek atomlar yüzeye yakın hale geldiğinden kullanım kapasitesi de artar [25]. Bu tür aktif nano yapılar günümüz de kanser tedavisinde, nanosensör üretiminde, sağlık, ilaç, inşaat, endüstri gibi birçok alanda nano sistemler oluşturarak insan hayatını kolaylaştırmaktadır [24].

1.7.2.1 Nanotozların Üretimi

Nanotozların çeşitli alanlarda geniş uygulamalar bulması sebebiyle bu tozların üretimi üzerinde pek çok çalışmalar yapılmaktadır. Bu yüzden nanotozlar ile ilgili araştırmalar noktasında bilim adamları özellikle nanotoz üretim teknikleri yönündeki çalışmalara odaklanmıştır. Nanotoz üretim teknikleri geleneksel metotlar ve süperkritik akışkan nanotoz üretimi şeklinde iki ayrı yöntemle açıklanabilir.

1.7.2.1.1 Geleneksel Metotlar

Partikül boyutu küçültmede geleneksel metotlar öğütme, ezme, jet-öğütme, çığneme ve hava ile mikronize etme şeklinde ki teknikleri kapsar. Bu tekniklerin bazı zorlukları ve sakıncaları mevcuttur. Öncelikle tanecikler istenen tanecik boyutuna indirgenemeyebilir. İkinci zorluk ise tanecik boyutu küçültülecek olan materyalin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgilidir. Patlayıcılar, kimyasal ara ürünler ya da ilaçlar gibi bazı bileşenler sıcaklığa oldukça duyarlıdır; bu tekniklerin fiziksel etkilerinden dolayı geleneksel metotlarla bu maddelerin tane boyutu küçültülemez. Polimerler, boyalar ya da pigmentler gibi bazı maddeler ise yüksek sıcaklık ya da basınçta yumuşama ya da yapışkan olma gibi fiziksel degradasyon özelliğinden dolayı geleneksel metotlarla öğütülemezler.

1.7.2.2 Süperkritik Akışkan Nanotoz Üretimi

Nanotoz üretiminde en çok kullanılan metotlar doygun çözeltilerin hızla basınç giderimini kapsar. Bu teknik nanotoz formundaki çözeltinin çökerek doygun hale gelmesini sağlar. Nanotoz üretimindeki en yeni teknikler toksik olmayan, alev almayan, ucuz ve kolay dönüştürülebilen karbondioksiti kullanır [28].

1.7.2.3 Nanotozların Önemi ve Kullanım Alanları

Nano yapılar bilimde ve teknolojiye bu güne kadar mümkün olmayacağı düşünülen pek çok şeyi öngörebilmiş ve hatta yapılabilir kılmıştır. Bugün sanayide ihtiyaç duyduğumuz pek çok özelliği yığın malzemeler sağlayamamaktadır. Oysa nano boyutlara inildikçe malzemelerin özellikleri öngörülemez şekilde değişmekte böylelikle bu malzemeler ihtiyaç duyduğumuz pek çok özelliği bize sunmaktadır. Bundan dolayı günümüzde boya sanayinden tıbbi uygulamalara, uzay sanayinden arıtma sistemlerine kadar pek çok konuda nanoparçacıklar kullanılmaktadır.

1.8 Karakterizasyon

Materyellerin makroskobik özellikleri, nano yapıların tasarımı, sentezi ve atomistik karakterizasyonunda önemli rol oynar. Nano materyellerin fiziksel ve kimyasal özellikleri doğrudan kimyasal bileşimlerini, büyüklüğünü ve hacmini etkiler. Bu nedenle, maddelerin kendilerine özgü yapıları ve özelliklerini anlamaya yönelik deneysel ve kuramsal yaklaşımlar birleştirilerek entegre bir inceleme oldukça önem taşımaktadır. Bu amaçla farklı karakterizasyon yöntemlerinden faydalanılır [29].

1.8.1 FTIR-ATR Analizi

İnfrared spektroskopisi çok çeşitli organik [30], inorganik [31] ve biyolojik [32, 33] örneklerin yapılarının açıklanmasında kullanılan çok yönlü bir analitik tekniktir. IR spektroskopisinin temeli örnek tarafından dalga boyunun bir fonksiyonu olarak absorplanan ışığın ölçülmesidir. IR ölçümleri transmitans veya reflektans [34] olarak yapılabilir ve ilki daha yaygındır. IR ışığının dalga boyu aralığı 0,78-1000 μm ($12500-10\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı)'dır. Bu aralık yakın ($12500-4000\text{ cm}^{-1}$), orta ($4000-100\text{ cm}^{-1}$) ve uzak ($100-10\text{ cm}^{-1}$) infrared şeklinde bölünür. En çok kullanılan yakın ve orta IR bölgesidir. IR spektrumları;

1. Bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve,
2. İki bileşiğin aynı olup olmadığının belirlenmesi hakkında önemli bilgiler verir [38].

1.8.2 Termal Gravimetrik Analizler

Bir maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi; ve tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları denir. Termal analiz yöntemleri:

1. Termogravimetri (TG),
2. Diferansiyel termal analiz (DTA),
3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve
4. Simultane termal analiz (DTA/TG veya DTA/DSC) olarak ifade edilebilir.

Termogravimetrik analiz yönteminde; kontrol edilen bir atmosferde, programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilen numunenin kütleğinde meydana gelen azalmalar sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak incelenir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Termogravimetri için kullanılan çağdaş ticari cihazlarda başlıca şu bileşenler bulunmaktadır: duyarlı bir analitik terazi, fırın, inert gaz atmosferi temin etme sistemi, cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmesi için mikro bilgisayar/mikro işlemci. Bunlara ilaveten deney sırasında, gaz atmosferini değiştirebilmek için isteğe bağlı temin edilen başka bir gaz süpürme sistemi de bulunabilmektedir.

Diferansiyel termal analiz doğal ve sentetik ürünlerin bileşimlerini ve termal özelliklerini tayin etmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Diferansiyel termal analiz saf silikatlar, killer, ferritler, seramikler, katalizörler ve camlar gibi inorganik bileşiklerin termal özellikleri ile ilgili ölçümlerde de kullanılmaktadır. Bu çalışmalardan füzyon desolvasyonu, su kaybetme, yükseltgenme, indirgenme, adsorpsiyon ve katı faz reaksiyonları gibi olaylar hakkında bilgi elde edilir. Diferansiyel termal analizin en önemli bir kullanımı da, faz geçişleri ile ilgili çalışmalarda faz diyagramlarının oluşturulmasıdır. Diferansiyel termal analiz yöntemleri organik bileşiklerin erime, kaynama ve bozunma noktalarının tayininde basit ve doğru yöntemlerdir. Bu yöntemlerle elde edilen veriler kapiler tüpteki gibi alışlagelmiş yöntemlerle elde edilenlere oranla daha güvenilir ve tekrarlanabilir [36].

1.8.3 X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-ışını difraksiyon (XRD) spektroskopisi ultraviyole ışıktan daha kuvvetli ancak gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın olan X-ışını kullanılarak yapılan bir analiz yöntemidir. Kristalin üzerine gönderilen X-ışınları elektronlar tarafından soğurulur ve elektronlar salınım yapmaya başlar. Salınan elektronlar bir X-ışını kaynağı gibi davranarak her yöne X-ışını fotonları saçar. Kristalin farklı kısımlarından saçılan bu fotonlar toplanarak ölçülür ve X-ışını şiddetini oluştururlar [11,26].

1.8.4 BET Yüzey Alanı

BET yüzey alanı tayin cihazı, katı (toz) maddelerin çok hızlı, doğru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek (por) boyut dağılımı bilgilerini elde etmeyi sağlar. Yüzey gözenekliliği, malzeme biliminde birçok araştırmacının ilgilendiği önemli bir özelliktir. Analizler statik volumetrik metotla yada dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı azot gazı yardımıyla Langmuir ve BET adsorpsiyon izotermine göre gerçekleştirilir. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını hesaplamakta ve sonucu, m^2/g veya cm^2/g cinsinden vermektedir.

1.8.5 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından 1931 yılınca Almanya’da geliştirilen bu cihaz ışın demetini ışık yerine kullanarak mikrometre (μm) ve nanometre (nm) ölçekli metaryellerin görüntülenmesini ve karakterizasyonunu sağlar [37]. Bilimsel teorilerin geliştirilmesinde biyoloji ve tıp alanında önemli katkılarda bulunan TEM, nanokompozit numunelerinde yapı, morfoloji ve uzay dağılımı hakkında bilgi verir [26]. Bunun yanı sıra TEM;

- Numune de fazların içeriğinin ve tane boyutunun belirlenmesinde,
- Fiziksel deformasyonun kontrolünde,
- Mikron ve nano boyutta bir numunenin kimyasal yapısının amorf veya kristal yapıda mı olduğunun belirlenmesinde,

- Birbirinden farklı yapıda kristaller arasında ki etkileşmelerden meydana gelen hataların şeklinin belirlenmesinde kullanılır [38].

1.8.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron ve iyon mikroskoplarında ışık yerine elektron tabancaları kullanılır. Elektrostatik ve elektromanyetik lensler sayesinde de metrenin milyonda biri boyutundaki parçacıkları görüntüleme imkanı sağlar. Bir taramalı elektron mikroskobu numune yüzeyinde bir görüntü oluşturmak için bir elektron demeti yerine elektron dedektörü ve bilgisayar belleği kullanır.

Örnek yüzeyine gönderilen elektronların bir kısmı, numune yüzeyindeki elektronların enerjilerini arttırarak saçılır, bir kısmı da enerji transferine uğramaz. Örnek üzerine gönderilen bütün bu elektronların yansiyarak dedektörde toplanmasıyla numunenin görüntü kontrastı ve topoğrafik yapısı oluşturulmaktadır [39].

1.9 Literatür Özeti

Teknolojinin ve nano teknolojinin bilim ile yoğrulduğu son yıllarda, kullanılabilir popülarliğe sahip olan bor ve bor türevlerinin her alanda etkin söz sahibi olduğunu literatür araştırmalarında görüyoruz. Bor bileşiklerinin en çok kullanılan üyesi olan boroksitin nano boyuttaki çalışmaları ve kompozitlerde dolgu maddesi olarak değerlendirilmesi literatürde de kendine yer edinmiş ancak naylon-6 ile olan kompozisyonuna literatürde rastlanmamaktadır. Boroksitle yapılan çalışmalara bakıldığında ; Oki ve arkadaşları, bor oksit kaynağı olarak tributil borat kullanarak karbon nanotüp-B₂O₃ nanokompozitin solvotermal sentezini gerçekleştirdiler. Karakterizasyonunu DTA/TG, TEM, XRD ve FT-IR ile yaptıkları bu çalışma ile, solvothermal metal oksitler ve başlangıç reaktifleri ile, karbon nanotüp nanokompozitlerin sentezi için, strateji geliştirmişlerdir [40]. Vignolo ve arkadaşları, büyük ölçekli üretime dönük nano boyutlu bor sentezi gerçekleştirdiler. Bu sayede ilk kez, dört farklı teknik kullanılarak süper-iletken faz üretmek için aynı bor tabanlı MgB₂ iletkenleri hazırlandı [41]. Demirkıran ve arkadaşları boroksit kaynağı olarak üleksit kullanmışlar ve üleksitin amonyum klorür çözeltilerinde çözünme kinetiğine kalsinasyon sıcaklığının etkisi, konsantrasyonun, katı-sıvı

oranın ve tepkime sıcaklığının etkilerini araştırmışlardır [42]. Zhu ve arkadaşları bor ve bor oksit nanorodlarının sentezi ve karakterizasyonunu incelemişlerdir. Karbon nanotüplerin nanometaryellerden daha üstün ve eşsiz özelliklerini boroksit ile değerlendirerek nanorod üretmişlerdir [43]. Dou ve arkadaşları yüksek aktivite ile amorf bor tozu hazırlanmasını çalışmışlar ve karakterize etmişlerdir. Bu çalışmada yüksek devirli bilyeli öğütücüyle boroksit nano boyuta düşürülmüş ve karakterizasyonu XRD, SEM ve TEM ile yapılmıştır [44]. Özdemir ve arkadaşları, endüstriyel boraks atıklarından boru geri kazanmaya çalışmışlardır. Atıkla birlikte gelen kalsiyum ve magnezyumu arındırarak saf boroksit elde etmişlerdir.

1.10 Çalışmanın Amacı

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık üçte ikisine sahip olan ülkemiz, sabundan gübreye, tekstil eşyalarından camlara, nükleer uygulamalardan yeni ve ileri müknaatlara kadar çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulan, gün geçtikçe stratejik ve teknolojik önemleri artan bor ürünlerindeki pazar payının ancak küçük bir kısmına sahiptir. Bor bileşikleri, “ticari boratlar” ve “özellikli bor bileşikleri” olmak üzere iki ana grup kapsamında ele alınmaktadır. Ticari boratlardan sadece bazılarını üretebilen tesislere sahip olan ülkemiz, sahip olduğu bu ulusal kaynağı akılcı bir biçimde değerlendirerek dünya ölçüsünde rekabet gücü kazanabilmek için ürün çeşidini artırmak ve yüksek katma değeri olan özellikli bor bileşikleri üretimine ağırlık vermek zorundadır. Borun katma değer kazandırdığı ve birçok kullanım alanı bulunan boroksit bileşiği, düşük kırılma indisi ve düşük ısısal genleşme katsayısına sahiptir. Bu özellikleriyle boroksit, iletkenlik ve yapısal kararlılığı sağladığı için cam ve seramik sanayinde, emayelerin üretilmesinde ve organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı, endüstriyel bor atıklarından nano boyutlu boroksit üreterek malzemenin yüzey enerjisini arttırmak; daha sıkı toz üreterek çok daha mukavemetli, yüksek sertlikli malzeme elde etmek; kullanım alanlarındaki özelliklerini daha da geliştirmektir. Bu çalışmada sentezlenen boroksitlerin kristal yapıları ve moleküller arasındaki etkileşimleri sırasıyla XRD ve FTIR; faz geçişleri ve sıcaklığa bağlı kütle değişimi DTA/TG; yüzey alanı, BET yüzey alanı tayin cihazı; ve boroksit taneciklerinin morfolojisi ve nanoyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmayla

Ülkemizde nano-boroksit üretimi için daha ekonomik bir yöntem elde edilecek; ekonomik büyümenin ve gelişmenin koşulu olan öğrenmenin ve yenilikiliğın büyük önem kazandığı řu dönemde doğal kaynak avantajımızın en iyi şekilde değ erlendirilmesine ve ülkemizin bu alanda bilimsel ve teknolojik açıdan gelişmesine önemli katkılar yapılacaktır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan şlam halindeki bor atığı Balıkesir ili Bigadiç ilçesinde bulunan Eti Bor Maden İşletmelerinden temin edildi. Çalışmada kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich, Atabay ve Riedel firmalarından satın alındı.

2.2 Metod

Bor atığından nano-boroksit ve nano-boroksitin/naylon-6 nano kompozitinin sentezi ve karakterizasyonunda gerçekleştirilen deneysel aşamalar bu bölümde yer almaktadır

2.2.1 Bor Atığından Nano Boroksit Sentezi

2.2.1.1 Kristalizasyon

Endüstriyel bor atığı içerisindeki SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , SrO , SO_4 ve As_2O_3 gibi kimyasallardan arındırılmak üzere kristallendirilme işlemine tabii tutuldu. Kristallendirme işleminde 0,6 M 100 mL H_2SO_4 çözeltisi içerisine 10 g atık ilave edildi, 95-98 °C'ye ısıtıldı ve sıcakken adi süzme yapıldı. Süzgeç kağıdına toplanan atık atıldıktan sonra süzüntü kristallendirilmek üzere oda koşullarında soğumaya bırakıldı. Oluşan kristaller Goch kroze yardımıyla süzüldü ve krozenin üzerinde biriken kristaller 50 °C'de kurutuldu.

2.2.1.2 Kalsinasyon

Elde edilen borik asit kristalleri dehidratasyonla boroksite dönüştürülmek üzere kül fırının da 280 °C'de 600 dakika kalsine edildi.

2.2.1.3 Öğütme

Sentezlenen boroksit kristalleri Fritsch marka yüksek devirli bilyeli öğütücüde farklı boroksit/bilye (4/70, 4/80, 4/90 (g/g)) oranlarında, farklı sürelerde (5, 15, 30 ve 45 dakika) ve farklı öğütme hızlarında (250, 500 ve 750 rpm)

öğütülerek nano boyuta düşürüldü. Örneklerin öğütülmesinde kullanılan öğütücü Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Yüksek devirli bilyeli öğütücü

2.2.2 Nano-Boroksit/Naylon-6 Nanokompozit Sentezi

Nanokompozitlerin eritme yöntemi ile sentezinde çift vidalı DSM explore mikro ekstruder kullanıldı. Ekstruder ile nanokompozit sentezinde nano boroksit/Naylon-6 oranları %1; 2,5 ve 5 olacak şekilde karışımları hazırlandı. Ekstruder sıcaklığı 235 °C, karıştırma hızı 200 rpm ve karıştırma süresi 4 dakika olarak belirlendi. Karıştırma süresinin sonunda nanokompozit filmler elde edildi. Elde edilen nanokompozit filmler vakumlu etüvde 50 °C’de 24 saat kurutuldu.

2.2.3 Nano- Boroksit ve Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen nano-boroksit ve nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerinin karakterizasyonunda XRD (X-ışınları kırınımı), TEM (geçirimli elektron mikroskobu), AFM (atomik kuvvet mikroskobu), SEM (taramalı elektron mikroskobu), BET (yüzey alanı tayin cihazı), FTIR-ATR (fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi), DTA/TG (diferansiyel termal analiz/termogravimetre), DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre), kullanılarak karakterize edildi. Ayrıca nanoboroksit ve nanokompozitlerin hidrofilik ve/veya hidrofobik özellikleri de optik temas açısı kullanılarak incelendi.

2.2.3.1 XRD Analizleri

Atık, borik asit, boroksit, nano-boroksit ve nanokompozitlerin XRD analizleri Analytical Philips X'Pert-Pro X-ray diffraktometre cihazı ile 30 mA ve 40 kV'de 2°/dk tarama hızında 5-50° aralığında gerçekleştirildi. Çalışmada kullanılan XRD cihazının fotoğrafı Şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.2: X-ray diffraktometre cihazı

2.2.3.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizleri (TEM)

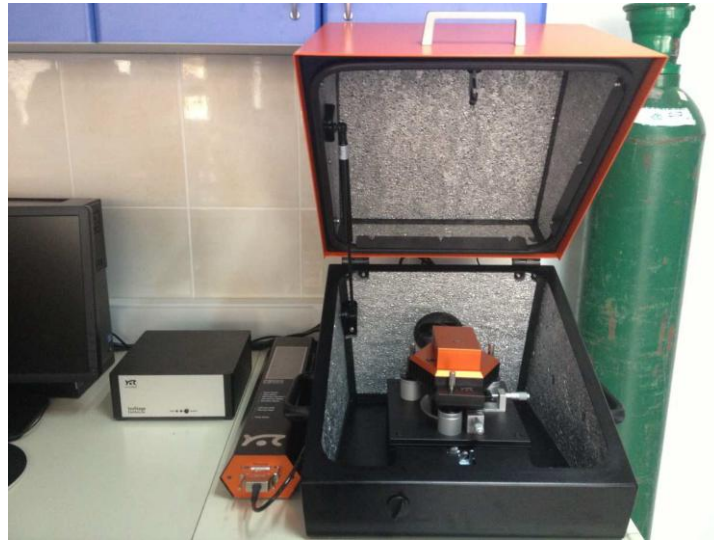
Nano-boroksit örneklerinin geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri JEOL TEM-1400-EDX marka cihazla incelenmiştir. Numuneler karbon grit üzerinde hazırlanarak görüntüleri alınmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Geçirimli elektron mikroskobu cihazı

2.2.3.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Nano-boroksit örneklerinin atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri Nanosurf EasyScan 2 STM marka AFM cihazı ile incelendi. Örneklerin AFM analizleri 40 mV sabit genlik ile “tapping” mod probu kullanılarak oda şartlarında gerçekleştirildi. Örnekler kullanılan prob ile 48 N/m alan 190 kHz frekans ile analiz edildi (Şekil 2. 4).



Şekil 2.4: Atomik kuvvet mikroskobu cihazı

2.2.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

Nano-boroksit ve nanokompozitlerin SEM görüntüsü alınmadan önce örneklerin yüzeyi 20 mA akım altında 15 saniye süresiyle Au-Pd ile kaplandı. Örneklerin morfolojisi ZEISS EVO LS 10 taramalı elektron mikroskobu ile analiz edildi (Şekil 2. 5).



Şekil 2.5: Taramalı elektron mikroskobu cihazı

2.2.3.5 Yüzey Alanı Tayini (BET)

Elde edilen öğütülmemiş ve öğütülerek nano boyuta düşürülmüş boroksitlerin yüzey alanı analizleri Nova 2200e cihazıyla 24 saat 65 °C’de degaz edilerek yapıldı (Şekil2.6).



Şekil 2.6: Yüzey alanı tayin cihazı

2.2.3.6 FTIR-ATR Analizleri

Nano-boroksit, naylon-6 ve nanokompozitlerinin FTIR-ATR analizleri PerkinElmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile $4000-650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında geçirgenlik modunda alındı (Şekil 2.6).



Şekil 2.7: FTIR-ATR spektrofotometresi

2.2.3.7 Termal Gravimetrik Analizler (DTA/TG)

Naylon-6 ve nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerinin termal değişimlerini incelemek amacıyla PerkinElmer Diamond simultane DTA/TG analiz cihazı kullanıldı (Şekil 2. 7). Analizler dakikada 10 °C’lik sıcaklık artışları ile 30-600 °C sıcaklık aralığında ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.8: DTA/TG cihazı

2.2.3.8 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizleri (DSC)

Naylon 6 ve nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı analizleri PerkinElmer Diamond DSC 4000 cihazı kullanılarak yapıldı (şekil 2.8). Analizler dakikada 10 °C’lik sıcaklık artışları ile azot atmosferinde gerçekleştirildi.



şekil 2.9: Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı

2.2.3.9 Optik Temas Açısı Analizleri

Nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerinin optik temas açısı analizleri Attension Theta Lite cihazı ile normal modda $\pm 1^\circ$ hassasiyetle saniyede 15-20 kayıt alınarak, tek bir damla için belirli zaman aralıklarında gerçekleştirildi (Şekil 2.9). Analizlerde ilk önce örnek yüzeyine mikro şırınga ile düşürülen su damlası görüntüleri kaydedildi. Daha sonra zamana bağlı olarak damla şekli otomatik olarak analiz edilerek temas açısı ölçüldü.



Şekil 2.10: Optik temas açısı ölçüm cihazı

3. BULGULAR

Aşağıda endüstriyel bor atıklarından borik asit, boroksit, nano-boroksit ve nano-boroksit/naylon 6 nanokompozit sentezine ait veriler verilmektedir.

3.1 Atıklardan Nano-Boroksit Sentezi

Endüstriyel bor atıklarından sentezlenen nano-boroksit için X-ışınları difraksiyon verileri Tablo 3.1-3.4’de verilmiş ve Şekil 3.1’de de grafik edilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi endüstriyel atıktan borik asitin ve daha sonra da boroksit ve/veya nano-boroksitin sentezlendiği söylenebilir.

Tablo 3.1: Endüstriyel bor atığının X-ışınları difraksiyon verileri

Pozisyon [2θ .]	Yükseklik [cts]	FWHM [2θ .]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,5079	228,00	0,1920	16,03223	100,00
8,3761	9,00	0,3840	10,54763	3,95
11,4599	2,00	0,3360	7,71534	0,88
19,3701	16,00	0,4800	4,57880	7,02
20,7488	14,00	0,0480	4,27754	6,14
21,2027	5,00	0,1200	4,18699	2,19
22,9079	4,00	0,3840	3,87903	1,75
23,5516	4,00	0,0720	3,77444	1,75
25,0045	6,00	0,0480	3,55832	2,63
26,0400	3,00	0,3840	3,41913	1,32
26,4172	11,00	0,0480	3,37115	4,82
28,9886	12,00	0,0480	3,07771	5,26
29,2645	19,00	0,1440	3,04931	8,33
30,6717	2,00	0,3840	2,91254	0,88
30,9703	5,00	0,0720	2,88513	2,19
34,9570	12,00	0,0960	2,56469	5,26

Tablo 3.2: Borik asitin X-ışınları difraksiyon verileri

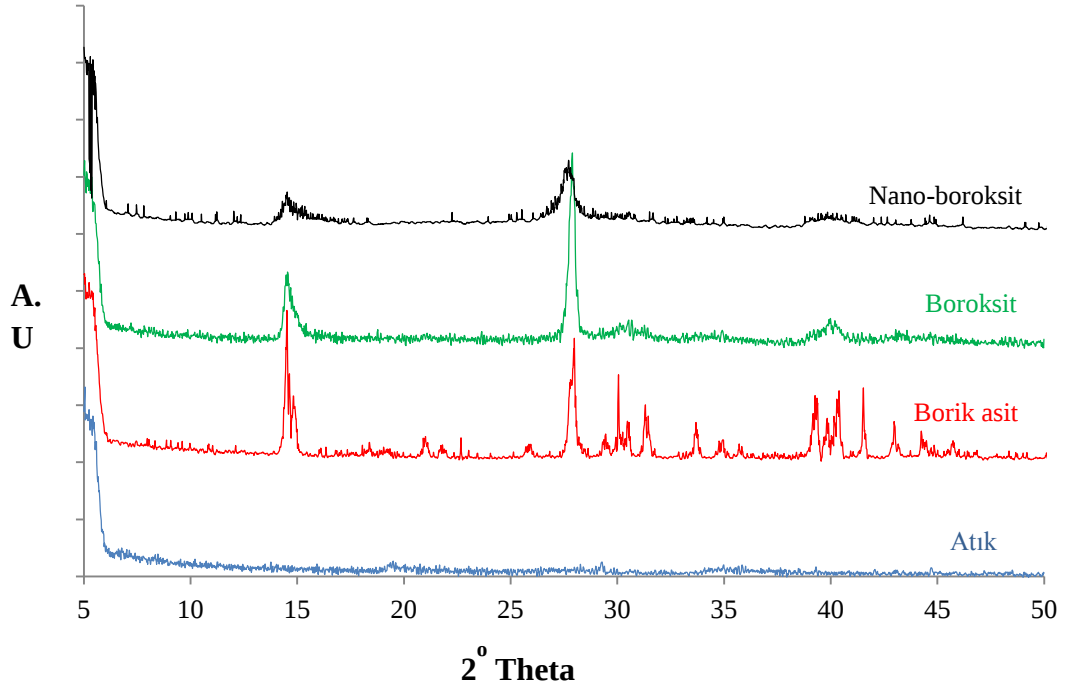
Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,4245	256,48	0,5760	16,27849	99,34
14,5171	258,19	0,0960	6,09670	100,00
14,8259	104,22	0,1440	5,97040	40,37
20,9818	28,01	0,2880	4,23057	10,85
21,8004	12,83	0,3840	4,07353	4,97
25,8409	17,45	0,2880	3,44501	6,76
27,9691	162,56	0,1200	3,18753	62,96
29,4344	28,64	0,2880	3,03210	11,09
30,0520	144,70	0,0480	2,97118	56,05
30,5230	48,33	0,1440	2,92639	18,72
31,3131	91,24	0,1200	2,85433	35,34
33,6915	49,44	0,1920	2,65807	19,15
34,8636	20,52	0,3840	2,57135	7,95
35,7498	12,99	0,2880	2,50961	5,03
39,3404	76,79	0,1920	2,28843	29,74
39,8479	58,29	0,1440	2,26045	22,58

Tablo 3.3: Boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri

Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,6180	164,00	0,4320	15,71832	80,00
14,4981	59,00	0,2400	6,10464	28,78
23,6101	14,00	0,0480	3,76523	6,83
27,8265	205,00	0,3360	3,20354	100,00
29,5835	20,00	0,0720	3,01716	9,76
29,7142	9,00	0,0960	3,00418	4,39
30,2788	10,00	0,7680	2,94944	4,88
31,8419	9,00	0,0720	2,80813	4,39
36,3640	3,00	0,2400	2,46862	1,46
37,7065	5,00	0,0960	2,38375	2,44
39,1776	16,00	0,0960	2,29757	7,80
39,8705	29,00	0,4800	2,25922	14,15
40,4448	24,00	0,0960	2,22846	11,71

Tablo 3.4: 4/90 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de 45 dakika öğütülen granül boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri

Pozisyon [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-uzaklığı [$\text{\AA}$]	Rel. Int. [%]
5,4831	219,39	0,2880	16,10457	100,00
14,4851	38,65	0,3840	6,11010	17,62
27,7941	77,60	0,5760	3,20720	35,37



Şekil 3.1: Atık, borik asit, boroksit ve nano-boroksitin XRD desenleri

3.2 Nano-Boroksitin Karakterizasyonu

Granül boroksitin yüksek devirli bilyeli öğütücüde farklı boroksit/bilye (4/70, 4/80, 4/90 (g/g)) oranlarında, farklı sürelerde (5, 15, 30 ve 45 dakika) ve farklı öğütme hızlarında (250, 500 ve 750 rpm) öğütülmesiyle elde edilen nano-boroksitin karakterizasyonu XRD, TEM, AFM, SEM ve BET kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen veriler aşağıda verilmektedir.

3.2.1 XRD Analizi

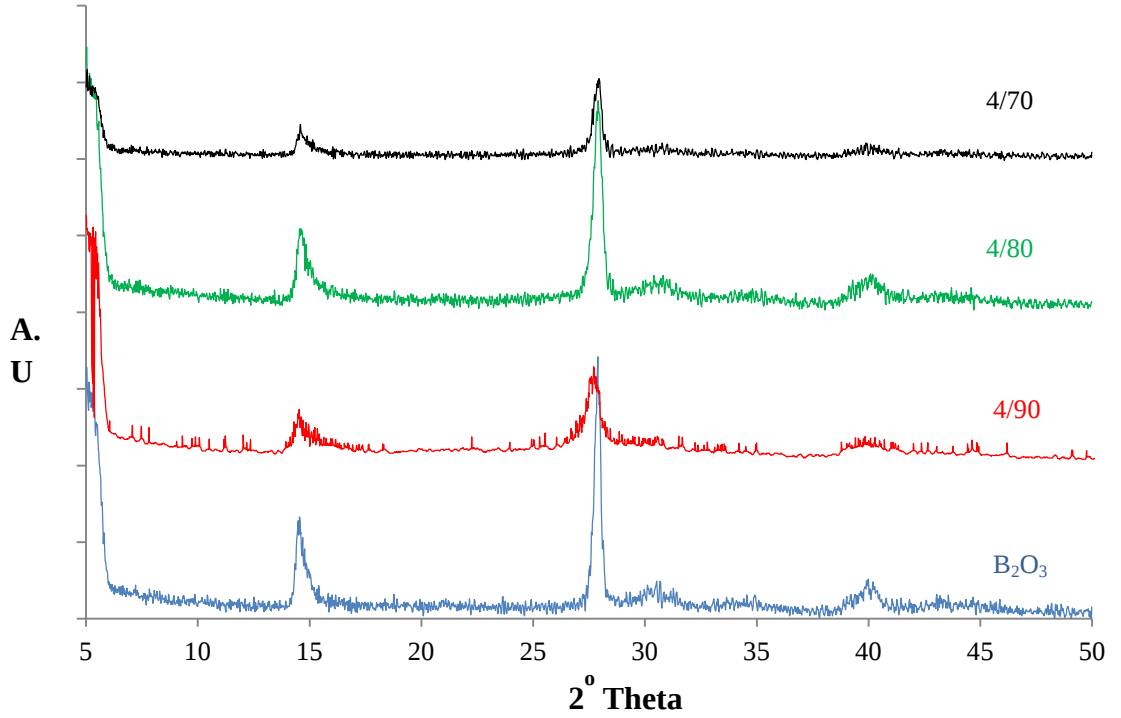
Granül boroksitin yüksek devirli bilyeli öğütücüde farklı boroksit/bilye (4/70, 4/80, 4/90 (g/g)) oranlarında, farklı sürelerde (5, 15, 30 ve 45 dakika) ve farklı öğütme hızlarında (250, 500 ve 750 rpm) öğütülmesiyle elde edilen nano-boroksit ait X-ışınları difraksiyon verileri Tablo 3.11’de verilmiş ve Şekil 3.2-3.4’de grafik edilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi granül boroksidin farklı şartlarda öğütülmesiyle elde edilen boroksidin XRD desenlerinde bazı değişikliklerin meydana geldiği söylenebilir. Bu değişimler nano-boroksidin sentezlendiğini göstermektedir.

Tablo 3.5: 4/80 boroksit/bilye oranında 500 rpm’de 45 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri

Pozisyon [$^{\circ}$ 2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}$ 2Th.]	d-uzaklığı [$\text{\AA}$]	Rel. Int. [%]
5,6223	155,00	0,4800	15,70624	58,94
14,5055	74,00	0,3360	6,10155	28,14
19,5230	9,00	0,0720	4,54327	3,42
20,7231	2,00	0,7680	4,28279	0,76
21,5118	10,00	0,0720	4,12752	3,80
22,6526	4,00	0,0960	3,92217	1,52
24,6110	11,00	0,0960	3,61432	4,18
26,2941	13,00	0,1200	3,38666	4,94
27,9055	263,00	0,4320	3,19465	100,00
28,4214	38,00	0,0720	3,13782	14,45
29,1532	21,00	0,0720	3,06070	7,98

Tablo 3.6: 4/70 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de 45 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri

Pozisyon [$^{\circ}$ 2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}$ 2Th.]	d-uzaklığı [$\text{\AA}$]	Rel. Int. [%]
5,5051	69,00	0,3360	16,04021	79,31
14,5871	39,00	0,1440	6,06759	44,83
19,2924	3,00	0,0960	4,59704	3,45
20,7748	6,00	0,0480	4,27225	6,90
21,9291	4,00	0,0720	4,04990	4,60
22,0478	4,00	0,0480	4,02837	4,60
22,9453	5,00	0,0480	3,87280	5,75
26,6732	12,00	0,0480	3,33938	13,79
27,9979	87,00	0,2880	3,18432	100,00
28,3476	17,00	0,0480	3,14582	19,54
28,5287	13,00	0,0720	3,12627	14,94
30,4903	14,00	0,0480	2,92946	16,09



Şekil 3.2: Farklı boroksit/bilye oranlarında öğütülen örneklerin XRD desenleri

Tablo 3.7: 4/90 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de 5 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri

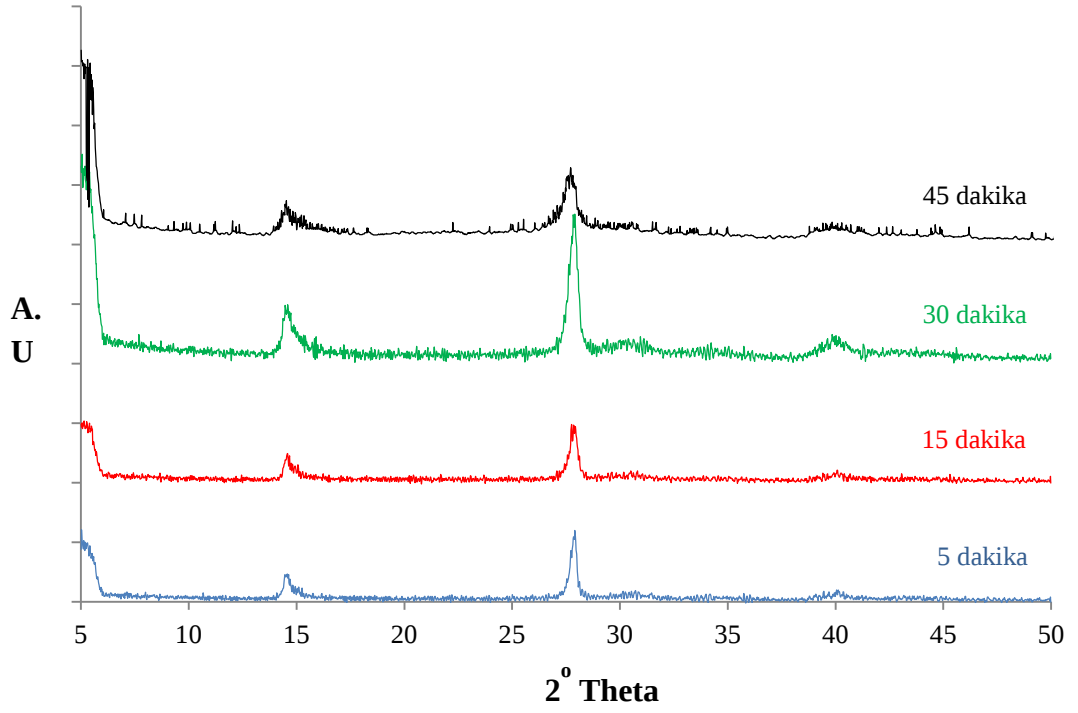
Pozisyon [$^{\circ}$ 2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}$ 2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,1712	76,00	0,3840	17,07538	71,70
5,6174	54,00	0,2400	15,71979	50,94
14,5039	36,00	0,2400	6,10220	33,96
20,3875	4,00	0,0960	4,35253	3,77
22,2064	8,00	0,0480	3,99996	7,55
22,8650	6,00	0,0480	3,88621	5,66
23,8121	6,00	0,0480	3,73374	5,66
23,9355	7,00	0,0480	3,71477	6,60
26,7079	9,00	0,0480	3,33512	8,49
27,9318	106,00	0,1200	3,19170	100,00
28,4073	12,00	0,0720	3,13934	11,32
28,5354	10,00	0,0720	3,12555	9,43

Tablo 3.8: 4/90 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de 15 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri

Pozisyon [$^{\circ}$ 2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}$ 2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,5400	349,00	0,4800	15,93947	44,86
14,5848	221,26	0,1200	6,06857	28,44
21,5867	25,00	0,0480	4,11337	3,21
27,9335	778,00	0,1920	3,19151	100,00
28,5958	28,00	0,0960	3,11908	3,60
30,6418	45,00	0,3840	2,91532	5,78

Tablo 3.9: 4/90 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de 30 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri

Pozisyon [$^{\circ}$ 2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}$ 2Th.]	d-uzaklığı [$\text{\AA}$]	Rel. Int. [%]
5,4863	78,00	0,3840	16,09540	62,40
9,2663	5,00	0,5760	9,53626	4,00
14,5045	37,00	0,1920	6,10195	29,60
21,8914	6,00	0,0480	4,05679	4,80
24,0027	4,00	0,0720	3,70452	3,20
25,8455	6,00	0,0480	3,44441	4,80
28,0003	125,00	0,3840	3,18405	100,00



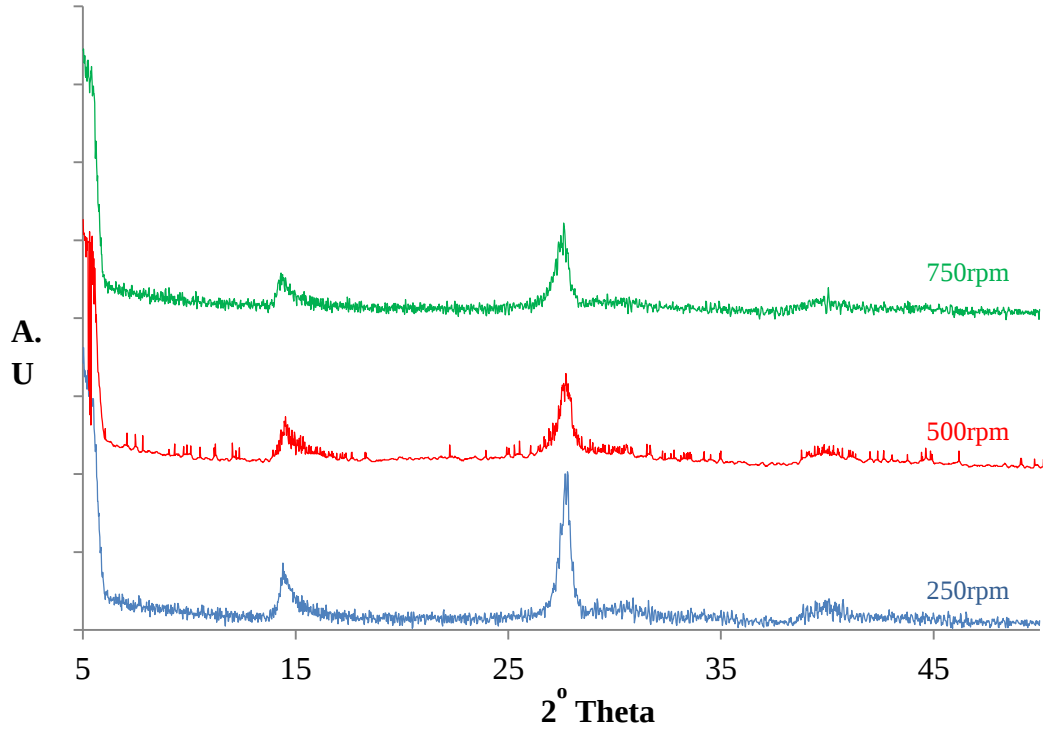
Şekil 3.3: 4/90 boroksit/bilye oranında 500 rpm'de farklı sürelerde öğütülen XRD desenleri

Tablo 3.10: 4/90 boroksit/bilye oranında 250 rpm'de 45 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri

Pozisyon [°2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklığı [Å]	Rel. Int. [%]
5,5400	223,60	0,5760	15,93938	100,00
14,3900	52,57	0,1920	6,15026	23,51
27,7943	180,39	0,0720	3,20718	80,68
30,8697	20,39	0,0480	2,89431	9,12

Tablo 3.11: 4/90 boroksit/bilye oranında 750 rpm'de 45 dakika öğütülen boroksitin X-ışınları difraksiyon verileri

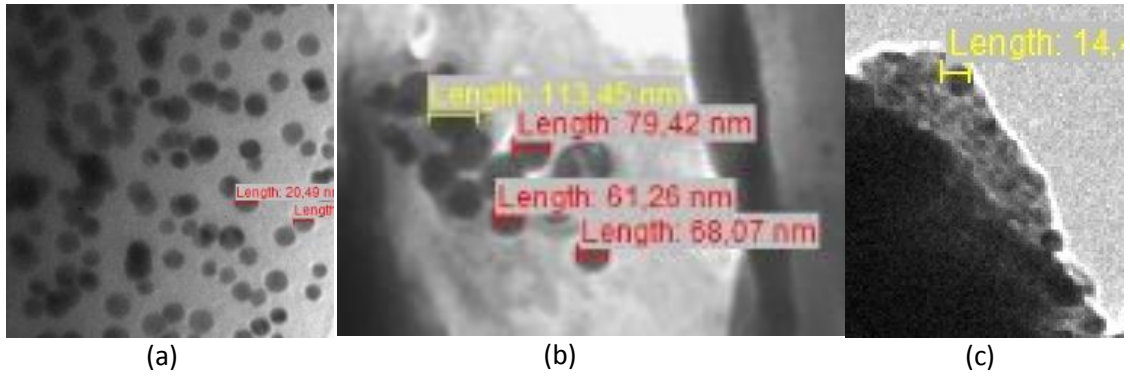
Pozisyon [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-uzaklığı [$\text{\AA}$]	Rel. Int. [%]
5,4673	260,26	0,2400	16,15113	100,00
14,2869	30,16	0,4800	6,19441	11,59
24,9432	7,69	0,0720	3,56693	2,96
27,7013	80,76	0,6720	3,21773	31,03



Şekil 3.4: 4/90 boroksit/bilye oranında farklı öğütme hızlarında 45 dakika öğütülen boroksitin XRD desenleri

3.2.2 TEM Analizi

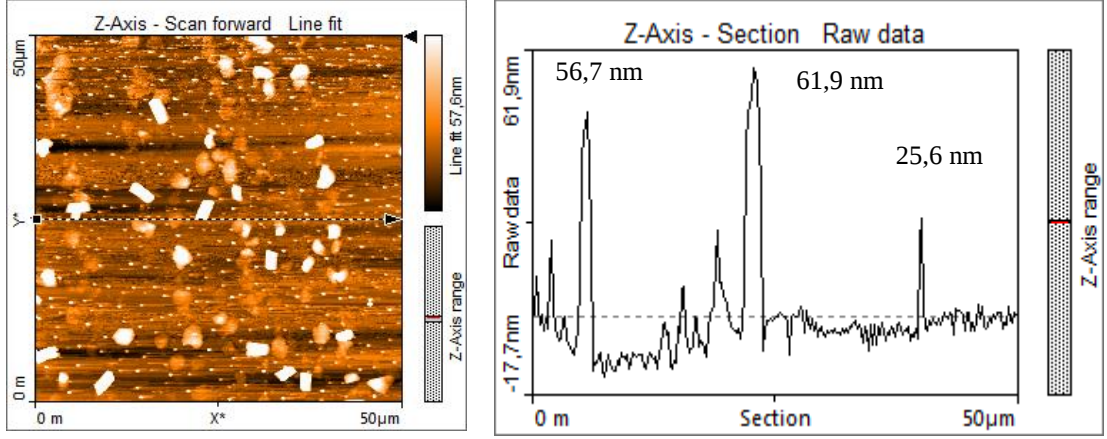
500 rpm karıştırma hızında 45 dakika 4/70, 4/80 ve 4/90 (g/g) boroksit/bilye oranlarında öğütülen boroksit taneciklerinin TEM görüntüleri Şekil 3.5’de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi öğütülen boroksit taneciklerinin tane boyutu 20-80 nm aralığında değişmektedir.



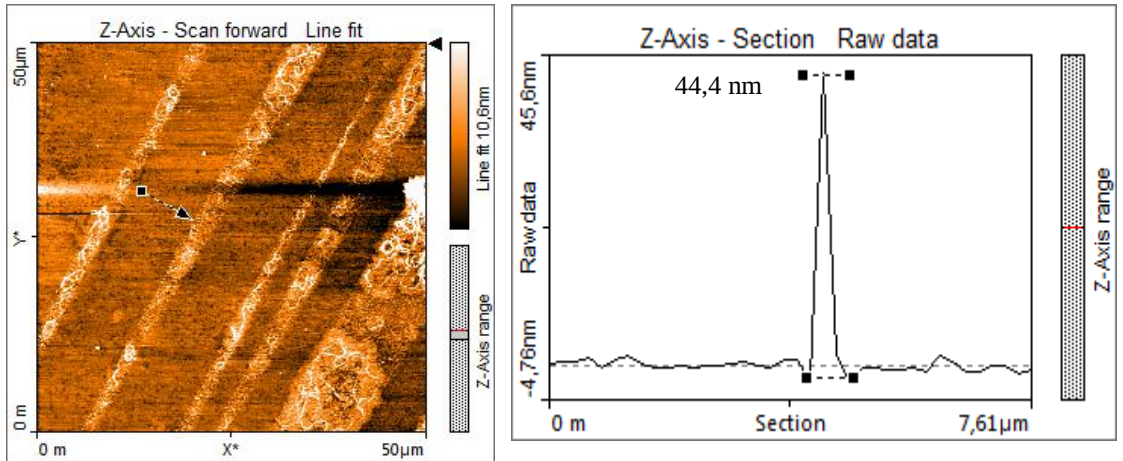
Şekil 3.5: a) 4/70, b) 4/80 ve c) 4/90 (g/g) boroksit/bilye oranlarında öğütülen boroksit taneciklerinin TEM görüntüleri

3.2.3 AFM Analizi

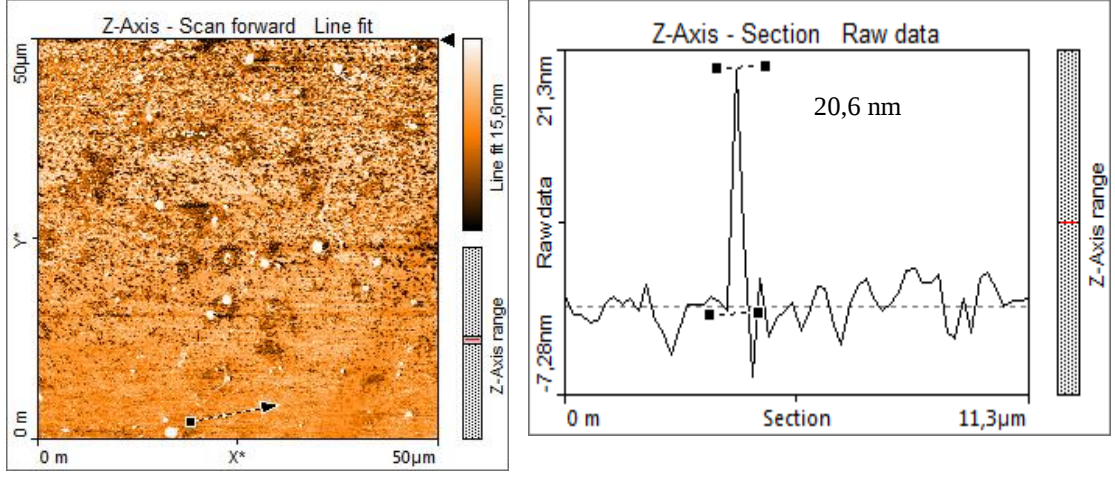
Farklı boroksit/bilye oranlarında 500 rpm’de 45 dakika öğütülen boroksit taneciklerinin AFM görüntüleri Şekil 3.6-3.8’de verilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi boroksit taneciklerinin nano boyutta olduğu söylenebilir.



Şekil 3.6: 4/70 boroksit/bilye oranında öğütülen boroksit taneciklerinin AFM görüntüsü ve tane boyutu



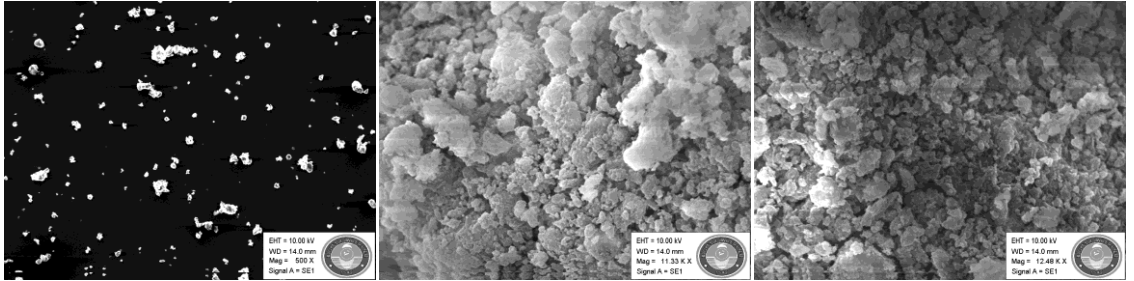
Şekil 3.7: 4/80 boroksit/bilye oranında öğütülen boroksit taneciklerinin AFM görüntüsü ve tane boyutu



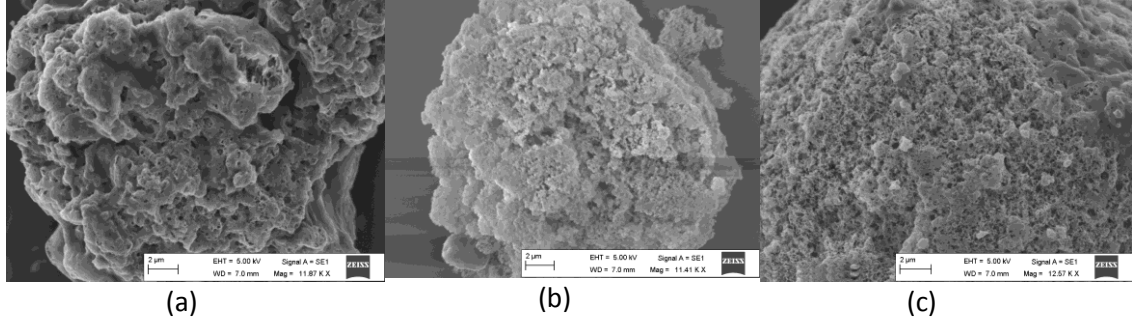
Şekil 3.8: 4/90 boroksit/bilye oranında öğütülen boroksit taneciklerinin AFM görüntüsü ve tane boyutu

3.2.4 SEM Analizi

Granül boroksit ve nano-boroksidin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.9 ve 3.10'de verilmektedir. Boroksit taneciklerinin yüzeylerinin pürüzlü olduğu söylenebilir.



Şekil 3.9: Granül boroksitin SEM görüntüleri



Şekil 3.10: Farklı boroksit/bilye oranında 500 rpm’de 45 dakika öğütülen a) 4/70, b) 4/80, c) 4/90 boroksit taneciklerinin SEM görüntüleri

3.2.5 BET Analizi

Boroksit ve nano-boroksit örneklerinin BET yüzey alanları Tablo 3.12’de verilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi boroksidin yüzey alanı ve tane boyutu öğütme ile artmaktadır.

Tablo 3.12: Farklı boroksit/bilye oranlarıyla 500 rpm’de 45 dakika öğütülen nano-boroksitlere ait yüzey alanı verileri

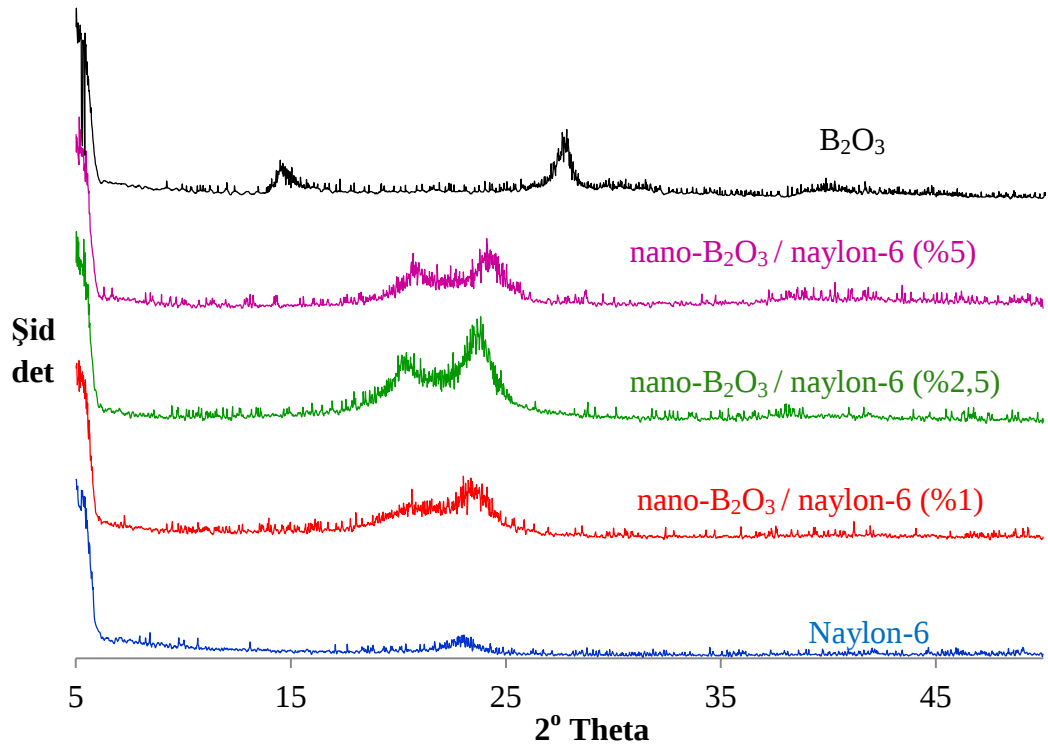
Numune	Yüzey Alanı Değerleri
Granül	6,302 m ² /g
4/70 (boroksit/bilye)(g/g)	237,518m ² /g
4/80 (boroksit/bilye)(g/g)	274,0055m ² /g
4/90(boroksit/bilye)(g/g)	354,603m ² /g

3.3 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Çalışmanın bu kısmında endüstriyel bor atıklarından sentezlenen nano-boroksidin naylon-6 ile sentezlenen nanokompozitlerinin karakterizasyonuna ait bulgulara yer verilmiştir.

3.3.1 XRD Analizleri

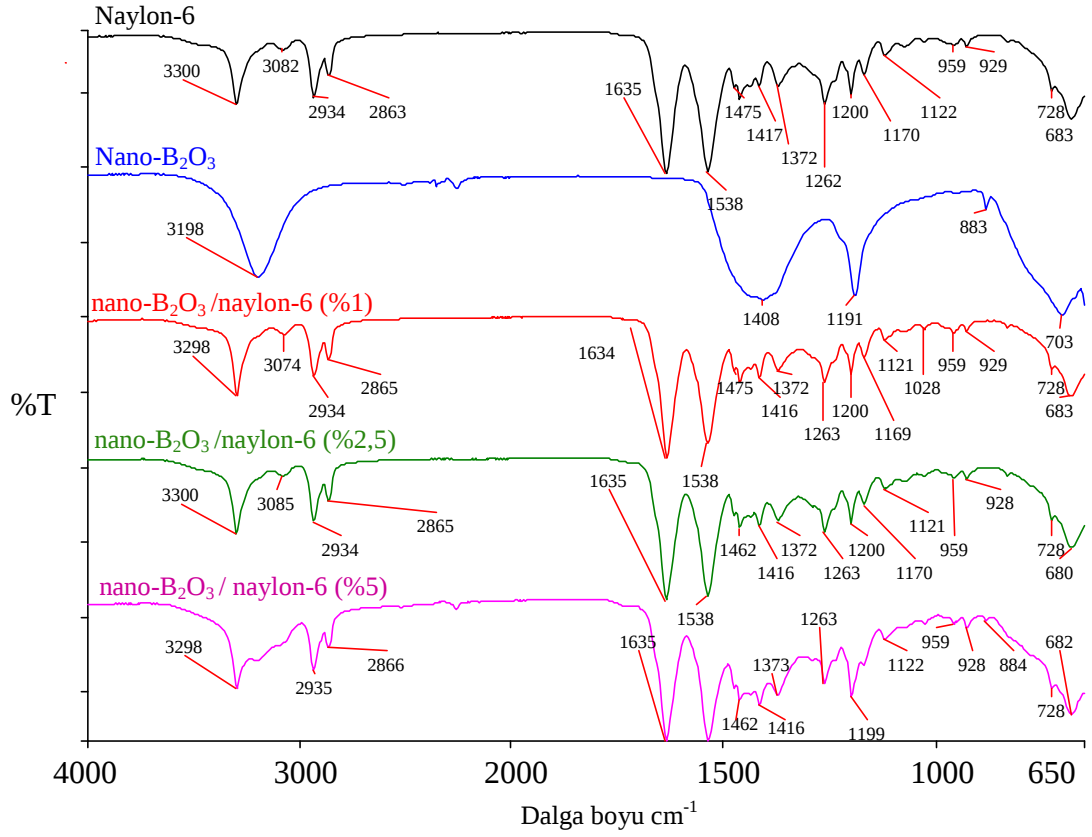
4/70 nano boroksit/bilye oranında 500 rpm’de 45 dakika öğütülerek elde edilen nano-boroksitin farklı nano-boroksit/naylon-6 oranlarında (%1; 2,5 ve 5) sentezlenen nanokompozitlerinin XRD desenleri Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11: Nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerinin XRD desenleri

3.3.2 FTIR-ATR Analizi

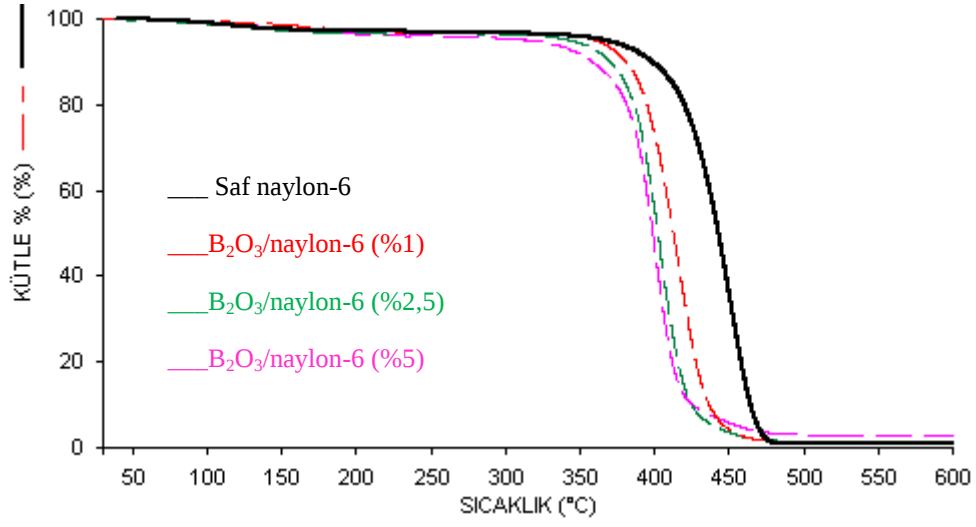
4/70 boroksit/bilye oranında 500 rpm’de 45 dakika öğütülerek sentezlenen nano-boroksitin naylon-6 ile farklı yüzdelerde hazırlanan nanokompozitlerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.12’de verilmektedir.



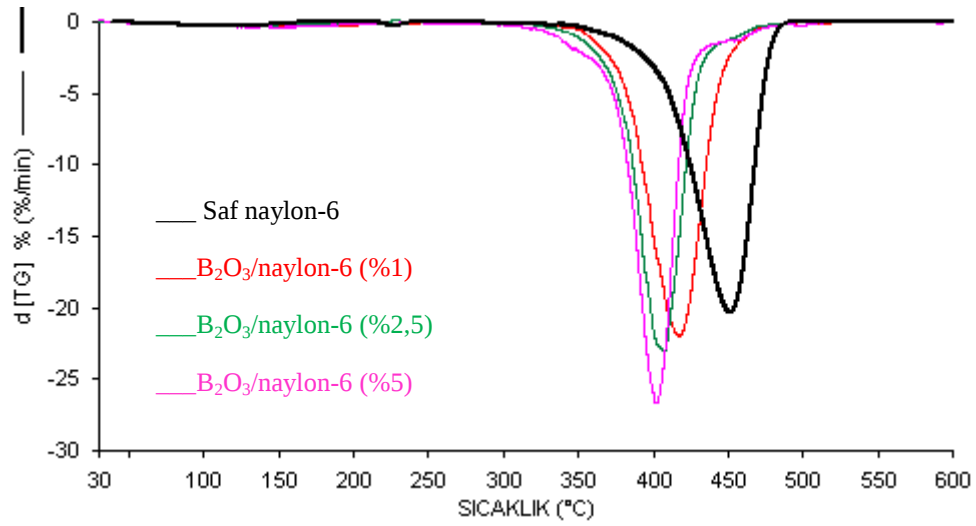
Şekil 3.12: Nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerinin FTIR –ATR spekturumları

3.3.3 DTA/ TG Analizleri

Nanokompozitlerin TG ve d[TG] termogramları Şekil 3.13 ve 3.14’de verilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi nanokompozit durumunda naylon-6’nın termal kararlılığı azalmaktadır.



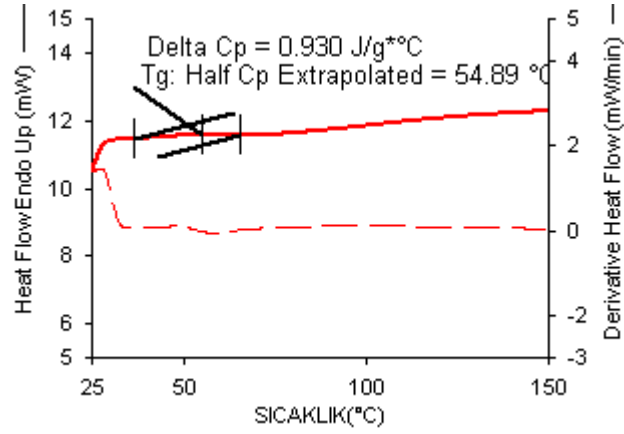
Şekil 3.13: Nano-boroksite/naylon-6 nanokompozitlerinin TG termogramları



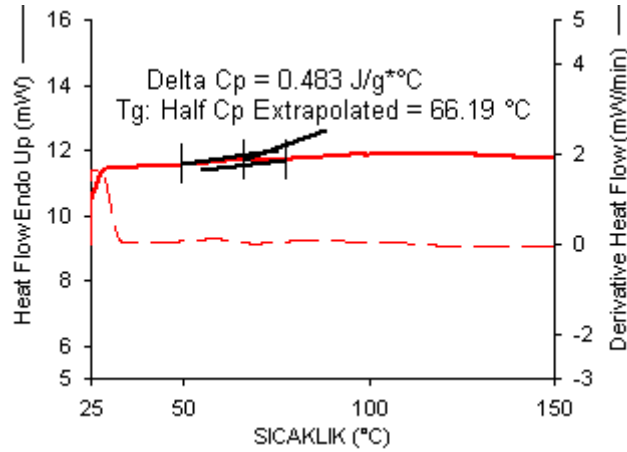
Şekil 3.14: Nano-boroksite/naylon-6 nanokompozitlerinin d[TG] termogramları

3.3.4 DSC Analizleri

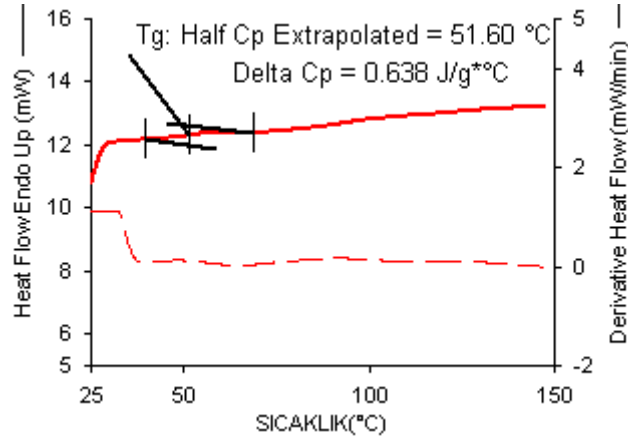
Nanokompozitlerin DSC termogramları Şekil 3.15-3.18’de verilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi nanokompozit durumunda naylon-6’nın camsı geçiş sıcaklığında artış olduğu gözlemlenmektedir



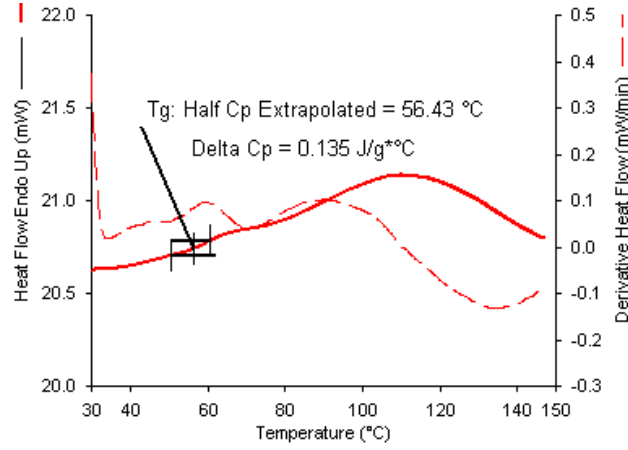
Şekil 3.15: Nano-boroksit/naylon-6 (%1) nanokompozitlerinin camsı geçiş termogramları



Şekil 3.16: Nano-boroksit/naylon-6 (%2,5) nanokompozitlerinin camsı geçiş termogramları



Şekil 3.17: Nano-boroksite/nylon-6 (%5) nanokompozitlerinin camsı geçiş termogramları



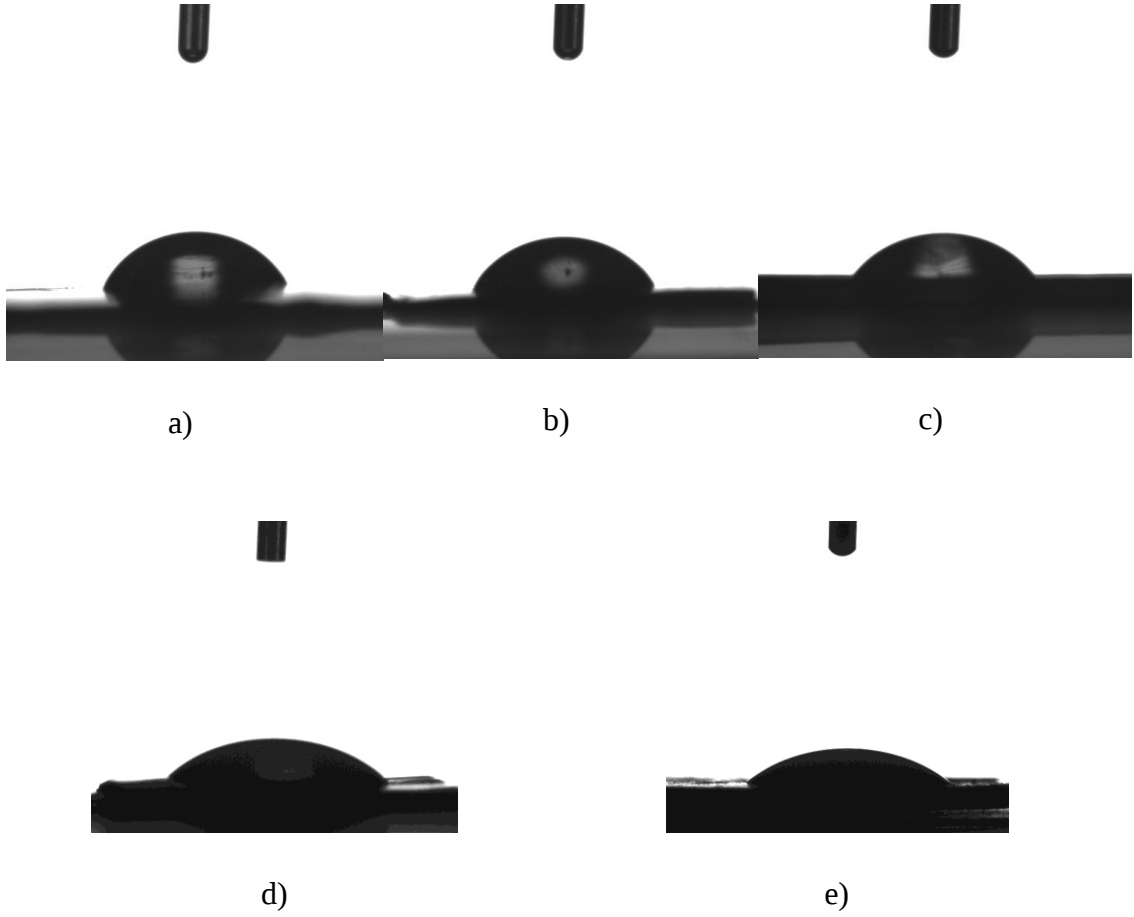
Şekil 3.18: Nylon-6'nın camsı geçiş termogramı

3.3.5 Optik Temas Açısı Analizleri

Nano-boroksite ve nanokompozitlerinin hidrofilik veya hidrofobik özelliklerini belirlemek için optik temas açılarına bakılmış ve Tablo 3.13'de verilmiştir. Ayrıca örneklerin optik temas açısı ölçüm görüntüleri de Şekil 3.15'de gösterilmiştir

Tablo 3.13: 4/70 öğütme oranlarında sentezlenen nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerinin ve naylon-6'nın optik temas açısı değerleri

Numune	Temas Açısı
Naylon-6	73,60°
Nano-B ₂ O ₃ /naylon-6 (% 1)	66.62°
Nano-B ₂ O ₃ /naylon-6 (% 2,5)	64.99°
Nano-B ₂ O ₃ /naylon-6 (% 5)	40.79°
Nano-B ₂ O ₃	40.03°



Şekil 3.19: a) Naylon-6, b) 4/70-(%1), c) 4/70-(%2,5), d) 4/70-(%15), e) Nano-boroksit'in optik temas görüntüleri

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Atıktan Nano-Boroksit Sentezi

Şekil 3.1, endüstriyel bor atığının ve bu atıktan sentezlenen borik asit, boroksit ve nano boroksitin XRD spektrumlarını göstermektedir. Atığın XRD deseninde borik asit ve/veya boroksite ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Ancak atığını sülfürik asitle çözülmesi ve daha sonra 98 °C'ye ısıtılıp soğutularak kristallendirilmesi sonucunda borik asite ait XRD pikleri gözlenmiştir. Bu durum borik asitin sentezlendiğini göstermektedir. Yine borik asitin 280 °C'de 600 dakika kalsine edilmesi ile elde edilen örneğin XRD deseninden de boroksidin sentezlendiği gözlenmektedir. XRD deseninden görüldüğü gibi yüksek saflıkta boroksit elde edildiği söylenebilir, çünkü desende boroksidin $2\theta=14,49$ ve $27,82^\circ$ 'deki piklerinden başka pike rastlanmamıştır. Boroksidin öğütülmesiyle de piklerin yerlerinde önemli bir değişimin olmadığı ancak şiddetlerinde ve genişliklerinde bazı değişikliklerin meydana geldiği görülmektedir. Bu da aşağıda tartışıldığı gibi boroksitten nano-boroksidin sentezlendiğinin bir göstergesidir.

4.2 Nano-Boroksitin Karakterizasyonu

Taneciklerin tane boyutunun belirlenmesinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları XRD, TEM, AFM, SEM, Nanozeta sizer ve BET'dir. Bu yöntemlerin analiz edilecek örneğin yapısına bağlı olarak birbirlerine karşı bazı avantajları bulunmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen boroksit taneciklerinin tane boyutu XRD, TEM, AFM, SEM ve BET kullanılarak analiz edildi.

4.2.1 XRD Analizi

XRD desenlerinden taneciklerin tane boyutu belirlenirken Scherrer denklemi kullanılır. Scherrer denklemi ile XRD görüntülerinde maksimum pikin elde edildiği bölgeden maddenin kristal büyüklüğü hesaplanabilir. Kristal büyüklüklerinin hesaplanması için kullanılan Scherrer denklemi aşağıda verilmiştir.

(4.1)

Bu denklemde β , X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği; D, kristal büyüklüğü; λ , kullanılan X-ışınının dalga boyu; ve θ , düzlemin gözleendiği Bragg açısıdır. Scherrer denklemi normal olarak polikristal malzemelere uygulanır ve K (1'den çok farklı değil) gibi bir düzeltme faktörü içerir. Sonuç olarak Scherrer formülü:

(4.2)

şeklini alır. Oksit nanopartikülleri için bu sabit 0,9 gibi bir katsayıdır [45]. Görüldüğü gibi kristal büyüklüğü ve yarı yükseklikteki pik genişliği birbiri ile ters orantılıdır. Geniş pikler oldukça düşük kristal büyüklüğüne sahip olur ki, bu istenmeyen bir duruma karşılık gelmektedir. Dar pikler polikristal bir malzemede tek kristal bölgelerinin büyük olması ile sonuçlanır. Bu aynı zamanda kristalin kalitesi hakkında da bilgi vermektedir [46].

Şekil 3.2, farklı boroksit/bilye oranlarında 500 rpm'de 45 dakika öğütülen boroksitlerin XRD desenlerini ve Tablo 4. 1 ise Scherrer denklemi kullanılarak XRD desenlerinden hesaplanmış boroksit taneciklerinin tane boyutlarını göstermektedir. Boroksit/bilye oranının azalması ile boroksit taneciklerinin tane boyutunun azaldığı ve öğütme süresince boroksidin XRD piklerinin şiddetlerinde azalmaların ve piklerin genişliklerinde artmaların meydana geldiği gözlenmiştir. Yayılmamış dar bir pikin gözlenmesi o malzemenin kristalitesinin daha fazla olduğu anlamına gelir. Bununla birlikte piklerin genişlemesi iki yada daha fazla piklerin üst üste çakışmasından dolayı da olabileceği bilinmektedir. Böylece şekil ve pik pozisyonundaki değişimler birlikte düşünölmek zorundadır. Tablo 3.3- 3.6'dan görüldüğü gibi granöl boroksit ve 4/70, 4/80 ve 4/90 oranlarında öğütölen boroksitlerin $2\theta=14,5$ civarındaki XRD piklerinin genişlikleri sırasıyla 0,2400, 0,3360 ve 0,3840; ve $2\theta=27,83$ civarındaki XRD piklerinin genişlikleri ise sırasıyla 0,3360, 0,2880, 0,4320 ve 0,5760 olarak ölçölmüştür. Scherrer denklemine göre piklerin genişliğinin artması boroksit taneciklerinin tane boyutunun azalması anlamına gelecektir. Tablo 4.1'den görüldüğü gibi 4/70, 4/80 ve 4/90 boroksit/bilye oranlarında 500 rpm'de 45 dakika öğütölen

boroksit taneciklerinin tane boyutları sırasıyla 62, 42 ve 31 nm olarak hesaplanmıştır. Tüm örneklerdeki piklerin yerleri mikron boyutundaki toz boroksit örneklerinin XRD difraksiyon piklerinin yerleri ile örtüşmektedir. Literatürde XRD piklerinin şiddetinin sadece faz içeriğine değil aynı zamanda kristal büyüklüğü, kafes gerilmesi ve kristallik derecesi gibi birçok diğer faktöre de bağlı olduğu belirtilmektedir [47].

Tablo 4.1: Scherrer yöntemi ile hesaplanan nano-boroksit değerleri

Örnek	Oran	Süre	Devir	Tane Boyutu
B ₂ O ₃	4/70	45 dk	500rpm	63 nm
B ₂ O ₃	4/80	45 dk	500rpm	42 nm
B ₂ O ₃	4/90	45 dk	500rpm	31 nm
B ₂ O ₃	4/90	30 dk	500rpm	46 nm
B ₂ O ₃	4/90	15 dk	500rpm	94 nm
B ₂ O ₃	4/90	5 dk	500rpm	150 nm
B ₂ O ₃	4/90	45dk	250rpm	250 nm
B ₂ O ₃	4/90	45dk	750rpm	27 nm

Şekil 3.3, farklı karıştırma sürelerinde 500 rpm’de 4/90 boroksit/bilye oranında öğütülen boroksit örneklerinin XRD desenlerini ve Tablo 4.1 ise bu desenlerden Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan tane boyutu değerlerini göstermektedir. Öğütme süresince boroksitin taneciklerinin $2\theta=14,5$ ve $27,83^0$ ’deki ana piklerinin genişliklerinde artma olduğu gözlenmiştir. Bu pikler boroksitin morfolojisinin refraksiyon özelliği ile ilgilidir. Bu piklerin şiddetindeki küçük değişimler de öğütmenin boroksitin kristal iç yapısında küçük değişimler meydana getirdiğinin kanıtıdır. Tablo 3.4, 3,7-3,9’den görüldüğü gibi 5,15,30 ve 45 dakika 4/90 boroksit/bilye oranında 500 rpm’de öğütülen boroksit taneciklerinin $2\theta=14,5^0$ civarındaki XRD piklerinin genişlikleri sırasıyla 0,2400; 0,1200; 0,0787 ve 0,3840; ve $2\theta= 27,83^0$ civarında ki XRD pikleri ise 0,1200; 0,1920; 0,3840 ve 0,5760 olarak ölçülmüştür. Tablo 4.1’den görüldüğü gibi artan öğütme süresi ile boroksit taneciklerinin tane boyutu küçülmektedir. 5, 15, 30 ve 45 dakikalık öğütme

sürelerinde boroksit taneciklerinin tane boyutu sırasıyla 150, 93, 45 ve 31 nm olarak hesaplandı. Tüm örneklerdeki piklerin yerleri toz boroksit örneklerinin XRD difraksiyon piklerinin yerleri ile örtüşmektedir.

Şekil 3.4, farklı öğütme hızlarında 4/90 boroksit/bilye oranında 45 dakika öğütülen boroksit örneklerinin XRD desenlerini ve Tablo 4.1 ise bu desenlerden hesaplanan tane boyutu değerlerini göstermektedir. 250, 500 ve 750 rpm öğütme hızlarında öğütülen bor oksit taneciklerinin tane boyutları 250, 31 ve 27 nm olarak hesaplandı. (Tablo 4.1) Öğütme hızının artması ile boroksit taneciklerinin tane boyutunun azaldığı bulundu. Bu azalma, artan öğütme hızı ile boroksidin $2\theta=14,5$ civarındaki XRD piklerinin genişlikleri sırasıyla 0,1920; 0,3840; 0,4800, ve $2\theta=27,83$ civarındaki XRD pikleri sırasıyla, 0,0720; 0,5760; 0,6720 olarak ölçülmüştür. XRD piklerinin şiddetlerinde ki azalmanın ve piklerin genişliklerindeki artmanın sonucudur.

Sonuç olarak yüksek enerjili bilyeli öğütme sisteminde ile başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Mikron boyutlu boroksit tozlarının farklı öğütme sürelerinde, öğütme hızlarında ve boroksit/bilye oranlarında öğütülmesi ile nanometre boyutlu boroksit tanecikleri elde edilmiştir. Öğütme süresince bor oksit taneciklerinin XRD piklerinin şiddetlerinde ve genişliklerinde değişimler meydana gelmiştir. Ayrıca boroksit taneciklerinin tane boyutunun küçültülmesiyle kristalitenin azaldığı ve kısmen amorf yapıya dönüştüğü de söylenebilir.

4.2.2 TEM Analizi

Geçirimli elektron mikroskobu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır. Bir başka deyişle, nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelerde malzemenin kristalagrofik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir. Mikron boyutundaki boroksiti taneciklerinin yüksek devirli bilyeli öğütme sistemi ile farklı boroksit/bilye oranlarında (4/70, 4/80 ve 4/90) 500 rpm'de 45 dakika öğütülmesi ile elde edilen taneciklerin TEM görüntüleri Şekil 3.5 a, b ve c'de verilmektedir. TEM görüntülerinden taneciklerin tane boyutlarının 20 ile 80 nm aralığında küresel yapıya sahip oldukları

belirlenmiştir. Bu sonuçların Tablo 4.1'deki XRD analiz sonuçları ile oldukça iyi bir uyum içerisinde oldukları söylenebilir.

4.2.3 AFM Analizi

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ya da taramalı kuvvet mikroskobu çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Ulaşılmış çözünürlük birkaç nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden en az 1000 kat fazladır. AFM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir. Bilgi, mekanik bir ucun yüzeyi algılamasıyla toplanır. Şekil 3.6-3.8, farklı boroksit/bilye oranlarında öğütülmüş boroksit örneklerinin AFM görüntülerini göstermektedir. AFM görüntülerinden 4/70, 4/80 ve 4/90 boroksit/bilye oranlarında öğütülen örneklerinin tane boyutları sırasıyla 62, 44 ve 20 nm olarak ölçülmüştür. Görüntülerden elde edilen sonuçların XRD ve TEM sonuçları ile oldukça iyi bir uyum içerisinde oldukları söylenebilir. XRD ve TEM analizlerinden elde edilen örneklerin tane boyutları genel olarak 20-80 nm aralığındadır.

4.2.4 SEM Analizi

Temel olarak taramalı elektron mikroskobu, Tungsten, Lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu (FEG) gun'dan ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu ortaya çıkan ikincil elektronlardır. İkincil elektronlarla örneğin yüzey görüntüsü hakkında bilgi elde edilir. Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları adı verilen elektronlardır. İkincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir. Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur. Ortaya çıkan karakteristik X ışını SEM'de incelenen malzemenin element bakımından

muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur. Şekil 3.9 ve 3.10'da granül boroksit ve farklı boroksit/bilye oranlarında öğütülen nano boroksit taneciklerinin SEM görüntüleri verilmektedir. SEM fotoğraflarından boroksit taneciklerinin yüzeylerinin pürüzlü ve küresel yapıda morfolojiye sahip oldukları görülmektedir. Bu sonuç literatürle de uyumlu olup Şekil 4.1'de American Elements firmasının internet sitesinden alınan SEM fotoğrafı ile de örtüşmektedir.

4.3 Yüzey Alanı Tayini (BET)

BET cihazı toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo ve makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Numunelerin boyutları küçüldükçe yüzey alanları artar. Granül boroksitin ve farklı boroksit/bilye oranlarında 500 rpm'de 45 dakika öğütülerek elde edilen nano-boroksitlerin yüzey alanı tayini Tablo 3.12'de verilmiştir. Tablo'dan görüldüğü gibi boroksit/bilye oranı arttıkça yüzey alanı 60 kat büyümüştür.

4.4 Nano-Boroksit/Naylon-6 Nanokompozitleri

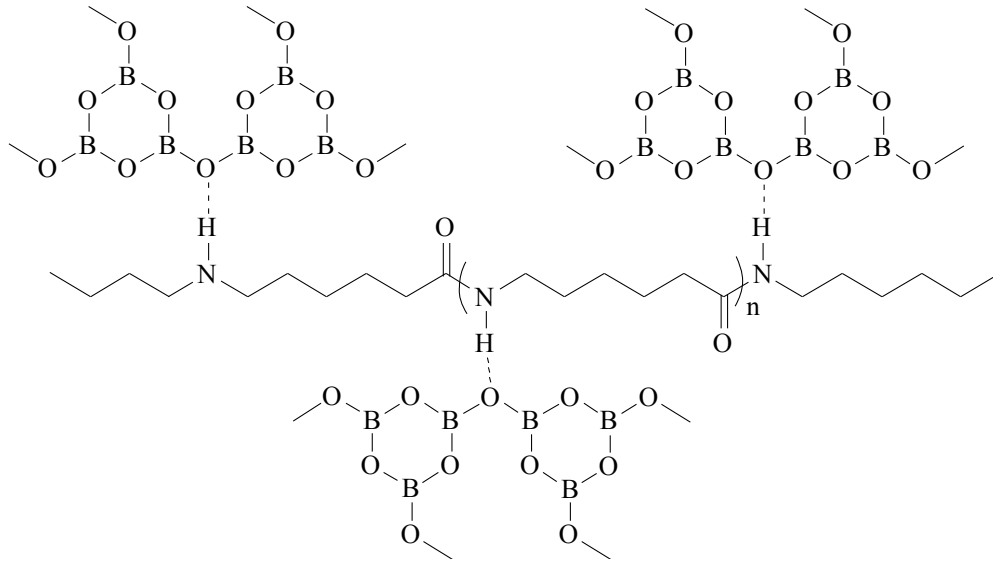
Farklı boroksit/bilye oranlarında 500 rpm'de 45 dakika öğütülerek elde edilen nano-boroksitlerin naylon6 ile eritme yöntemine göre sentezlenen nanokompozitlerinin karakterizasyonu XRD, FTIR-ATR, DTA/TG, DSC ve optik temas açısı cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiş ve aşağıda elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

4.4.1 FTIR-ATR Analizleri

İnfrared spektroskopisi çok çeşitli organik [30], inorganik [31] ve biyolojik [32,33] örneklerin yapılarının aydınlatılmasında ve yapılarındaki değişik fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılan basit ve hızlı bir aletli tekniktir. Şekil 3.12'de boroksitin 4000-650 cm^{-1} aralığında FTIR-ATR spektrumu görülmektedir. Boroksit havadaki nemden etkilenecek kolayca borik aside dönüşebilmektedir. Boroksitte 3198 cm^{-1} 'de -OH piklerine rastlanmaktadır. Boroksitteki bu pik nemden kaynaklanmış olabilir. Bu spektrumdan boroksitin 3198 cm^{-1} 'de B-O-H gerilmesine; 2515, 2382, 2357 ve 2261 cm^{-1} 'de B-H titreşimlerine; ve 1408, 1191, 883 ve 703 cm^{-1} 'de ise B-O titreşim piklerine sahip olduğu görülmektedir [48].

Yine aynı şekilde bulunan naylon-6'ya ait FTIR spektrumunda 3300 cm^{-1} civarında bir band gözlenmektedir. Literatürde 3302 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bandı -NH' a bağlı hidrojen atomlarının gerilme titreşimlerine atfedilmektedir ve bu çalışmada bu pik 3300 cm^{-1} 'de çıkmaktadır [49]. 2934 ve 2863 cm^{-1} 'de alifatik asimetrik ve simetrik $\text{-CH}_2\text{-}$ gerilme titreşimleri görülmektedir. 1635 cm^{-1} 'de ki amit fonksiyonel grubuna ait karbonil titreşim absorbands bandıdır. 1538 cm^{-1} 'de ki band -CN tekli bağına aittir.

Naylon-6 yapısında amit grubu içermektedir. Boroksit ile polimerin etkileşiminin en yüksek polariteye sahip bu fonksiyel grup üzerinden gerçekleşmesi beklendiğinden 3300 , 1635 ve 1538 cm^{-1} 'de ki bandlardaki kaymalar nanokompozit oluşumu ile ilişkilendirilecektir. Şekil 3.12, 4/70 öğütme oranlarında sentezlenen B_2O_3 /nylon 6 nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. 4/70 öğütme oranında hazırlanan Şekil 3.12'te verilen spektrumlarda %1 ve %5'lik nano-boroksit içeren nanokompozit örneklerinde amit grubuna ait 3300 cm^{-1} 'deki band 3298 cm^{-1} 'e, 1635 cm^{-1} 'de ki band 1634 cm^{-1} 'e kayma gösterirken 1538 cm^{-1} 'deki bantta herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Naylon-6'ya ait 3082 cm^{-1} 'de ki bant ise 3074 , 3085 ve 3090 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bandlara ait kaymalar gerçekleştiğinden boroksit ile naylon-6 arasında bir etkileşme olduğu sonucuna varılmıştır. Bu etkileşime ait olası yapı Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Boroksit ile naylon-6 arasında ki etkileşime ait şematik gösterim

4.4.2 XRD ANALİZLERİ

Şekil 3.1-3.4, boroksit örneklerinin XRD desenlerini; Tablo 3.1-3.11 ise bu desene ait pik şiddetlerini göstermektedir. XRD deseninden boroksitin öğütme ile amorf yapıya dönüştüğü ve $2\theta=14,52$ ve $27,79^\circ$ değerlerinde karakteristik XRD piklerine sahip olduğu görülmüştür. Bu 2θ değerleri Töre'nin yaptığı çalışmayla uyum içerisindedir [50]. Ayrıca EREN'in yüksek lisans tez çalışmasında $2\theta=14^\circ$ ve 28° değerlerinin hegzagonal kristal yapıdaki boroksit pikleri ile örtüştüğü rapor edilmiştir [51].

Eritme yöntemiyle %1, 2,5 ve 5 oranlarında sentezlenen boroksit/naylon-6 nanokompozitlerine ait XRD desenleri Şekil 3.11'te verilmektedir. Bu şekilden amorf yapılı naylon 6'nın $2\theta=22,9^\circ$ 'de karakteristik XRD pikine sahip olduğu söylenebilir. Bu desenler incelendiğinde boroksite ait karakteristik piklerin nanokompozit durumunda XRD deseninde gözükmemektedir. Bu polimer matrisinde nanotaneçiklerin homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca nanokompozit oluşumuyla XRD desenlerinde $2\theta=20,21^\circ$ ile $24,47^\circ$ arasında değişen yeni pikler gözlenmektedir. Bu pikler Naylon 6'nın karakteristik piki civarındadır ve boroksit polimer etkileşmesinden dolayı yarılmalara göstermiştir.

4.4.3 TG Analizleri

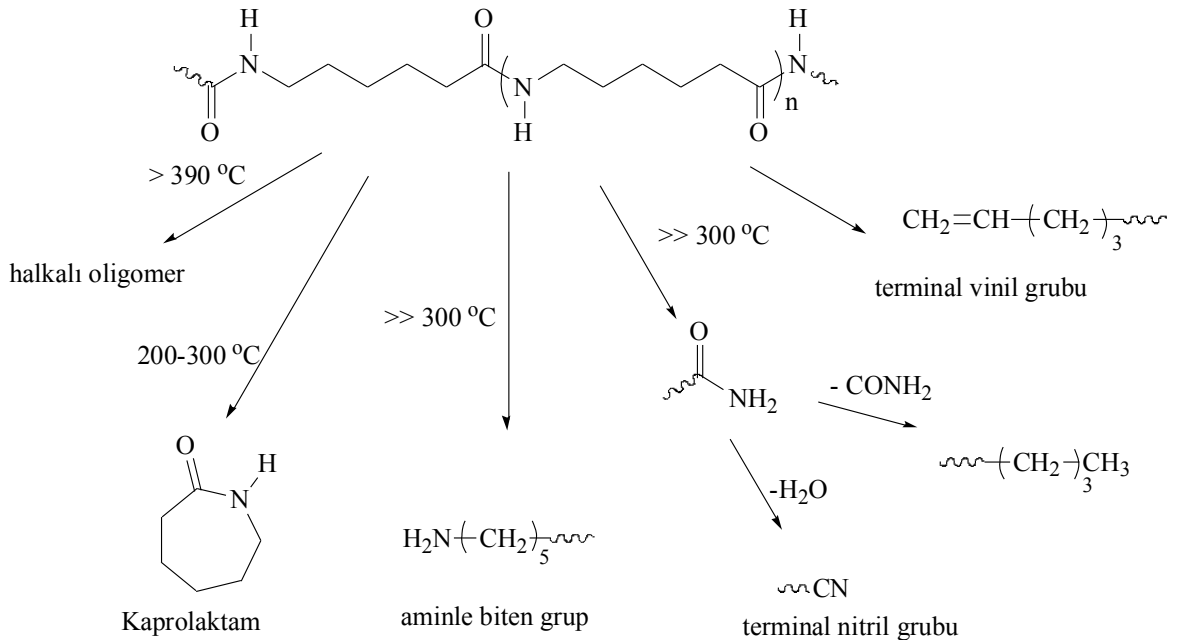
Naylon-6 polimerinin termal degradasyonu sonucunda birçok küçük molekül ve uç grup ürünleri oluşur [52, 53, 54, 55]. Bu ürünlerin miktarı çevreyle oldukça ilişkilidir. Örneğin ortamın sıcaklığının yükseltilmesi veya su gibi bir nükleofilin ortama eklenmesiyle Şekil 4.2 ve 4.3’de ki gibi degradasyon ürünleri oluşabilir. Naylon-6’nın degradasyon ürünleri (1) 300 °C’nin altında ve nükleofil yok iken, (2) 300 °C’nin üstünde ve nükleofil yok iken ve üçüncüsü nükleofil (özellikle su) varlığında olmak üzere 3 kategoriye ayrılabilir. Birinci kategoriye göre degradasyon gerçekleştiğinde ϵ -kaprolaktam (monomer) oluşur. Monomer oluşumu intramoleküler son-grup siklizasyonu ile 200 °C’nin biraz üzerinde başlar ve siklizasyon polimer ana zinciri üzerinde gerçekleşir [56].

Bu tez çalışmasında degradasyon sıcaklığı 300 °C’nin üstündeydi ve ortamda su gibi bir nükleofil yoktur. Bu nedenle degradasyonun ϵ -kaprolaktam oluşumuyla gerçekleştiğini düşünüyoruz. Hazırlanan nanokompozitlerin termal gravimetrik analizlerine ait termogramlar Şekil 3.13 ve 3.14’de ve bu termogramlardan elde edilen veriler Tablo 4.2’de verilmektedir.

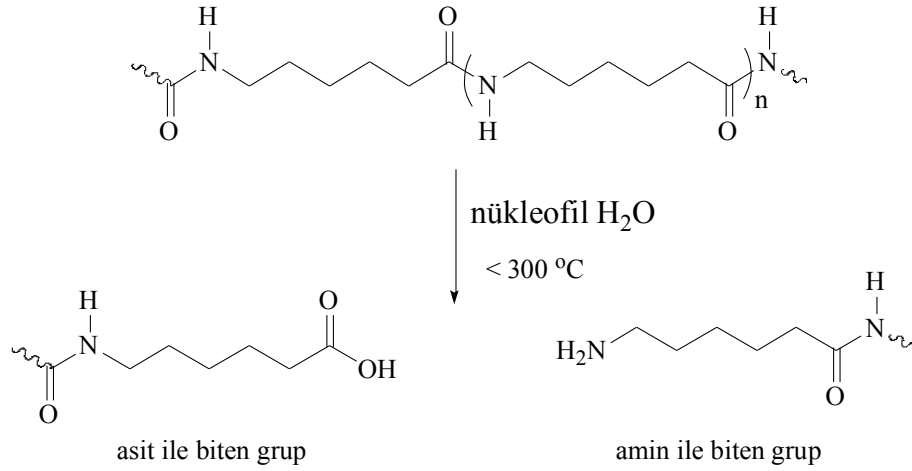
Tablo 4.2: Nano-boroksit/naylon-6 nanokompozitlerine ait termogram verileri

Nano-boroksit/naylon-6	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₃₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₈₀ (°C)	T _{max} (°C)	Rezidü (%)	Tg (°C)
Naylon 6	365	398	430	443	458	466	0.787	56.43
B ₂ O ₃ /naylon-6 (%1)	360	380	402	412	427	436	1.151	54.89
B ₂ O ₃ /naylon-6 (%2,5)	343	370	393	402	415	419	1.445	66.19
B ₂ O ₃ /naylon-6 (%5)	315	357	389	398	411	416	2.721	60.54

Şekiller ve Tablo ile birlikte değerlendirildiğinde naylon-6 matriksine B_2O_3 eklenmesiyle nanokompozitin termal özelliklerinde bir azalma gözlenmiştir. Özellikle maksimum kütle kaybının meydana geldiği T_{max} sıcaklıklarında 30-50 °C'lık azalışlar söz konusudur. Buna karşın artan dolgu miktarlarıyla doğru orantılı olarak rezidü miktarlarında artış gözlenmiştir. Naylon-6'daki rezidü miktarı % 0,787 iken B_2O_3 /naylon-6 (%5) nanokompoziti için % 2,721 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç bize eklenen dolgu maddesinin polimer matriksin degradasyon mekanizmasını değiştirmedikini göstermektedir.



Şekil 4.2: Nükleofil yok iken naylon-6 polimerinin degradasyon mekanizması



Şekil 4.3: Nükleofil var iken nylon-6 polimerinin degradasyon mekanizması

4.4.4 DSC Analizleri

Şekil3.15-3.18’de ve Tablo 4.2’de DSC analizlerinden elde edilen camısı geçiş sıcaklıklarında önemli derecede artış meydana geldiği kaydedilmiştir. Nylon-6 filmi için hesaplanan Tg değeri 56,43 °C iken B₂O₃/nylon 6 (%2.5) örneğinde yaklaşık 10 °C’lik bir artış ile 66,2 °C olarak bulunmuştur. Bu sonuç bize düşük sıcaklıklarda dolgu maddesi (B₂O₃) ile nylon-6 arasında bir etkileşim olduğunu göstermektedir.

4.4.5 Optik Temas Açısı Analizi

4/70 numune/bilye ağırlığı oranında öğütülen boroksit ile hazırlanan nylon-6 nanokompozitlerinin temas açıları Tablo 3.12’de verilmektedir. Tablodan anlaşıldığı gibi nylon-6’ya ait 73,6°’lik temas açısı nanokompozit oluşumu ile 40.79°’ye kadar düşmüştür. Artan dolgu maddesi miktarıyla nanokompozitlerin temas açısı azalmakta hidrofilik özellikleri artmaktadır. Benzer sonuçlar A. Abdal-hay ve arkadaşları tarafından hazırlanan Nylon-6/hidroksiapatit örneklerinde de görülmüştür. Su ile gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinde hidroksiapatitin eklenmesiyle temas açısı 120°’den 60°’ye kadar düşmüştür [57].

5. KAYNAKLAR

- [1] Gedikbey, T., Şarda, D. and Birlik, E., “Boric acid production from colemanite and pandermite minerals ”, *Hacettepe.Uluslararası Bor Sempozyumu*, Ankara, 285-290, (2004).
- [2] Eren, E., “ Kinetic investigation of boron oxide production from boric acid ” . Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-83, (2005).
- [3] Dursun, H., “Analysis of solubility of propertite minerals in titriplex -III solution”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 1-64, (2005).
- [4] Bentli, T., Özdemir, O., Çeük, M.S., ve Ediz, N., “Boron tailings and evaluation strategies”, *Bor Atıkları ve Değerlendirme Stratejileri*, 250-258, (2005).
- [5] Büyükyıldız, E., “ Recovering of boron fromemet boric acid factory’s wastes” Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya, 1-52, (2007).
- [6] Oruç, F., Sabah, Z., Erkan, E., “ Evaluation strategies of boron tailings according to sector” *II.Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, 385-393, (2004).
- [7] Gülgönül, İ., “Bor minerallerinin flotasyonunda şlamın etki mekanizması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (1995).
- [8] Yenialaca, Ç., “Bor ve kullanım alanları”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Ankara,1-35, (2009).
- [9] Helvacı, C., “Türkiye borat yatakları: Jeolojik konumu,ekonomik önemi ve bor politikası”, 5. Endüstriyel Hammadde Sempozyumu”, İzmir, 11-27, (2004).
- [10] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı “ Bor Sektör Raporu ”, (2013).

- [11] Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., “Nano boroksit üretimi ”, *Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü BOREN*, Proje No: 2010.Ç0259, (2010).
- [12] Öztürk, E., “The development of production methods of hydrophobic and nano zinc borate from different boron minerals”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2011).
- [13] Woods, W. G., Bhatnager, V.M., “Advances in fire retardants”, *Part 2, Technomic, Pa.*, 1973, 120-153, (1975).
- [14] Bouguerra, W., Mnif, A., Hamrounia, B., Dhahbi, M. “Boron removal by adsorption onto activated alumina and by reverse osmosis”, *Desalination*, 223,:31–37, (2008).
- [15] Doğan, M., Alkan, M., Turhan, Y., Beyli, P., Gündüz Z., “Boroksit-polimer nanokompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve reolojik özellikleri”, *BOREN*, Proje No: 2009.Ç0231, (2011).
- [16] Polat, M., “Türkiye ve dünyada bor ve bor teknolojisi uygulamalarının araştırılması”, No: FBE/MAD-87, AR 037, (1987).
- [17] Genç, H., “Borik asit fabrika atıklarının değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, (1991).
- [18] Çelik, M. S., Hancer, M., Miller, J. D., “Flotation chemistry of boron minerals”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 121–131, (2002).
- [19] Tolun, R., “Minerallerinin Ayrılma Prensipleri ve Maden Sanayiindeki Tatbikatı”, *Cevher Zenginleştirme*, 115-131, Ankara, (1960).
- [20] Göktepe, F., “Concentration study of bigadiç boron tailings by flotation”, *H.Uluslararası Bor Sempozyumu*, 81-86, (2004).
- [21] Çilek, E. C., Üresin, H., “Beneficiation of borax by reverse flotation in boron saturated brine”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 290, 426-430, (2005)
- [22] Hacıfazlıoğlu, H., “The introduction of alternative flotation methods”, *Madencilik*, 46, 23-41, (2007).

- [23] Mpongo, M. K., Siame, E., “Effect of collector, frother and depressant addition on the copper recovery and concentrate grade of the Inchanga underground scavenger circuit of Konkola copper mine” *Science and Engineering Series*, 7, pp. 8 – 11, (2006).
- [24] Özer, Y., “Nanobilim ve nanoteknoloji: ülke güvenliği/etkinliği açısından doğru modelin belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi , Kara Harp Okulu Savunma Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-197, (2008).
- [25] Kalfa, M. O., Yalçınkaya, Ö., Turker, A. R., “Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium”. *Journal of Hazardous Materials* 166,455-461,(2009).
- [26] Koçer, B., “Synthesis and characterization of al-montmorillonit/poly(methyl metacrylate) nanocomposites”Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 1-78, (2013).
- [27] Güneşoğlu, C., “Nanoteknoloji ve tekstil sektöründeki uygulamaları (nano tekstiller) ”,*Mühendis ve Makine*, 50, 25-34, (2009).
- [28] Jennifer, J., Perrut, M., “Particle design using supercritical fluids: literature and patent survey.”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 20, 179-219, (2001).
- [29] Ascencio, J. A., Liu, H. B., Pal, U., Medina, A., Wang, Z. L., “ Transmission electron microscopy and theoretical analysis of AuCu nanoparticles: atomic distribution and dynamic behavior ”, *Microscopy Research And Technique* ,69,522-530, (2006).
- [30] Puviarasan, N., Arjunan, V., Mohan, S., “FT-IR and FT-Raman studies on 3-aminophthalhydrazide and n-aminophthalimide”, *Turk. J. Chem.*, 26, 323, (2002).
- [31] Nakamoto, K., “Infrared and raman spectra of Inorganic and coordination compounds”, *Fifth Edition, A Wiley-Interscience Publication*, 5, 10-13, (1997).
- [32] Gremlich, H. U., Yan, B., “Infrared and raman spectroscopy of biological materials”, *Marcel Dekker*, 58-231, (2001).

- [33] Rockley, M. G., Davis, D. M., Richardson, H. H., “Fourier-transformed infrared photoacoustic spectroscopy of biological materials”, *Science*, 210, 21-918, (1980).
- [34] Stuart, B., “Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications”, *John Wiley & Sons, Ltd*, 33, (2004),.
- [35] Turhan, O., “Bazı organik reaksiyonların ve metal ligant etkileşmelerinin FTIR ile eş zamanlı incelenmesi ”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2008).
- [36] Turhan, Y., “Polimer/kil nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2010).
- [37] Voutou, B., Stefanaki, E., Giannakopoulos, K., “Electron microscopy: the basics”, *Physics of Advanced Materials Winter School*, 1-11, (2008)
- [38] Karakulak, T., “Characterization of GaAs/AlGaAs quantum wells with tem (transmission electron microscopy) techniques”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, (2010).
- [39] Gerçekler, F., “Light and scanning electron microscopic observation of bacteria-epithelial cell interactions”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, (2013).
- [40] Oki, L., Adams, L., Luo, Z., “Solvothermal synthesis of carbon nanotube-B₂O₃ nanocomposite using tributyl borate as boron oxide source”, *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 275–278, (2008).
- [41] Vignolo, M., Bovone, G., Matera, D., Nardelli, D., Bernini, C., Siri, S.A., “Nano-sized boron synthesis process towards the large scale production”, *Chemical Engineering Journal*, 256, 32–38, (2014).
- [42] Demirkıran, N., Künkül, A., “Dissolision kinetics of ulexite prepared under different calcination temperatures”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, 751-758, (2008).
- [43] Zhu, D.M., Kisi, E., “Synthesis and characterization of boron/boron oxide nanorods”, *Journal of the Australian Ceramic Society*, 45, 49-53, (2009).

- [44] Dou, Z., Zhang, T., Shi, G., Peng, C., Wen, M., He, J., “Preparation and characterization of amorphous boron powder with high activity”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 24, 1446–1451, (2014).
- [45] Barros, B.S., Melo, P. S., Kiminami, R. G. H. A., Costa, A. C. F. M., de Sa, G. F., Alves Jr, S., “Photophysical properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} -doped ZnAl_2O_4 phosphors obtained by combustion reaction”, *Journal of Materials Science*, 4744-4748, (2006)
- [46] Smith, E. L. D., Hammond, R. B., Jones, M. J., Roberts, K. V., Mitchell, J. B. O, Price, S. L., Harris, R. K, Apperley, D. C, Cherryman, J.C., Docherty, R., “The determination of the crystal structure of anhydrous theophylline by X-ray powder diffraction with a systematic search algorithm, lattice energy calculations, and ^{13}C and ^{15}N solid-state NMR: a question of polymorphism in a given unit cell’’, *J. Phys. Chem.B*, 24, 5818-5826, (2001).
- [47] Alizadeh, M., Sharifianjazi, F., Haghshenasjazi, E., Aghakhani, M., Rajabi, L., “Production of nanosized boron oxide powder by high-energy ball milling’’, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45, 11-14, (2015).
- [48] Moon O. M., Kang B. C., Lee S. B., Boo J.H., “Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method’’, *Thin Solid Films*, 464–465, 164–169, (2004)
- [49] Socrates, G., “Infrared and raman characteristic group frequencies: table and charts’’, *Colloid and Polymer Science*, 283, .2, (2004).
- [50] TÖRE İ., Ay N., “Amorf boroksit eldesi ve karakterizasyonu’’,*2.Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, 127-132, (2004).
- [51] EREN E., “Borik asitten bor oksit üretiminin kinetik incelemesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2005).
- [52] Lechvick S. V, Weil W. D, Lewin M., “Thermal decomposition of aliphatic nylons’’, *Polym Int.*; 48,1, (1999).

- [53] Dussel, H.J., Rosen, H., Hummel, D.O., “Developments polymers degradedasyon’’, *Makromol Chem.*; 177,13, (1976).
- [54] Ohatani, H., Nagaya, I., Sugimura, Y., Tsuge, S. J., “Applied polymer analysis characterization’’, *Anal Appl Pyrol* , 4, 117, (1982).
- [55] Lechvick, S.V., Costa, L., Camino, G., “Effect of the fire reterdant, ammonium polphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides: part II-polyamide 6’ , *Polym Degrad Stab*, 36, 229, (1992).
- [56] Davis, R. D., “Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier’’, *Polymer Degradation and Stability*, 79, 111-121, (2003).
- [57] Mohamed, H., El-Newehy,.Salem, S, El-Rafaie, K., Abdal, A., “Nanospider technology for the production of nylon 6 nanofibers for biomedical applications’’, *European Polymer Journal* , 49, 1314–1321, (2013).