

**ÇİNKO BORAT SENTEZİ VE YÜKSEK SICAKLIKTA PİGMENT
OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ**

Barış AYAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2007
ANKARA**

Barış AYAR tarafından hazırlanan ÇİNKO BORAT SENTEZİ VE YÜKSEK SICAKLIKTAKİ PİGMENT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarız.

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Üye : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Üye : Prof. Dr. Atilla MURATHAN

Üye : Doç. Dr. Nursel DİLSİZ

Üye : Doç. Dr. Ali KARADUMAN

Tarih : 01/02/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Barış AYAR

ÇİNKO BORAT SENTEZİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Barış AYAR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2007**

ÖZET

Türkiye sahip olduğu bor rezervleri ve cevherlerinin kalitesi ile dünyanın önde gelen ülkelerindendir. Buna rağmen ürünlerinin çeşitliliği sahip olunan potansiyel yanında çok azdır. Dolayısı ile değişik bor ürünleri elde edilmesine yönelik çalışmaların yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Dünyada ticari olarak üretilen 175 civarında özel bor kimyasalı mevcut olup, çinko borat bunlardan bir tanesidir.

Çinko borat, alev geciktirici ve duman bastırıcı katkı maddesi olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Örneğin yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu için yüksek sıcaklıkta işlenerek üretilen plastik malzemelerde kullanılmaya elverişlidir. Ayrıca çinko borat, korozyon önleyici boyar maddelerinin (yanmaz boya) hammaddesini oluşturmaktadır. Aynı zamanda boyama ve kaplamalarda korozyon inhibitörü olarak kullanılır.

Bu çalışmada, çinko borat eldesinin laboratuvar ölçekli üretim koşulları tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla; literatürdeki üretim bilgileri de dikkate alınarak laboratuvar ortamında katı faz reaksiyonu ile çinko borat üretimi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu XRD, TGA-DSC ve EDS donanımlı SEM analizleri ile belirlenmiştir. Uygun bağlayıcı ile boya

haline dönüştürülerek aleve ve yüksek sıcaklığa dayanım testleri uygulanmış olup, boyalı ve boyasız malzemede LOI değerleri tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.094
Anahtar Kelimeler : Çinko borat, alev geciktirici, yüksek sıcaklık boyası.
Sayfa Adedi : 114
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

ZINC BORATE SYNTHESIS**(M.Sc. Thesis)****Baris AYAR****GAZI UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****February 2006****ABSTRACT**

Turkey has most of the boron reservoirs in the world. Nevertheless limited of boron compounds are produced in the country. It is a great need to investigate paths to new boron compound produced techniques. Zinc borate is one of the 175 commercial boron products. It is effective in fire protection process and as smoke inhibitor. Besides, in many fields zinc borate takes important duties. To illustrate; its stability against high temperature, allow us to use it in extreme temperature conditions which is necessary to shape some of the plastics. Furthermore zinc borate is the main material of corrosion resistant (unburnable) dyes. Also zinc borate is a corrosion inhibitor in coating process.

In this study, zinc borate is produced in the from of $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ in laboratory by solid phase reaction. XRD; TGA-DSC analysis also support that product contains zinc borate. By using a suitable binder the pigment is processed and dyes are obtained. Dyes are used as coating material and high temperature resistance tests are applied. LOI values of the tests are found for coated and non-coated materials.

Science Code : 912.1.094**Key Words : Zinc borate, fire delayer, high temperature dyes****Page Number : 114****Advisers : Prof. Dr. Metin GURU**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana yol gösteren tez danışmanım Prof. Dr. Metin GÜRÜ 'ye teşekkürlerimi bir borç bilirim. Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Görevlisi Çetin ÇAKANYILDIRIM 'a, Kimya Mühendisi Yasir KILIÇARSLAN ve Hande YAVUZ 'a ayrıca yardımlarını esirgemeyen ve bu güne kadar maddi manevi olarak her zaman yanımda olan AİLEME teşekkür ederim.

Bu çalışma, yanmaz boya konusunda görülen ihtiyaç üzerine yapılan teklifin projelendirilerek Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü ile gerçekleştirilen Boren 2006 – 17 – Ç16 – 11 'nolu proje kapsamında ve 2001 K 120590 kodlu DPT projesi ile yürütülmüş olup, BOREN ve DPT yöneticilerine ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Çinko Metali.....	3
2.1.1. Çinkonun kullanım alanları.....	3
2.1.2. Çinko metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
2.2. Bor Mineralleri ve Özellikleri.....	6
2.2.1. Borun tarihçesi.....	8
2.2.2. Türkiye ve dünyada bor rezervleri.....	9
2.2.3. Ticari öneme sahip bor mineralleri.....	11
2.2.4. Borun önemi.....	13
2.3. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları.....	14
2.3.1. Cam sanayi.....	15
2.3.2. Fotoğraf ve görüş sistemleri.....	16
2.3.3. Seramik sanayi.....	16
2.3.4. Spor malzemeleri.....	16
2.3.5. Kağıt hamuru sanayi.....	17
2.3.6. Elektronik, bilgisayar ve ileri teknoloji.....	17
2.3.7. Temizlik sanayi.....	17
2.3.8. Tarım alanında bor ürünleri.....	18
2.3.9. Nükleer uygulamalar.....	18

	Sayfa
2.3.10. Enerji depolama.....	18
2.3.11. Savunma sanayi.....	19
2.3.12. Tıbbi cihaz ve ilaç sanayi.....	19
2.3.13. Kimya sanayi.....	19
2.3.14. Otomobil hava yastıkları ve antifriz.....	19
2.3.15. Atık temizleme sanayi.....	20
2.3.16. Alev geciktirici ve yavaşlatıcılarda bor ürünleri.....	20
2.3.17. Metalurji.....	20
2.3.18. Yakıt sanayi.....	22
2.3.19. Sağlık.....	22
2.3.20. Diğer kullanım alanlar.....	22
2.4. Boyalar.....	23
2.4.1. Boya bileşimine giren maddeler.....	24
2.5. Pigmentler.....	25
2.5.1. İnorganik pigmentler.....	26
2.5.2. Pigmentlerin kristal yapısı.....	26
2.5.3. İnorganik pigmentlerin özelliklerini etkileyen etmenler.....	28
2.6. Çinko Borat.....	29
2.6.1. Yangın geciktiriciler.....	30
2.6.2. Yangın geciktiricilerin çalışma mekanizması.....	32
2.6.3. Yangın geciktiricilerin sınıflandırılması.....	34
2.6.4. Çinko borat kullanım alanları.....	38
2.6.5. Çinko boratın diğer alev geciktiricilere göre avantajları.....	39
2.6.6. Çinko boratın ekolojik ve çevresel etkileri.....	39
2.6.7. Çinko boratın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	40
2.6.8. Ticari öneme sahip çinko boratlar ve özellikleri.....	41
2.6.9. Çinko borat üretimi.....	44
2.6.10. Alev geciktiricilerin pazarı ve gelişmeler.....	45
2.6.11. Çinko borat tüketiminin artmasını teşvik edecek faktörler.....	46
2.6.12. Çinko borat üretim metotları.....	47

Sayfa

3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	56
3.1. Katı Faz Reaksiyonu ile Çinko Borat Eldesi.....	56
3.2. Yaş Metot ile Çinko Borat Eldesi.....	59
3.3. Çinko Borat Pigmentli Boyanın Hazırlanması.....	61
3.4. Boya Performans Testleri.....	62
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	64
4.1. Stokiyometrik oranların çinko borat oluşumuna etkisi.....	64
4.2. Yaş Metot.....	93
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER.....	108
5.1. Sonuçlar.....	108
5.2. Öneriler.....	110
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	114

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Çinkonun bazı fiziksel özellikleri.....	6
Çizelge 2.2. Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri.....	8
Çizelge 2.3. Rezervler ve bor kaynakları.....	10
Çizelge 2.4. Türkiye bor rezervleri.....	11
Çizelge 2.5. Minerallere göre rezerv dağılımı.....	11
Çizelge 2.6. Çinko boratlar ve dehidratasyon sıcaklıkları.....	40
Çizelge 3.1. Çinko tozunun kimyasal analizi.....	56
Çizelge 4.1. Çinko borat oluşumunda stokiometrik oranlar.....	64
Çizelge 4.2. Çinko boratlı boya parlaklık ölçümleri.....	75
Çizelge 4.3. % Oksijen konsantrasyonları.....	90
Çizelge 4.4. % Duman yoğunlukları.....	92
Çizelge 4.5. Sulu çinko boratlı boya parlaklık ölçümleri.....	94

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Polimerlerde kömürleşmiş tabaka oluşumu.....	31
Şekil 2.2. Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin yangın durumundaki davranışı.....	32
Şekil 2.3. Alev geciktiricilerin duman oluşumuna etkisi.....	33
Şekil 2.4. Çeşitli alev geciktirici malzemelerin tek veya birlikte kullanımları.....	38
Şekil 4.1. Çinko borat numunenin DSC grafiği.....	67
Şekil 4.2. Çinko borat numunenin TGA grafiği.....	67
Şekil 4.3. Orijinal 1. Numune XRD analizi (1 – 1 mol).....	68
Şekil 4.4. Orijinal 2. Numune XRD analizi (0,8 – 1 mol).....	69
Şekil 4.5. Orijinal 3. Numune XRD analizi (1,2 – 1 mol).....	70
Şekil 4.6. 700 °C 'de 3 saat sinterlenmiş 1. Numune XRD analizi.....	71
Şekil 4.7. 700 °C 'de 3 saat sinterlenmiş 2. Numune XRD analizi.....	72
Şekil 4.8. 700 °C 'de 3 saat sinterlenmiş 3. Numune XRD analizi.....	73
Şekil 4.9. Çinko borat pigmentli boya numunesinin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi.....	76
Şekil 4.10. Çinko borat pigmentli boya numunesinin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi.....	77
Şekil 4.11. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi.....	78
Şekil 4.12. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analiz.....	79
Şekil 4.13. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi	80
Şekil 4.14. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi.....	81

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi.....	82
Şekil 4.16. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi.....	82
Şekil 4.17. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi.....	84
Şekil 4.18. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi.....	84
Şekil 4.19. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi.....	86
Şekil 4.20. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi.....	86
Şekil 4.21. Sulu çinko borat pigmenti XRD analiz sonuçları.....	95
Şekil 4.22. Sulu çinko borat pigmentli DSC grafiği.....	96
Şekil 4.23. Sulu çinko borat pigmentli TGA grafiği.....	96
Şekil 4.24. Sulu çinko boratlı boya numunesinin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi.....	97
Şekil 4.25. Sulu çinko boratlı boya numunesinin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi.....	98
Şekil 4.26. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi.....	99
Şekil 4.27. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi.....	100
Şekil 4.28. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi.....	101

Şekil	Sayfa
Şekil 4.29. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi.....	102
Şekil 4.30. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi.....	103
Şekil 4.31. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi.....	103
Şekil 4.32. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi.....	105
Şekil 4.33. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi.....	105
Şekil 4.34. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi.....	106
Şekil 4.35. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi.....	107

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Bilyalı değirmen (Attritör).....	57
Resim 3.2. TGA – DSC cihazı.....	58
Resim 3.3. Speks tipi öğütücü.....	58
Resim 3.4. Sulu çinko borat düzeneği.....	61
Resim 3.5. Mixer cihazı.....	62
Resim 3.6. LOI test cihazı.....	63
Resim 4.1. Sinterleme sonrası elde edilen pellet.....	66
Resim 4.2. Çinko borat pigmentli boya ile kaplanmış levha.....	75
Resim 4.3. Çinko borat pigmentli boya SEM görüntüsü.....	76
Resim 4.4. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü.....	78
Resim 4.5. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü.....	80
Resim 4.6. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü.....	81
Resim 4.7. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü.....	83
Resim 4.8. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü.....	85
Resim 4.9. Silikon esaslı yüksek sıcaklık boyası.....	87
Resim 4.10. 600 °C 'de 2 saat ısıya maruz kalmış boya numunesi.....	88
Resim 4.11. Silikon esaslı bağlayıcı ile hazırlanan tahta numune.....	89
Resim 4.12. %45,%50,%55 oksijen konsantrasyonu ile yakılan numuneler	91
Resim 4.13. Sulu çinko borat pigmentli boya ile kaplanmış levha.....	94
Resim 4.14. Sulu çinko borat pigmentli boya SEM görüntüsü.....	97

Resim	Sayfa
Resim 4.15. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü.....	99
Resim 4.16. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü.....	101
Resim 4.17. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü.....	102
Resim 4.18. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü.....	104
Resim 4.19. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü.....	106

SİMGELER ve KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamalarıyla birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simge	Açıklama
θ	Yanma şiddeti

Kısaltmalar	Açıklama
ZB	Çinko Borat
LOI	Kritik Oksijen Oranı
ATH	Alüminyum Trihidroksit
EVA	Etilen Vinil Asetat Copolymer
MH	Magnezyum Hidroksit
BNCT	Boron Netron Therapy
SEM	Scanning Electron Microscopy
TGA	Termogravimetrik Analiz Cihazı
XRD	X-Ray Diffractometer
XRF	X Işınları Floresans Cihazı
EDS	Enerji Dağılım Spektrometresi
DSC	Fark Taramalı Kalorimetre

1.GİRİŞ

Endüstri için önemi günden güne artan bor elementi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin üretimi doğadaki bor minerallerinin madencilik, cevher hazırlama ve metalurjik işlemlerden geçirilmesinden sonra gerçekleştirilmektedir. Bor mineral veya cevherleri doğadaki halleriyle ticari önem taşıyabilirler, ancak farklı tipteki rafine bor bileşiklerinin üretilmesi için bazen teknolojik işlemlere tabi tutulurlar. Bu bor bileşikleri içerdikleri B_2O_3 miktarlarına veya taşıdıkları fiziksel veya kimyasal özelliklerine göre farklı alanlarda kullanım alanı bulurlar [1].

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller uzak doğudan boraks ithal etmiş ve bunu altın işlemede kullanmışlardır. Mısırlıların da bor'u mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. Borik asit 1700'lü yılların başında Boraks dan yapılmış 1800'lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir. Elementel bor 1808 yılında Fransız kimyacı Gay – Lussac ile Baron Louis Thenard ve Sir Davy tarafından bulunmuştur [2].

Türkiye dünyanın en geniş bor rezervine sahip olması sebebiyle büyük bir gelir kaynağı potansiyeline sahiptir. Bor madenleri hem yüksek cevher kalitesi hem de geniş kullanım alanlarına sahip olması nedeniyle Türkiye için çok önemli bir maden kaynağıdır. Bundan dolayı bor madenlerinin gerek çıkarılması gerekse işlenmesinin çevreye en az zarar verecek şekilde olmasına önem verilmelidir [3].

Çinko borat son yıllarda alev geciktirici pazarında büyük bir pay kazanmış ve bu payını her geçen gün daha da artırmaktadır. Çinko borat alev geciktirici olmasının dışında mantar, böcek öldürücü olarak ahşap donanımın korunmasında, bor silikat hammaddesi ve seramik sanayinde ergime noktası düşürücü olarak da kullanılmaktadır. Çinko borat üretimi temel aşaması borik asit ve çinkonun stokiyometrik oranda reaksiyonudur. Çinko borat bileşiğinin alev geciktirici olarak etkisi araştırma sonuçları olarak yayınlanmıştır [4].

Bor rezervleri açısından dünyanın en önde gelen ülkeleri arasında yer alan ülkemiz ne yazık ki çinko borat pazarında yer almamaktadır.

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Çinko Metali

Çinko metali çatı yalıtımında, deniz kenarındaki yapılarda otomobillerde ve gemilerde atmosferik, su ve toprak korozyonuna karşı yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, ergime noktası çok düşük olan bu metal 420 °C' de eriyip 907 °C' de kaynamaktadır. Bu özelliğinden dolayı infiltrasyon işleminde kullanılması için çok az bir enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı zamanda yumuşak, kolay işlenebilir ve ucuz bir metaldir.

Çinko ilk olarak M.Ö. 2000 yıllarında Çinliler ve Romalılar tarafından alaşım elementi olarak, pirinç yapımında kullanılmıştır. Bilinen en eski çinko arkeolojik kalıntı Romanya Transilvanya'da Doroseh şehrindeki prehistorik Dacian yerleşim merkezinde bulunmuştur. Bu heykel parçası üzerinde yapılan analizler sonucunda, %87,5 Zn, % 11,5Pb ve %1 oranında Fe içerdiği tespit edilmiştir.

Günümüzde çinko çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Güçlü elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Çinko metal ana ürün olarak, galvanizleme, pres döküm alaşımları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımlarında kullanılır.

Toplam çinko tüketiminin yaklaşık %50'si galvanizli çelik, %20'si pirinç, %15'i döküm, %8'i çinko oksit üretiminde, %7'si yarı mamul ürünlerinde kullanılmaktadır [5].

2.1.1. Çinkonun kullanım alanları

Çinko, bileşiklerinde +2 yükseltgenme basamağında bulunur. Oluşturduğu çoğu bileşiklerde kovalent bağ yapar. Amonyak, amin siyanür ve halojenlerle kompleks bileşikler oluşturur. Mineral asitlerinde H₂ çıkışıyla çözünür. Ancak

nitrik asitle reaksiyonunda NO_x gazı çıkışı olur. Dolayısıyla çinko özellikle toz halde çok etkili bir indirgendir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk korozyona uğratar. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazladır. Fakat yanıcı değildir. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle çok hızlı reaksiyona girer. Civa ile sert bir amalgam meydana getirir.

Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri suda hiç çözünmez ya da çok yavaş çözünürler. Bileşikleri arasında çinko oksidin teknik ve ekonomik değeri vardır. Organik bileşikleri arasında çinko sabunu en önemli kullanıma sahiptir.

Kullanım alanlarından bir başkası çekme çinkodur. Çekme çinko, kuru pil kutularında ve basım işlerinde tüketilir. Galvanik anotlu katodik koruma sistemlerinde çinko anotlar saf olarak, özellikle gemilerin ve deniz içi çelik yapıların korozyonunu önlemek amacıyla büyük ölçüde kullanılır. %1 bakır ve %0,1 titanyum içeren çinko levhalar, çatıların kaplanmasında kullanılır. Alaşım içine az miktarda katılan titanyum, çinko ile metalsi bir bileşik oluşturarak, korozyona karşı direnci artırır.

Çinko son yıllarda gittikçe artan bir şekilde, organik ve inorganik çinko tozu boya üretiminde de kullanılmaktadır. Bu boyaların bileşiminde % 90'dan fazla çinko tozu bulunur. Bu çinko metali aynı zamanda katodik olarak da korur [6].

Günümüzde çinko metali birincil ve ikincil çinko olarak iki tipte üretilmektedir. Birincil çinkonun kaynağı cevherdir. İkincil çinkonun kaynağı ise galvaniz drosu, pres döküm artıkları, köpük veya çinko külü, çinko oksit tozu, kimyasal artıklar, alaşım tozları, klişe artıkları, çinko kırıntıları ve diğer hurda çinko malzeme artıkları oluşturmaktadır.

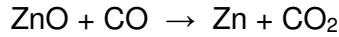
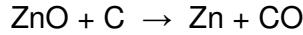
Galvanizleme, pres döküm alaşımları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımları galvaniz sanayi çinkonun miktar olarak en çok kullanıldığı alandır. İkincil olarak da pres döküm alaşımlarının üretiminde

kullanılmaktadır.

Gelişen teknolojiye uygun olarak son zamanlarda, çinko metali, kompozit malzemelerin üretiminde alaşım girdisi olarak da önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle uzay sanayi ve robotların geliştirilmesinde, otomatik kontrol sistemlerinde kullanım sahası genişlemektedir [5].

2.1.2. Çinko metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Zn sembolü ile ifade edilen çinko metali saf olarak çinko oksidin karbon veya karbon monoksit ile indirgenmesi ile elde edilir.



Ergime noktasının üzerinde tutularak buharlaşan çinko soğutularak sıvı halde toplanır. Bu yöntemde kayıp çok olduğu için son zamanlarda ZnSO_4 bileşiğinin elektrolizi ile saf olarak eldesi tercih edilmektedir [5].

Çinko, mavimsi beyaz renkli bir metaldir. Yoğunluğu $7,14 \text{ g/cm}^3$ olup, demirinkine yakındır. 420°C ' de ergir ve metaller için oldukça düşük bir sıcaklık olan 907°C ' de kaynar.

Çinko elektropotansiyel sırasındaki yeri itibariyle korozyona dayanıklı bir metal değildir. Ancak, atmosfere ve nötral sular içine bırakılan çinko metali yüzeyinde kısa süre içinde ince bir bazik çinko karbonat filmi $\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCO}_3$ filmi oluşur. Yüzeye sağlamca yapışan bu film metali korozyondan korur. Klorür iyonları ve asitler bu filmin bozulmasına neden olur. Bu nedenle çinko deniz atmosferine dayanıklı değildir [6].

Çizelge 2.1. Çinkonun bazı fiziksel özellikleri [6]

Atom Numarası	30
Atom Kütlesi, g/mol	65,409
Yoğunluğu, g/cm ³	7,140
Erime Noktası, °C	420
Kaynama Noktası, °C	907
Elastikiyet Modülü, GPa	85,5
Çekme Gerilmesi, MPa	28-83
Isı İletkenliği, W/m.K	112
Elektriksel Direnci, Ohm.m	$6,0 \cdot 10^{-8}$

2.2. Bor Mineralleri ve Özellikleri

Bor elementi periyodik sistemin üçüncü grubunda bulunur. Borun kimyasal simgesi (B), atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^1$ şeklindedir. Doğada kristalin ve amorf olmak üzere iki şekilde bulunur. Kristalin borun yoğunluğu $2,33 \text{ g/cm}^3$ amorf borun yoğunluğu ise $2,34 \text{ g/cm}^3$ tür. Ergime noktası 2300°C ve kaynama noktası 2550°C olan siyah renkte, metal ametal arası özelliklere sahiptir [7].

Borun sertliği 9,3 mohs değerindedir. Bu özelliği ile bor elmastan sonra en sert malzemedir [2].

Bor doğada serbest halde bulunmaz Ca, Na ve Mg 'un tuzları şeklinde bulunur. Bor doğada %19,78 saflıkta ^{10}B ya da %80,22 saflıkta ^{11}B olarak iki kararlı izotop halinde bulunur. Borun elektrik iletkenliği normal oda sıcaklığında düşük, daha fazla sıcaklıkta ise yüksektir [8].

Oksijene olan büyük ilgisi nedeniyle bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır, doğada serbest olarak bulunmaz; volkanik kökenli kaynak sularında ortoborik asit ya da bor ve kolemanit türünden boratlar olarak içerilir. Silikatlar ya da O_2 ile birleşmiş olarak bor tuzları bileşikleri de söz konusudur.

Na, Ca ve Mg ile oluşturduğu bileşikleri en yaygın bulunan bileşiklerdir. Na-, Na-Ca-, Mg-Ca-, Sr-borat minerallerinin sayısı yüzü aşkındır.

Bor yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Canlıların bu elementin varlığında evrim geçirdiği düşünülmektedir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,01-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları borun oksijen ile bağlanmış bileşikler olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi olan bölgelerinde bulunmaktadır [9].

Bir borat rezervinin ekonomik değere sahip olması, bor oksit içeriğine bağlıdır. Bunlardan;

- Sodyum kökenli olanlar TİNKAL
- Kalsiyum kökenli olanlar KOLEMANİT
- Sodyum-kalsiyum kökenli olanlar ÜLEKSİT

olarak adlandırılır. Ülkemizde Batı Anadolu bölgesinde, büyük ve ekonomik değerlere sahip bor yatakları bulunmaktadır. Bu minerallerden bazıları Çizelge 2.2 'de verilmektedir. Önemli borat yataklarının bulunduğu diğer yerler ise ABD, Güney Amerika'da Arjantin, Bolivya, Peru ve Şili, Çin ve Rusya'dır. Ancak ülkemiz rezervlerinin fazlalığı dünya borat rezervlerinin yaklaşık %72 'si ve tenörünün (mineral yerkabuğu içerisindeki oranının) yüksek olması nedeniyle bor rezervleri açısından ilk sırada yer almaktadır. Saf bor kristali, parlak siyah renkte, yüksek sıcaklıklarda elektriği bir metal gibi ileten, düşük sıcaklıklarda yalıtkan özellik gösteren bir yarı iletkenidir. Ayrıca bazı aşındırıcıları çizecek sertlikte olmasına rağmen, kırılgenlikleri nedeniyle kesici alet yapımına elverişli değildir [7].

Çizelge 2.2. Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri [7]

Mineral	Kimyasal Formülü	%B ₂ O ₃	%H ₂ O	Bulunduğu Yer
Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	36,5	47,2	Türkiye, ABD, Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	51,0	26,4	ABD, Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	50,8	21,9	Türkiye, ABD, Meksika
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ ·8H ₂ O	43,0	35,6	Türkiye, ABD, Şili
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ ·5H ₂ O	49,6	25,6	ABD
Sasolit	H ₃ BO ₃	56,3	43,7	İtalya
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41,4	10,7	Kazakistan, Çin
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ ·2H ₂ O	26,7	5,6	Rusya, Kazakistan

2.2.1. Borun tarihçesi

Ekonomik değere sahip bor mineralleri, çok yönlü kullanımları açısından dünyanın en ilginç minerallerindendir. Değişik yararları ve kullanım alanları, uygarlığın ilk günlerinden bu yana bilinmektedir. Boraksın ilk kez, yaklaşık 4000 yıl önce Babilliler tarafından, akışkanlığı arttırdığı için, kuyumculukta kullanıldığı tahmin edilmektedir. Zaman içerisinde kimi özelliklerin keşfi ile, seramiklerde sır malzemesi olarak, Mısırlılar tarafından mumyalama işlemlerinde, tedavi amaçlı mikrop öldürücü olarak ve temizlik maddesi olarak kullanılmıştır. İlk boraks kaynağının Tibet Göllerinde olduğuna inanılmaktadır. Boraks, koyunlara bağlanan torbalarla Himalayalar'dan Hindistana'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmış, ilaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir [2].

Son yıllarda bilim ve teknoloji alanında gerçekleşen önemli gelişmeler, borun ileri teknolojilerde de büyük avantajlar sağladığını ortaya koymuştur. Özellikle bilgi teknolojileri, otomotiv sanayi ve enerji alanlarında önemli araştırmalar yapılmaktadır. Örneğin, bir bor bileşiği olan sodyum borhidrürün, suyla tepkimeye girerek katalizör aracılığı ile hidrojen gazı açığa çıkarma özelliğinden yararlanılarak elektro kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürecek düzenekler olan yakıt ve çevre kirliliği sorununu ortadan kaldıracak olan bu teknolojinin pazara girmesiyle, gelecekte bor ve bor bileşiklerine olan talebin büyük ölçüde artacağı tahmin edilmektedir [2,8].

Bor elementi ilk kez 1808 yılında Joseph Louis Gay – Lussac ile Louis-Jacques Thernad ve onlardan bağımsız olarak Sir Humphry Davy, borik asidi (H_3BO_4) potasyum ile ısıtılarak ayrıştırdılar. Bu yöntemle üretilen ve saf olmayan, amorf haldeki kahverengimsi siyah toz, yüzyılı aşkın bir süre borun bilinen en saf hali olarak kaldı. Oldukça zor elde edilen saf bor kristalleri, bor bromür (BBr_3) yada bor klorürü (BCl_3) elektrikle ısıtılmış bir tantal filamanın üzerinde hidrojenle ile indirgeyerek elde edilir. Bor kristali normal şartlarda kolay kolay tepkimeye girmez, kaynar hidrolik asitten etkilenmez; sıcak ve derişik nitrik asit ise ince toz haline getirilmiş boru, çok yavaş olarak borik aside dönüştürür. Kimyasal davranış açısından bor bir ametaldir.

2.2.2. Türkiye ve dünyada bor rezervleri

Dünyada Mevcut Durum

Dünya bor rezervleri hakkında güvenilir ve kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, Çizelge 2.3 'de dünya rezervinin yaklaşık 170 milyon ton B_2O_3 ve rezerv bazında ise 473 milyon ton B_2O_3 olarak verilmektedir. Dünyadaki bor yataklarının büyük bir bölümü Türkiye, Rusya ve ABD'dedir.

Çizelge 2.3. Rezervler ve bor kaynakları (milyon ton B₂O₃) [10]

Ülkeler	Görünür Rezervler	Tahmini Toplam Rezervler
Arjantin	2	9
Bolivya	4	19
Şili	8	41
Çin	27	36
İran	1	1
Kazakistan	14	15
Peru	4	22
Rusya	40	100
Türkiye	30	150
ABD	40	80
Toplam	170	473

Ülkemiz bu ülkeler içinde rezerv kalitesi ve miktarı yönünden birinci sıradadır. Ülkemizden sonra ikinci sırayı ise ABD almaktadır. ABD'deki rezervler Kaliforniya Eyaletindeki Mojave Çölündedir. Yine aynı bölgede Searles Gölünde önemli borat yatakları mevcuttur. Ayrıca Sırbistan'da bor yatakları bulunmuş olup ülkedeki iç karışıklık nedeniyle gerekli sondajlar yapılamamıştır.

Çizelge 2.3 'den anlaşılacağı gibi günümüze kadar yapılan rezerv tespit çalışmalarına göre Türkiye'nin toplam bor rezervlerindeki payı %70 civarındadır. Dünyanın en büyük bor üreticisi US Borax'ın elindeki rezervler ise ancak %10 'una tekabül etmektedir. Bu değerler Türkiye'nin dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olduğunu açıkça göstermektedir.

Bu ülkelerdeki bor rezervlerinin ekonomik ömürleri kıyaslandığında Türkiye'deki rezervlerin bir süre sonra (tahminen 80 yıl) tüm dünyadaki ihtiyacı tek başına karşılayacak bir tekel olacağı anlaşılmaktadır. Yeni yapılan çalışmalarda bu öngörüğü haklı çıkarmaktadır. Türkiye'deki rezervin şu an itibarıyla 2 milyar tonu geçtiği açıkça ortadadır.

Uydudan çekilen fotoğraflar dünya bor rezervlerinin %90 'nının Türkiye'de olduğunu ortaya koymaktadır. Ama önemli olan fazla miktarda rezerve sahip olmak değil bunu en iyi şekilde değerlendirmektir.

Türkiye'de Mevcut Durum

Türkiye'de bor madeni yatakları özellikle Kırka, Emet, Bigadiç, Kestelek'te bulunmaktadır. Türkiye bor rezervleri Çizelge 2.4 'de minerallere göre rezerv dağılımı Çizelgesi 2.5 'de verilmiştir [11].

Çizelge 2.4. Türkiye bor rezervleri B₂O₃ (milyon ton)

Yer	Rezervler	B ₂ O ₃
Bigadiç	935	330
Emet	545	200
Kestelek	7	3
Kırka	520	140
Toplam	2007	673

Çizelge 2.5. Minerallere göre rezerv dağılımı (milyon ton)

Ürün tipi	Rezervler
Kolemanit	1,050
Boraks	519
Üleksit	61
Toplam	1,630

2.2.3. Ticari öneme sahip bor mineralleri

Bor elementinin bir çok minerali vardır ancak bunlar içerisinde hepsinin ticari değerleri farklıdır. Ticari açıdan en çok değer taşıyan bor mineralleri;

- Boraks (Tinkal)

- Kernit (Razorit)
- Üleksit
- Probertit
- Kolemanit
- Pandermit
- Hidroborasit'tir.

Boraks

Doğada renksiz ve saydam olarak bulunan bir mineraldir. İçerdiği bazı maddeler nedeniyle pembe, sarı, gri renklerde bulunur. Sertliği 2-2,5 mohs, özgül ağırlığı $1,7 \text{ g/cm}^3$ B_2O_3 içeriği %36,5 'tir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkolite dönüşebilir. Kille arakatlı tinkal tinkalkolit ve üleksit ile birlikte bulunur. Tinkal ülkemizde Eskişehir'in Kırka ilçesinde çıkmaktadır.

Kernit

Doğada renksiz saydam iğne şeklinde kümeleşmiş kristaller halinde bulunur. Sertliği 3 mohs, özgül ağırlığı $1,95 \text{ g/cm}^3$ 'tür. B_2O_3 içeriği %51 'dir. Soğuk sudaki çözünürlüğü yok denecek kadar azdır. Kırka da nah-borat kütlesinin alt kısımlarındadır. Dünyada ise Arjantin ve ABD'de bulunur.

Üleksit

Doğada masif karnabahar şeklinde, lifsi veya sütun şeklinde bulunur. Saf olanı beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanlarda vardır. Genelde kolemanit, hidroborasit ve probertit ile birlikte oluşmuştur. B_2O_3 içeriği %43 'tür. Kestelek yöresinde üleksit, kolemanitten sonra ikincil mineral olarak gözlenir. Buna karşın Emet'te birincil mineral olarak bulunur. Türkiye'de Kırka da, Bigadiç ve Emet ilçelerinde dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır.

Probertit

Kirli beyaz veya açık sarı renklerde olup ışınal ve lifsi kristaller halinde bulunur. Kristal boyutu 5 mm ile 5cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49 'dur. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir, ancak Emet'te tekdüze tabakada birincil olarak ve Doğanlar, İğde köy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur.

Kolemanit

Monoklinik sistemde kristalleşir. Sertliği 4-4,5 mohs, özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$ 'dir. B_2O_3 içeriği %50,8 'dir. Suda yavaş, HCl 'de hızla çözünür. Bor bileşiklerinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve kestelek yataklarında, dünyada ise ABD 'de bulunur.

Pandermit

Pandermit beyaz renkli ve yekpare olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Türkiye'de Sultançayır ve Bigadiç yataklarında bulunur. B_2O_3 içeriği %49 'dur.

Hidroborasit

Tek bir noktadan çıkan rasgele uzanıp birbirini kesen kristaller şeklinde bulunan bir bor mineralidir. Lifsi bir dokusu vardır. B_2O_3 içeriği %50,5 'tir. Çoğunlukla beyaz renkli, nadiren de içerisindeki elementlere göre değişik renklerde bulunabilir. Örneğin arsenikten dolayı kırmızı renkte olabilir. Kolemanit, üleksit, probertit mineralleri ile birlikte bulunur. Türkiye'de en çok Emet ve Kestelek yörelerinde mevcuttur [12].

2.2.4. Borun önemi

Madenler ülkelerin gelişmişlik düzeyinin bir göstergesi olan sanayinin temel girdisidir. Madenler sadece direkt olarak değil dolaylı yollardan da ülke ekonomisine katkıda bulunmaktadır. Madenlerin çıkarılmasının yanında işlenmesi, taşınması hep ayrı istihdam noktalarıdır.

Bazı ülkeler sahip oldukları maden rezervleri açısından oldukça avantajlı konumdadır. Örneğin; Rusya, ABD, Şili, Brezilya, Arap ülkeleri ve Türkiye bor madeni açısından son derece şanslı ülkelerdir [11].

Ancak ülkelerin sahip oldukları bu yeraltı madenleri ülkenin az gelişmiş olması durumunda tamamen bir dezavantaja dönüşebilir. Bunun nedeni madenlerin yenilemeyen doğal kaynaklar olmasıdır. Bundan dolayı ülkeler ellerindeki kaynakları maksimum fayda sağlayacak şekilde kullanılmalıdır. Bu da sahip oldukları doğal kaynakları birer hammadde olarak tüketmekten çok onları mümkün olduğunca katma değeri yüksek, son ürün haline dönüştürüp pazarlamakla olur.

Türkiye bor rezervleri bakımından dünyanın en zengin ülkesidir ve bunu mutlaka kullanılmalıdır. Türkiye’de bor madenleri devlet eliyle çıkarılmakta ve işlenmektedir.

Boralar stratejik hammaddelerdir ve gelecekte bu önemli iş konusu devlet kontrolü altında tutulacaktır. Stratejik hammadde kavramı, bazı ülkeler tarafından üretilen gelişmiş ülkeler tarafından kullanılan ve bazı gelişmiş teknolojiler için gerekli olan madenlerin hazırlanmasında kullanılan hammaddeler olarak ifade edilir. İşte bu nedenle bor madeninin neden stratejik bir maden olduğunu ortaya açıkça koymaktadır.

Türkiye dünya bor rezervlerinin %72 ‘sine sahiptir. Daha öncede belirtildiği gibi uydudan çekilen fotoğraflar ise rezerv bakımından ülkemizin dünya bor rezervlerinin %90 ‘nını ihtiva ettiğini göstermektedir [11].

Kütahya ilinin Emet ilçesi ile Balıkesir ilinin Bigadiç ilçesi dünyanın en geniş kolemanit ve üleksit yataklarına sahiptir [13].

2.3. Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10 ‘una yakın bir bölümü doğrudan kullanılırken geriye kalan %90 ‘lık kısım bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır [10].

Özellikle gelişmiş ülkelerin sanayilerinin vazgeçilmez temel girdisi olan bor tıpkı yemeklere kattığımız tuz gibi sanayinin üretim mutfakları olan hammadde hazırlama bölümlerinin olmazsa olmaz temel girdisidir [14].

Boratlar yüksek gerilim dayanımlı fiberglas malzemelerin üretiminde %6 - %30 oranında kullanılır. E – glas ya da tekstil fiberglası, elektriksel amaçlı işler için kullanılmaktadır. Yüksek dayanımlı güçlendirilmiş cam malzemelerin iletken olmayan ve düşük dielektrik özelliği olanları radarlara karşı görünmez kılar. Bu tür camlar gizlilikle ilgili teknolojilerin önemli girdileridir.

Bor minerallerinin en önemli özelliklerinden birisi de yakıt olarak kullanılabilmesidir. Borun yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olması, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılacak katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması nedeniyle borlu yakıtlar aynı zamanda çevreci yakıtlar olarak nitelendirilmektedir. Bu nedenle kara ve deniz taşıtlarında da yakıt olarak kullanılması çalışmaları vardır.

Bor, yakıt üretiminde kullanılmasının yanı sıra kompozit malzeme üretiminde de kullanılmaktadır. Havacılık sanayinde üretilen araçlarda kullanılan malzemelerin büyük bir bölümünü borlu kompozit malzemeler teşkil eder [15].

Borun başlıca kullanım alanları, cam sanayi, fotoğrafçılık, elektronik, bilgisayar, uzay ve havacılık sanayi, tıbbi cihaz ve ilaç sanayi, deterjan sektörü tarımsal ilaç sanayi, yakıt sanayi, kimya sanayi, seramik sanayi, nükleer sanayi ve metalurji gibi çeşitli sektörlerdir.

2.3.1. Cam sanayi

Bor otomobil camları, laboratuvar camları, uçak camları, bor camlar, pyreks, optik camlar, borosilikat camları (kamera ve mercek camı) saf silikat camları, pencere camı, cam ambalaj ve benzeri ürünlerde kullanılır. Ayrıca yine bordan elde edilen cam elyafı, inşaat sektöründe yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadır. Avrupa ve Amerika'da oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir.

Bor pencere camı, şişe camı ve benzeri sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilmez bir madde olup rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/ boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Bor, erimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini artırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonun gerekli gördüğü cam ürünlerine katılmaktadır. Dünyada borun %42 'si, ABD'de ise %71 'i, cam endüstrisinde kullanılmaktadır [16].

2.3.2. Fotoğraf ve görüş sistemleri

Borosilikat camlar hali hazırda kullanılan kameralar, fotoğraf makinaları, dürbünler ve çeşitli ileri görüş sistemlerinde kullanılırlar. Ayrıca fotoğrafçılıkta çeşitli rafine bor ürünleri banyo ve film imalinde kullanılmaktadır.

2.3.3. Seramik sanayi

Bor ve rafine bor ürünleri seramik ve emaye sanayinde de oldukça geniş kullanıma sahiptir. Doğrudan fayans ve değişik seramik ürünleri üretiminde katkı maddesi olarak kullanılır. Ayrıca seramik sır üretiminin ana girdisidir. Aside karşı dayanıklılığı artırdığı için mutfak aletleri, çelik, alüminyum, bakır, silahlar, banyolar, kimya sanayinde kullanılan teçhizatlar ve benzeri ürün ve malzemeler emaye ile kaplanır. Emaye kompozisyonuna B_2O_3 genellikle boraks dekahidrat veya boraks pentahidrat şeklinde bazı durumlarda ise susuz boraks veya borik asit şeklinde katılır. Parlak bir kaplama malzemesi olan emaye metal yüzeylere kaynatılarak yüzeyde dekoratif veya koruyucu amaçla ekonomik ve dayanıklı bir kaplama oluşturur. Ayrıca borik asit, boraks, kolemanit ve diğer sodyum boratlar seramik sırların üretiminde kullanılır. Diğer taraftan güzel sanatlara ilişkin olarak camı süs ve süs eşyalarının yapımında doğrudan ham bor ürünleri geniş ölçüde kullanılmaktadır [17,18].

2.3.4. Spor malzemeleri

Spor malzemeleri üretiminde de geniş bir biçimde bor ve rafine bor ürünlerinden yararlanılır. Kayak malzemeleri, tenis raketleri, balık oltası,

misina, golf sopaları, ok, yay, çeşitli darbelere karşı koruyucular ve benzerleri örnek verilebilir.

2.3.5. Kağıt hamuru sanayi

Kağıda daha fazla parlaklık kazandırmak amacıyla ağaç hamurunu beyazlatmada sodyum borhidrür kullanılmaktadır [18].

2.3.6. Elektronik, bilgisayar ve ileri teknoloji

Bor ve bor ürünlerinden mamul optik cam elyafı, ışık fotolarının etkin bir şekilde transferini sağlamaktadır. Gerek telefon gerekse bilgisayar alanlarında geniş bir kullanım alanı bulan fiber optik kablolar ileri teknolojilerin vazgeçilmez ürünleridir. Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda geliştirilen yeni fiber optik kablolar üzerinden çok kısa zamanlarda çok yüksek veri transfer hızına ulaşılmıştır. Borik asit LCD ekranların üretilmesinde olmazsa olmaz bir öneme sahiptir.

Akım levhalarının teknolojisinin vazgeçilmez ham maddesi Türk kolemanitidir. Bu teknoloji üretimleri, dizüstü bilgisayarlar, pc, cep telefonları gibi mobil iletişim araçlarında, avuç içi bilgisayarlar ve bilgi işlem teknolojilerinde kullanılır.

Bor kapasitör üretiminde de kullanılmaktadır. Kapasitör bilgisayarlarda, otomobillerde, televizyonlarda, cep telefonlarında, stereo ekipmanlarında, CD çalarlarda, hemen hemen bilinen diğer elektronik aygıtlarda, yanıp sönen ışıklarda enerjiyi stoklamak ve dağıtmak için kullanılır.

Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün, bilgisayar disk sürücüler, otomobillerde direk akım motorları ve elektrikli ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır [14].

2.3.7. Temizlik sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkiyi artırmak için toz deterjanlara

%10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat aktif bir oksijen kaynağı olduğu için etkili bir ağartıcıdır [16].

2.3.8. Tarım alanında bor ürünleri

Bor mineralleri bitki örtüsünün genişlemesini arttırmak veya önlemek amacıyla biyolojik gelişim ve kontrol kimyasallarında kullanılmaktadır. Bor, bir çok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler özellikle şeker pancarı, kaba yoncalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi durumlarda susuz boraks ve boraks pentahidrattan mamul karışık bir gübre kullanılmaktadır. Ayrıca suda eriyebilen sodyum perborat veya disodyum oktaborat mahsul üzerine püskürtülerek kullanılabilir. Bor, sodyum klorat ve bromsol gibi bileşiklerle birlikte yabancı otların yok edilmesi veya toprağın sertleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılır.

2.3.9. Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörlerin alarm ile kapatılmasında bor kullanılır. Ayrıca nükleer atıklar bir bor minerali olan kolemanitten üretilen cam ambalajlar içine alınıp cam kütükler haline getirilerek depolanır.

2.3.10. Enerji depolama

Isı depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisi depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca binalarda tavan malzemesine konulduğunda, güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Enerji konusunda yapılan araştırmalar bor ve rafine bor ürünlerinden, enerji alanında geniş bir kullanım alanı yaratacak aşamadır [17].

2.3.11. Savunma sanayi

Bor ve rafine bor ürünleri askeri alanda yüksek performanslı teçhizatlarda, zırhlı araçlarda ve silahlarda katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Piyade tüfeği, tabanca, top ve bunların namlularının imalinde, tank ve zırhlı personel taşıyıcılarında ve bu araçların zırhlarını kuvvetlendirici seramik plakalarda kullanıldığı bilinmektedir.

Yüksek dayanıklılığı borla artırılmış cam malzemelerin iletken olmayan ve düşük dielektrik özelliği onları radarlara karşı görünmez kıldığından, bunlardan mamul teçhizat askeri kullanım açısından oldukça önemlidir.

2.3.12. Tıbbi cihaz ve ilaç sanayi

Son yıllarda bor, ilaç üreticileri tarafından tabletler şeklinde üretilerek ticari olarak kullanıma arz edilmiştir. Osteoporoz ve menopoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve romatizmada kullanılabilir. Çeşitli antiseptik ilaçların yapımında, koruyucu solüsyonlarda (lens solüsyonları gibi) bor ve rafine bor ürünleri kullanılır. Aynı zamanda manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında da kullanılmaktadır.

2.3.13. Kimya sanayi

Yapıştırıcı, donmayı önleyici-geciktirici, antifriz, fren sıvıları, nişasta (kola), soğutucu kimyasallar, yangın söndürücü granüle ve sıvı kimyasallar, yanmayı geciktiriciler, korozyon önleyiciler, mürekkep, boya, böcek öldürücü aerosoller, bitki öldürücüler, gübre, boya koruma mamulleri, pasta ve cilalar, kibrit, kireç önleyiciler, sentetik yüksek performanslı motor yağları (motor silk), patlayıcı, yüzme havuzu temizleyici kimyasalları, ağartıcılar, kolonya, bor ve çeşitli rafine bor ürünleri kullanılır.

2.3.14. Otomobil hava yastıkları ve antifriz

Bor hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında elementer bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava

yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır.

2.3.15. Atık temizleme sanayi

Sodyum borohidrat, atık sulardaki cıva, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

2.3.16. Alev geciktirici ve yavaşlatıcılarda bor ürünleri

Yangın sırasında malzemenin yapısında bulunan bor bileşikleri o malzemenin alev almasını geciktirir veya engeller.

Alev Geciktirici Bor Bileşikleri ve Fonksiyonları:

Çinko borat, yangın geciktirici olarak plastik malzemelerde kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan alev geciktirici Alümina trihidrat (ATH) 'tır. Çinko borat ATH ile birlikte alev geciktirici olarak kullanıldığında yangın sırasında çok az duman ve zehirlilik oluşur.

Diğer Alev Geciktirici Bor Bileşikleri:

Bunlar borik asit, boraks pentahidrat, boraks dehidrattır [18].

2.3.17. Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturun ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, kalay, kurşun, bakır gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Alaşımlarda özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobora oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşebilme niteliğini geliştirmektedir [12].

ABD Flinkote Company 'nin aldığı bir patente BOF yöntemiyle çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır.

Alaşımli Çelikler:

Çeşitli alaşımli çeliklere, çeliğin sertleşme derinliğini arttırmak amacıyla %0,002 - 4 arasında değişen oranlarda bor ilave edilmektedir.

Dökme Demirler:

Dökme demirlere %0,02 - 0,1 oranlarında ilave edilen bor, dökme demirin yapısında grafit oluşumunu önler ve demirin yüzey sertliğini ve sertleşme derinliğini artırır.

Alüminyum:

Alüminyumun yapısında ince ve homojen dağılmış taneler (kristal) oluşturmak amacıyla, alüminyuma düşük oranlarda bor veya titanyum katılır. Ayrıca eser miktarlarda bor ilavesi, alüminyumun elektrik iletkenliğini arttırmaktadır.

Süper Alaşımlar:

Uçak veya uzay araçları motorlarının çeşitli parçaları nikel bazlı süper alaşımlardan imal edilmektedir.

Sert Metal ve Alaşımlar:

Aşınma direncini artırmak amacıyla, çeşitli sert metal ve alaşımlara düşük oranlarda bor ilave edilmektedir.

Elektro Kaplama:

Bir çok elektro kaplama işlerinde, kaplama malzemesinin içine bor

katılmaktadır. Kaplama malzemesi ergimiş sıvı şeklinde olup, bunun içine katılan bor kaplama yapısında gözenek oluşumunu azaltmaktadır.

Manyetik Malzemeler:

Bazı manyetik malzemelerin bünyesine bor ilave edilmektedir [18].

2.3.18. Yakıt sanayi

Sodyum tetraborat özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır.

Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır.

Dibor, B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidratlar; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmıştır. Borenler hidrojen ile karşılaştırıldığında daha yüksek performans ile yanmaktadır. Fakat onlar, pahalı, toksit ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir.

2.3.19. Sağlık

Boron Neutron Therapy (BNCT) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zararın minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir.

İnsan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır [19].

2.3.20. Diğer kullanım alanları

Ahşap malzeme korumacılığında sodyum oktoborat kullanılır. %30 'luk sodyum oktoborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küflenmeden uzun süre kullanılabilir.

Silisyum üretiminde, polimer sanayinde, esterleşme ve alkilleme işleminde ve etilen benzen üretiminde bor triklorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür, döküm çeperlerinde, yüksek sıcaklığa dayanıklı (rekrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere, ayrıca antifriz üretiminde katkı maddesi olarak da kullanılır.

Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır.

Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir. Sodyum borohidrat atık sulardaki cıva, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Porselen sanayinde, tekne, yat, bot ve muhtelif deniz ulaşım araçlarının imalinde ve inşasında, aşındırıcı, zımpara parlatma ürünlerinde, çeşitli metal alaşımlarında, lehimde, plastik sektöründe, kağıt ve mukavva üretiminde, mücevhercilikte, kurşun arıtımında, akaryakıtta oktan yükseltici olarak, rafinasyon işlemlerinde, mumyalama işlemlerinde, tekstil sanayinde, gıda sanayinde yaklaşık 250 üretim sektörü içinde binlerce üründe bor ve rafine bor ürünleri kullanılmaktadır. Teknolojik gelişmeler her geçen gün yeni yeni kullanım alanları yaratmakta aynı zamanda mevcut kullanım alanlarında da tüketim hacmi giderek artmaktadır [17].

2.4. Boyalar

Boya dekoratif veya koruyucu amaçlarla çeşitli yüzeylere çeşitli şekillerde uygulanan ve uygulandığı yüzeylerde ince bir film tabakası bırakan kimyasal maddelerdir. Bu şekilde tanımlanan boya sözcüğü macun, astar, sonkat, vernik ve benzeri ürünleri kapsayan bir tanımdır.

2.4.1. Boya bileşimine giren maddeler

Boya üretiminde kullanılan kimyasal maddeler başlıca dört grup altında toplanabilir.

- Bağlayıcı
- Pigment ve dolgu maddeleri
- Çözücü
- Katkı maddeleri

Bağlayıcı:

Pigment ve dolgu maddelerinin içinde homojen olarak dağıtıldığı, boyanın film oluşturan kısmıdır. Boyanın kuruma süresi, yapışma, kimyasal maddelere karşı direnç gibi fonksiyonel özellikleri büyük oranda bağlayıcı tarafından belirlenir. Bağlayıcılar çeşitli doğal veya yapay polimerlerdir. Bağlayıcılar, film tabakasını bir arada tutan kohezyonu sağladığı gibi boya filmi uygulandığı yüzeyi bir arada tutan adhezif kuvvetleri de sağlar. Başlıca bağlayıcı tipleri alkid, akrilik, klor, kauçuk, vinil, epoksi ve poliüretan esaslıdır.

Pigment ve Dolgu Maddeleri:

Boyada renk, örtücülük ve parlaklık özelliklerini sağlayan, bağlayıcı ve çözücülerde çözünmeyen katı maddelere pigment denir. Renk ve örtücülüğü olmayan fakat boyaya bazı özellikler kazandıran ve ekonomi sağlayan pigmentlere ise dolgu maddesi denir.

Çözücü:

Boyanın uçucu kısmını oluşturan kimyasal maddelerdir. Çözücüler boyanın çözünürlüğünü, viskozitesi, yoğunluğu ve kuruma hızını belirler. Bu nedenle boya üretiminde kullanılan çözücülerin seçiminde çözme gücü, buharlaşma hızı, alevlenme noktası, insan ve çevreye zararlılık derecesi dikkate alınan özelliklerdir. Boya üretiminde bağlayıcı cinsine göre tek bir çözücü

kullanılabileceği gibi çözücüler karışımı da kullanılabilir. Bu çözücüler karışımına tiner adı verilir. En çok kullanılan çözücüler alkoller, eterler, ketonlar ve aromatik hidrokarbonlardır.

Katkı Maddeleri:

Katkı maddeleri boyaya çok az miktarda ilave edilen ve çok değişik özellikleri olan kimyasallardır. Bunlar boyanın bazı özelliklerini iyileştirmek, istenmeyen olumsuz değişimleri önlemek veya hızını yavaşlatmak için kullanılır [20].

2.5. Pigmentler

Pigment karıştırıldığı kimyasal içerisinde çözünmeyen, ancak bu ortamda mekanik olarak dağıtılarak çözeltinin (boya) rengini ve ışık dağıtma (parlaklık) özelliklerini değiştiren maddelerdir [21].

Pigmentler seramiklerde birçok dekoratif, koruyucu ve işlevsel kaplama sisteminin ayrılmaz parçalarıdır. Pigmentlerin ana işlevleri kaplama tabakasında istenen rengi, örtücülüğü ve diğer görsel özellikleri sağlamaları yanında sertlik, dayanıklılık ve koruyuculuk gibi özelliklere katkıda bulunmalarıdır. Pigmentler hammadde ve bileşimlerine bağlı olarak aşağıdaki gibi alt gruplara ayrılabilirler.

- İnorganik pigmentler
- Organik pigmentler
- Dağılmış pigmentler

Dağılmış pigmentler genellikle inorganik ve organik pigmentleri kapsarlar. Tek farkları bulundukları ortam içerisinde toz halin dışında çok iyi dağılmış olmalarıdır [22].

Seramik pigmentin içinde bulunacağı sır, üzerinde bulunduğu seramik yapıyla birlikte pişirildiğinden, maruz kalacağı yüksek sıcaklık ve aşındırıcı etkiye dayanabilecek kristal yapıya sahip olması seramik pigmentin kullanılmasının ana nedenidir.

Bu sebeple, boya ve plastiklerde kullanılan pigmentlerden birkaçı seramiklerde de kullanılabilir. Seramik pigmentler hematit, spinel yada zirkon gibi sır pişirim sıcaklığında kararlı olan ve sırla etkileşime girmeyen oksit kristallerden oluşurlar [23].

2.5.1. İnorganik pigmentler

İnorganik pigmentler oksitler, sülfidler, kromatlar, silikatlar, fosfatlar ve karbonatları içeren bir çok kimyasal sınıfa aittirler. Genellikle kolaylıkla ulaşılan pigmentler arasında beyaz pigmentler (titanyum dioksit, çinko oksit ve çinko sülfid), kırmızı pigmentler (kadmiyum sülfid selenid ve demir oksit), sarı pigmentler (kadmiyum sülfid, kurşun kromat ve demir oksit), yeşil pigmentler (krom oksit yeşili), mavi pigmentler (demir kobalt mavisi) ve siyah pigmentler (karbon siyahı) bulunur. Pigmentler renkli, renksiz, siyah, beyaz ve metalik halde bulunabilirler ve içerisinde dağıldıkları ortamda çözünmezler ya da bir miktar çözünen küçük parçacıklar halinde bulunabilirler. Renk, pigmentlerin görünür ışığı seçici olarak emmeleri sonucu oluşur. Pigmentler ayrıca içinde bulundukları ortama, büyük boyutlarından dolayı ışığı saçmaları neticesinde donuk renk verirler. Pigment özellikleri sadece pigmentin kimyasal bileşimine bağlı değildir. Ayrıca parçacık boyutu, şekli ve parçacık boyut dağılımı gibi diğer fiziksel ve kimyasal özellikler de pigment özelliklerini etkileyen etmenlerdendir. Su ya da suda çözünenler gibi yüzey kirlilikleri de pigment sisteminin davranışını etkiler. Kaempf (1979), pigment ile pigmentin içerisinde bulunduğu ortam arasında oluşan iyi bir etkileşimin pigment sistemi üzerinde olumlu etki yaptığını kanıtlamıştır [22].

2.5.2. Pigmentlerin kristal yapısı

İyonik ve inorganik katı malzemelerin yapıları çeşitli kristal kimyası kuralıyla çerçevelenmiştir. Bu kurallar malzemelerin kristal yapılarının karşılaştırılabilirliğini ve hangi kimyasal elementin istenilen yapıda elde edilebileceğini belirlemeyi sağlar.

İlk olarak seramik malzemelerin oda sıcaklığında serbest enerjisini oluşturan birincil bileşen onun kafes enerjisidir. Bu enerji en yakın katyon – anyon

mesafesiyle belirlenir. Bir pigmentin kararlılığı iyondaki yük dağılımına bağlıdır.

İkinci olarak anyonların her bir katyonla bağlantısı iyonik yarıçapıyla belirlenir. Eğer çok fazla sayıda anyon katyon etrafında toplanırsa anyon – anyon itiş kuvveti anyonların yeterince yakına gelmesine engel olur. Böyle bir yapıda katyon etrafında daha az sayıda anyon olan bir yapıdan daha kararsız yapıda olurlar.

Çeşitli koordinasyonlarda kararlı olacak anyon – katyon yarıçap oranları üçlü, dördü, altılı ve kübik dizilimler için tablolar halinde belirlenmiştir ve belirlenen bu veriler deneysel olarak elde edilen verilere uyum göstermektedir. Anyon ve katyonların istenilen düzende yerleşimini sağlayan üçüncü kural da elektrostatik nötrlüktür. Yani kararlı bir iyonda anyonun etrafındaki katyonlarla yük toplamı sıfır ya da sıfıra yakın olmalıdır.

Dördüncü kurala göre de anyonun yük miktarı düştükçe katyonların koordinasyon sayısı artar ve alan kuvveti arttıkça da düşer. Bu dört kural ile aynı yapı içerisinde bulunan iki katyonun birbirine göre yerleşimleri tahmin edilebilir. Buna yapı alan haritası denir [24].

Pigment sistemlerinde en fazla görülen yapı spinel yapıdır. Normal spinel yapıda en genel formülasyon AB_2O_4 şeklindedir. Bu yapıda A iyonları tetragonal boşluklarda bulunurlar ve +2 değerlekte olurlar. B iyonları ise oktahedral boşlukları işgal ederler ve +3 değerlikte bulunurlar. Ters spinel yapının en genel formülasyonu $(B)^T(A,B)^O O_4$ şeklindedir. Burada T tetragonal boşluğu, O oktahedral boşluğu ifade eder. Ters spinel yapıda B iyonlarının yarısı tetragonal boşluklarda bulunurken diğer yarısı oktahedral boşluklarda yer alır. A iyonlarının tamamı ise oktahedral boşluklardadır. Karışık spinel yapıda +2 ve +3 değerlikli katyonlar A ve B iyonlarının yerlerinde bulunurlar. A ve B iyonlarının yerlerinde olabilecek elementler şunlar olabilir:

A iyonları : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd

B iyonları : Fe, Al, Cr

Spinel yapının seramik yöntemle üretilmesi için +2 ve +3 değerlikli metal oksitler, nitratlar yada karbonatlar karıştırılarak sinterlenir. Sinterleme sıcaklığının 1000 °C 'nin üzerinde olması gerekir. Belirli durumlarda bileşimlerin kontrollü hava ortamında sinterlenmesi gerekirken diğer durumlarda normal hava ortamında sinterleme gerçekleştirilir.

2.5.3. İnorganik pigmentlerin özelliklerini etkileyen etmenler

Renk:

Temiz, açık, şiddetli ve tekrar elde edilebilir renk tonları bütün pigmentler için çok önemlidir. Pigmentin ana tonu onun kimyasal bileşimiyle belirlenir. Rengin açıklığı, temizliği ve şiddeti pigment ve pigmentin içerisinde dağıldığı ortam arasındaki farklarla değişebilir. Diğer etmenler ise parçacık boyut dağılımı ile kristal ortamdır [22].

Kristal Ortamı ve Kristal Değişikliği:

Pigmentler kübik, dörtgen ya da altıgen yapılarda bulunurlarken birkaç inorganik pigment amorf yapıda bulunur. Kristal kafesteki kristal hataları ve değişiklikleri pigment özelliklerini etkilerler. Birden fazla kristal yapının bir arada bulunmasıyla meydana gelen pigmentlerde istenmeyen ton ve pigment özelliklerinden kaçınmak ve uygun pigment ortamını sağlayabilmek amacıyla deneylere pigment oluşumu üzerinde denetim sağlanmalıdır.

Parçacık Boyutu:

Çoğu ticari pigmentin ortalama parçacık boyutu 0,01 – 0.1 µm arasındadır. Bazı pigmentlerin tane boyutu, ortalaması 50 µm olmakla birlikte 100 µm'ye çıkabilir.

Pigmentlerin renk kuvveti öncelikle, dağılmış parçacıkların ışığı saçabilme kabiliyetlerine bağlıdır. Renk kuvvetini parçacık boyutu ve yansıtma indisleri etkiler. Parçacık boyutu küçüldükçe ışığın saçılması artar. Bir çok pigment için en etkili parçacık boyutu görünür ışık dalga boyunun yarısıdır. Azalan parçacık boyutuyla renklerde meydana gelen değişimler için şu örnekler

verilebilir. Kırmızı sarılaşır, turuncu sarılaşır, sarı yeşilleşir, mavi yeşilleşir ve mor kırmızılaşır.

Parçacık Şekli:

Pigment parçacıkları genellikle, boğumlu (nodular), İğnesel (acicular), ve tabakalı (laminar) olmak üzere üç halde bulunurlar. Boğumlu yapıda parçacıklar az ya da çok küreseldirler. Titanyum dioksit ve beyaz kurşun tipik boğumlu yapı örnekleridir. İğnesel yapıya çinko oksit ve asbest örnek verilebilir. İğnesel yapı, kuvvetlendirici özelliğinden dolayı filmlerde mekanik özellikleri artırır. Tabakalı yapılarda filmlerde mekanik özellikleri artırır. Bazı pigmentlerin özellikleri tabakaların dizilim yönüne duyarlıdır [22].

2.6. Çinko Borat

Yanma, maddenin oksijen ve ısı ile birleşmesi sonucu açığa çıkan kimyasal bir olaydır. Yanmanın istenmeyen durumlarda insanlara veya çevreye zarar verecek bir şekilde ortaya çıkması ise yangın olarak isimlendirilmektedir. Yangın; gerekli önlemlerin alınmaması, bilgisizlik, ihmâl, kazalar, sabotaj, sıçrama, doğa olayları sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Yangın oluşumunu önlemek amacıyla yangın geciktiricilerin kullanılması gün geçtikçe daha da yaygınlaşan bir uygulamadır. Yangın geciktiricilerin en etkin sonuç verdiği uygulama alanı polimerlerdir. Yangın geciktiriciler; brom katkılı yangın geciktiriciler, melamin bazlı yangın geciktiriciler, metal hidroksitler, antimon oksit ve çinko borat olmak üzere beş grupta toplanmaktadır.

Çinko borat son yıllarda yangın geciktirici pazarında büyük bir pay kazanmış ve bu payını her geçen gün daha da arttırmaktadır. Çinko borat, yangın geciktirici olmanın dışında mantar, böcek öldürücü olarak ahşap aksamının korunmasında, bor silikat ham maddesi ve seramik sanayinde ergime noktası düşürücü olarak da kullanılmaktadır. Çinko borat üretiminin temel aşaması borik asit ve çinko oksidin stokiometrik ortamda reaksiyonudur.

2.6.1. Yangın geciktiriciler

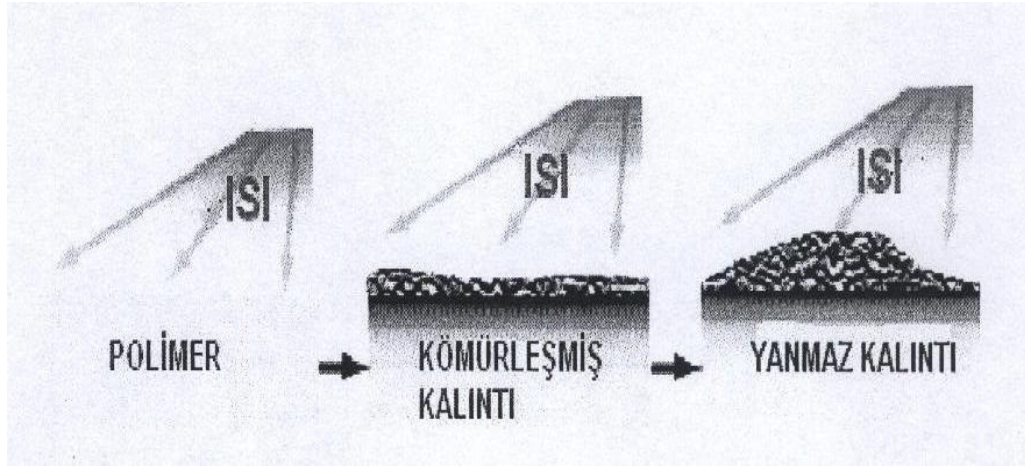
Yangın; gelişimi, oluşumu ve durdurulması açısından karmaşık olaydır ve birbirine bağlı değişkenlerle ilgilidir. Kontrolsüz bir yangın yüksek düzeyde farklı aşamalardan oluşur. Bunlardan birincisi başlangıç aşaması (ısınma, ayrışma ve ateş alma), ikincisi büyüme ve artma (yayılma ve ilerleme sonucu altlık malzemesinin yanması), üçüncüsü kararlı hal (yangının tamamen malzemeyi kaplaması), son aşama ise malzemenin tamamen bozulduğu (yangının kendiliğinden söndüğü) aşamadır.

Büyüme kademesi uygun alev geciktirici malzemelerin kullanılması durumunda kolay kontrol edilebilir. Kararlı halde ise kullanılan alev geciktiriciler malzeme yapısının korunmasını sağlar [25].

Günümüzde, yüksek ve modern binaların çoğalması, kullanılan sentetik malzemelerin miktarını da artırmaktadır. Binalardaki bilgisayar, ısıtma ve soğutma sistemleri, iletişim ve emniyet sistemleri çoğunlukla kablo kullanılarak birbirine bağlanmaktadır. Hayatı daha kolay hale getiren bu sistemler yangın anında ise yeterli önlem alınmadığı durumlarda potansiyel yakıt durumundadırlar.

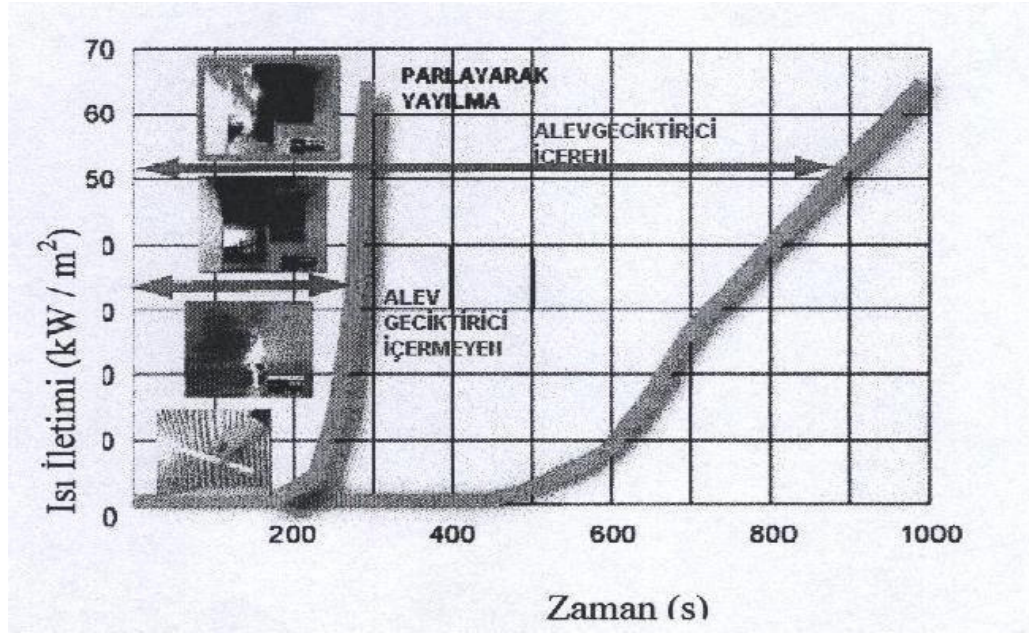
Alev geciktirici kaplamalar yanıcı veya az yanıcı olan yüzeylere uygulanmak üzere tasarlanmaktadır ve estetik bakımından da geliştirilmişlerdir. Bu malzemelerin ince film olarak kaplanarak kullanımı, yüzeyden alevin yayılmasını ve yangın geciktirmesi nedeniyle yaşama ve çalışma alanlarında yani emniyetin önemli olduğu yerlerde geniş kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır. Geleneksel boya ile kaplı duvar ve tavan bölgelerinde yangın ürünü ısı ve buharın birikmesi sonucu ani parlamalar oluşturmakta ve yangın kontrolü zorlanmaktadır. Alev geciktirici malzemeler, ısı veya aleve maruz kaldıklarında alev almayan gazlar çıkarırlar. Bu gazlar alevin yayılmasını engellediği gibi şiddetini de azaltıcı etki yapmaktadır. Bu etki;

- Endotermik dehidratasyon prosesleri ile gaz üretilmesi ve bir miktar ısıнын absorbe edilmesi,
- Malzeme ile alev arasında inert gaz örtüsü oluşturarak malzemeye oksijen difüzyonunun engellenmesi şeklinde oluşmaktadır. Şekil 2.1 'de polimerlerde kömürleşmiş tabaka oluşumunu göstermektedir.



Şekil 2.1. Polimerlerde kömürleşmiş tabaka oluşumu [26].

Ayrıca bu malzemeler, alev ve yanmamış malzeme arasında bir engel olarak davranan katı bir artığın oluşmasını sağladığından kullanım kolaylığı oluşturmaktadır. Alev ve duman yerine katı artığın oluşması hem yangına müdahaleyi kolaylaştırmakta hem de özellikle kablolarda kısa devre oluşumunu engelleyerek yangının büyümesini engellemektedir [27]. Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin yangın durumundaki davranışı Şekil 2.2 'de gösterilmiştir.

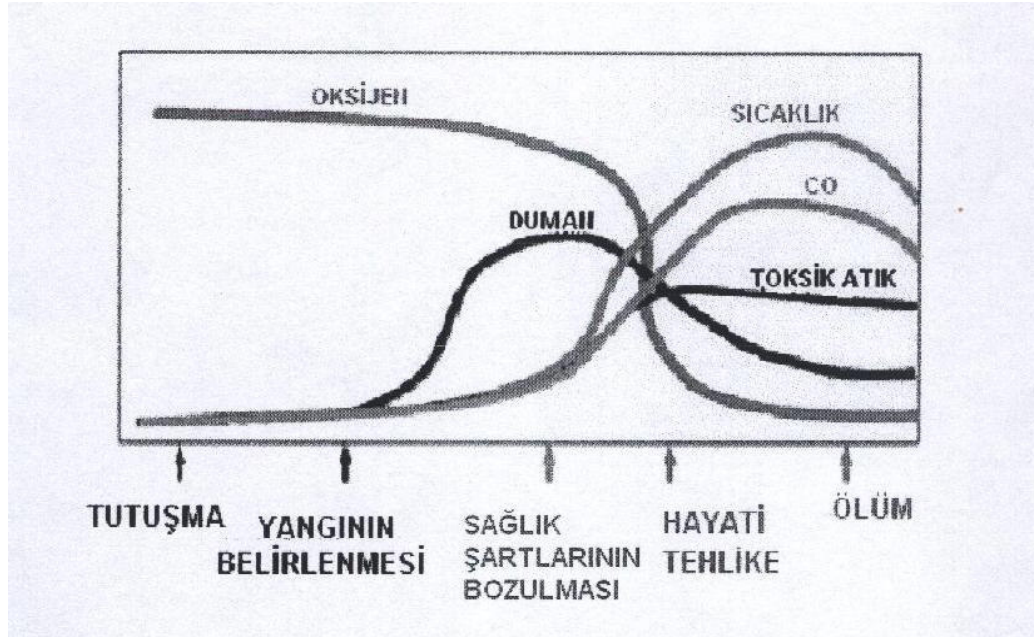


Şekil 2.2. Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin yangın durumundaki davranışı [26].

2.6.2. Yangın geciktiricilerin çalışma mekanizması

Isı etkisi ile polimerlerin pirolizi sırasında yanıcı gazlar açığa çıkar. Bu gazların yüksek konsantrasyonda bulunması oksijen varlığında polimerlerin tutuşma özelliğini artırır. Yanma; ısı üretimine sebep olur ve geri beslenir. Bu geri besleme polimerin piroliz olması yanmanın sürmesi ile devam eder. Yanma döngüsünün kurulumunu durdurmak için bir parametre ortadan kaldırılmalıdır. Bununla ilgili pek çok yöntem bulunmuştur, yangın geciktiricileri kullanmak son dönemlerdeki en etkili yöntemlerden biridir.

Polimerin çeşidine, yangın güvenlik testine göre yangın geciktiriciler, yanma işleminin çeşitli kademelerinde engelleyici olurlar. Isınma, bozunma, yangının etrafını sarması, duman oluşumu engellenen bazı durumlardır. Alev geciktiriciler alevin yayılmasını azaltarak duman oluşumunda önemli bir düşüş sağlar. Bu durum Şekil 2.3 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Alev geciktiricilerin duman oluşumuna etkisi [26].

Yangın geciktiriciler genellikle gaz fazında veya kondense olmuş fazda bulunurlar. Kondense olmuş fazda iki tip reaksiyon bulunur. Polimerlerin bozunması yangın geciktiriciler ile ivmelenir. Böylece polimerlerin daha etkili bir şekilde akışı sağlanır ve yangının güçlü etkisi azalır. Yangın geciktiriciler polimer yüzeyinde karbon tabakası oluştururlar. Bu durum da dehidratasyon gibi olaylar sırasında ortaya çıkar.

Yangın geciktiricili polimerlerin ısı altında kabarma özelliği kondense olmuş faz mekanizmasının özel bir durumudur. Üretilen yakıt çoğunlukla azaltılır ve yanabilen gazlar ortaya çıkar. Isı altında şişme özelliğinin bu proseste özel bir rolü vardır. İki yollu bariyer oluşumunu sağlar, bunlar yanabilen gazların geçişini ve polimerin ısıya dayanıklılığını artırır. Üç ana parametreye bağlıdır: Katalizör, Köpük ajanı, Kabarma ajanı.

Alev geciktiriciler ve türevleri gaz fazında gerçekleşen yanma prosesinin radikal mekanizmasını durdururlar. Böylece alevde gerçekleşen ekzotermik prosesler durdurulur bu da sistemin soğumasını ve yanıcı gazların azalmasını sağlar. Çok reaktif olan HO ve H gaz fazda diğer radikallerle

reaksiyona girebilirler. Yanmanın hızını düşüren daha az reaktif radikaller oluşturulur.

2.6.3. Yangın geciktiricilerin sınıflandırılması

Alev geciktiriciler kullanım alanlarına göre ve eklendikleri malzemelere göre çeşitli sınıflara ayrılabilir.

- Brom katkılı yangın geciktiriciler
- Melamin bazlı yangın geciktiriciler
- Metal hidroksitler
- Antimon oksit
- Çinko borat

Brom Katkılı Yangın Geciktiriciler:

Brom katkılı yangın geciktiriciler dört sınıfta toplanmaktadır. Bunlar; Trisobrombirpentiilfosfat, Trisobrombirpentiilalkol, dibrombirpentiil glikol ve hekzabromosiklododekan 'dır. Bu yangın geciktiricilerin ortak özelliği çok iyi yangın geciktirici etkinliğine sahip olmalarıdır.

Melamin Bazlı Yangın Geciktiriciler:

Melamin bazlı alev geciktiriciler sektörde hızla büyüyen bir payı almaktadır. Bu alev geciktirici grubuna saf melamin, melamin türevleri, organik ve inorganik asitlerle tuzlar (borik asit, siyanürik asit, fosforik asit) ve melamin homologları (melam, melem ve melon gibi) girer.

Melamin bazlı alev geciktiriciler iyi bir alev geciktiricinin sahip olması gereken özelliklere sahip olup kullanımda çok yönlülüğe sahiptirler. Melamin bazlı alev geciktiricilere gösterilen ilgi gün geçtikçe artmakta olup pek çok avantajları vardır.

- Düşük duman yoğunluğu ve toksikliğe sahiptir

- Maliyeti düşüktür
- Korozyon düşüktür
- Edinilmesi güvenlidir
- Çevreyle dosttur

Metal Hidroksitler:

Bu alev geciktiriciler günümüzde en çok kullanılan gruptur. Antimon – halojen sistemlerine göre düşük maliyetli yangın geciktiricilerdir. İnorganik hidroksitler daha kolay kontrol altında tutulabilir ve nispeten daha az zehirlidirler. Pek çok kullanım alanında değişik formülasyonlarda uygun standartlar için çeşitleri mevcuttur.

Uygun şekilde bileşimi yapılmış inorganik hidroksitlerin daha düşük duman açığa çıkarması, düşük maliyetli olmaları avantajlı bir yangın geciktirici olduklarını göstermektedir. ATH (Alüminyumtrihidroksit) en çok kullanılan inorganik hidroksit yapısındaki alev geciktiricidir. Elastomerler, termoset reçineleri için kullanımı uygundur. MH (Magnezyumhidroksit) ise daha yüksek sıcaklıklarda kullanımı daha uygun olan bir alev geciktiricidir.

Metal hidroksitler önce endotermik olarak bozunur, ortama su verirler. Endotermik dekompozisyon ısı pompası gibi görev yapar ve substratları soğutarak polimerlerin pirolizini düşürür. Suyun ortama verilmesi yakıtı seyreltir ve kritik yakıt/oksijen oranından kaçınılmasını sağlar. Seramik bazlı bir tabaka oluşumu gözlenir ve bu da yalıtkanlık özelliğini geliştirir.

Antimon Oksit:

Yanmayı önlemek amacı ile eskiden beri önemli miktarda kullanılan ve halojenli polimerik maddelerde çok iyi bir yanma direnci sağlayan madde antimon oksit (Sb_2O_3) 'dir. Alev geciktirici madde olarak Sb_2O_3 'in kullanıldığı şartlarda yanma ürünü üzerinde yapılan araştırmalarda mevcut antimonun %80 - %95 'inin buhar fazına geçtiği görülmüştür. Bu durum duman

oluşumunu arttırmaktadır ve Sb_2O_3 'in zehirli özellikte bir malzeme olması diğer malzeme araştırmalarını zorunlu kılmıştır.

Çinko Boratlar:

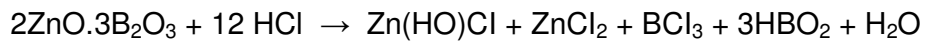
Çinko boratlar bor bazlı $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşimine sahip bir alev geciktiricidir. PVC, poliolefinlerde, elastomerlerde, poliamitlerde, epoksi reçinelerde kullanılmaktadır.

Halojen içeren sistemlerde antimon oksitle birlikte kullanılır. Halojen içermeyen sistemlerde ise ATH, MH ile birlikte kullanılır.

Çinko borat; halojen kaynaklarının bozunmasını hızlandıran çinko oksit halidleri üzerinde etkilidir. Ayrıca borat bileşimi düştükçe daha düşük bir ergime camı oluşur bu da kavrulmuş parçayı daha dengeli bir hale getirir. Endotermik oluşu kavrulmuş kısım üzerinde su oluşumunda etkilidir.

Ayrıca yapılan bilimsel çalışmalar alev geciktirici olarak çinko borat içeren malzemelerin yanması sonucu sulu bileşiklerin oluştuğunu ve kalıntıyı kaplayarak daha da oksitlenmesini engelleyen bir camsı fazın kalıntıyı örttüğünü göstermiştir. Diğer taraftan aynı amaçla kullanılan antimon oksidin (daha çok buhar fazında alev durdurucu olan) malzeme yüzeyini örten camsı faz oluşumuna çok az etkisi olduğu belirlenmiştir.

Klor içeren ürünlerin yanma ürünlerinden olan ve yangın sonrası bina içindeki metal alaşımın korozyona uğramasına sebep olan HCl gazı da çinko borat kullanımı ile kontrol altına alınabilmektedir. Oluşan HCl aşağıdaki reaksiyona göre nötralize edilebilmektedir.



Halojen içermeyen polimerlerde alev geciktirici madde olarak kullanılan malzemelerin başında 350°C sıcaklık civarında yanma esnasında endotermik dehidratasyon göstermesi nedeniyle ATH ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gelmektedir.

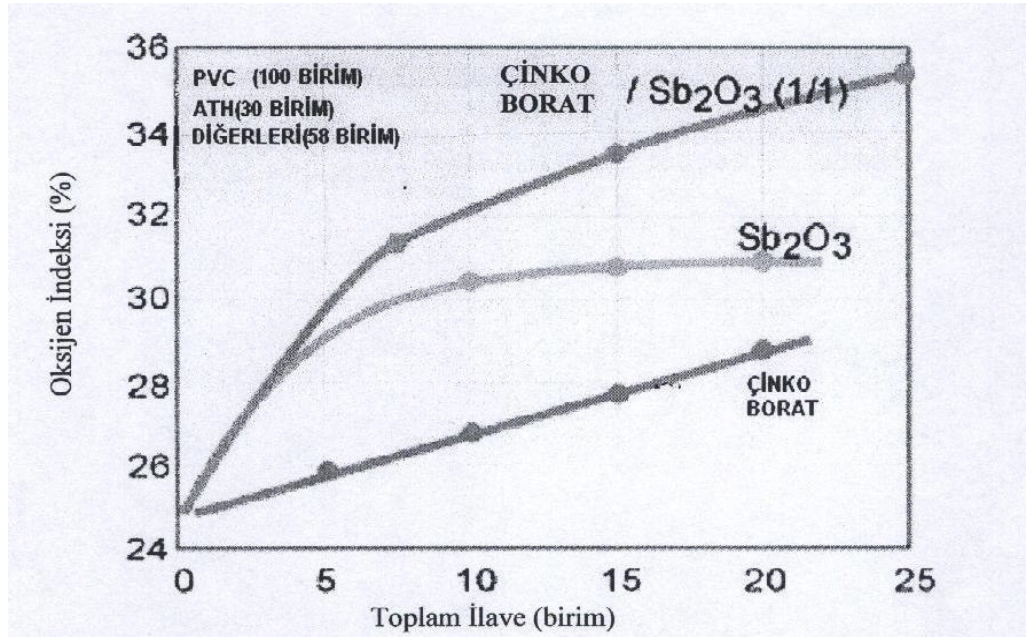
Son zamanlarda çinko boratlar, ATH ile rekabet içindedir. Yeni ürün olan çinko boratlar 300 – 450 °C sıcaklık aralığında ağırlıklarının %10 'undan fazlasını kaybetmektedir. Bununla birlikte ısı etkisi altında çinko borat camsı faza dönüşerek yalıtkan bir bariyer oluşturmakta ve yanmayı engellemektedir. ZB ve ATH birlikte kullanımda, daha yüksek sıcaklıklarda bile malzemenin mekanik ve elektrik özelliklerini korumasını sağladığından, özellikle kablo üretiminde sıkça tercih edilen bir yöntemdir.

Çinko boratlar, beyaz renkte, granüler görünümde, 550 °C civarında ergime noktasına sahip, 8 – 20 µm parçacık boyutlu, 7.6 pH'lı malzemelerdir.

Bölünebilir yalıtkan kablolar silikon etilen propilen dien monomer (EPDM) 'den üretilmektedir. ATH ve çinko borat ile takviye edilmektedir. Bunlar ergidiğinde seramik sert kalıntı oluşmaktadır. Bu sert kalıntı termal engel oluşturmakta hem yangını yayılmasını engellemekte hem de çoklu kablolarda kısa devre oluşumunu engellemektedir.

İlk ticari çinko borat bileşikler daha çok kristal suyu içeren $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7,5H_2O$ bileşiminde oluşmuştur. Böylece yangın etkisiyle oluşan yüksek ısı ile daha çok su moleküllerinin yüzeyden dışarı çıkacağı böylece su molekülünün büyük oranda ısıyı absorblayacağı ve yüzeyi soğutacağı, aleve direncin artacağı düşünülmüştür. Ancak günümüzde hem nakliye masraflarının azalması düşüncesi hem de çinko borat bileşiklerinin daha yüksek sıcaklıkta üretilen polimerlere katılabilmesi amacıyla daha düşük su içerikli çinko borat bileşiklerinin üretimine yönelmiştir. Üretilen $(2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O)$ bileşimindeki düşük su içerikli çinko borat yüksek sıcaklıkta üretilen polimerlere katkı maddesi olarak kullanıldığında daha az su buharlaşması problemleri çıkmakta böylece plastikte boşluk oluşumu azalmaktadır [28].

Bazı alev geciktirici malzemelerin tek başına veya birlikte kullanım sonuçları Şekil 2.4 'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Çeşitli alev geciktirici malzemelerin tek veya birlikte kullanımları [26].

2.6.4.Çinko borat kullanım alanları

Çinko borat bor bazlı $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşimine sahip bir alev geciktiricidir. Bu nedenle geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır;

- Çinko boratlar, alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici, olarak polimerlerde ve kaplamalarda, özellikle PVC, halojenli polyester ve naylonlarda,
- Yüksek dehidratasyon sıcaklığına (290 – 300 °C gibi) sahip olduğu için yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin üretiminde,
- Çinko boratlar, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, elektrik / elektronik parçalarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, otomobil / uçak iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde,
- Diğer alev geciktiricilerle karşılaştırıldığında çok daha etkili bir duman bastırıcı olması ve diğer alev geciktiricilere göre daha ucuz olması nedeniyle, bazı alev geciktiriciler yerine tamamen olmasa bile kısmen,

e) Son yıllarda çinko boratın, diğer alev geciktiricilerle farklı uygulamalarda kombine kullanımı gittikçe artmaktadır. Örneğin, çinko borat halojen içeren ve içermeyen sistemlerde $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ ile birlikte,

f) Çinko borat alev geciktirici kullanılmasının dışında, mantar, böcek öldürücü olarak ahşap aksamın korunmasında, bor silikat ham maddesi ve seramik sanayinde ergime noktası düşürücü (flux) olarak kullanım alanları bulunmaktadır.

2.6.5. Çinko boratın diğer alev geciktiricilere göre avantajları

- 1) Duman emisyonunu azaltma yeteneğine sahiptir ve kömürleşmeyi çabuklaştırmaktadır.
- 2) Çok çeşitli sayıda plastikte etkili alev geciktirici olarak kullanılır.
- 3) Borun varlığı çinko boratı etkin bir alev bastırıcı yapar.
- 4) Antimon ile birlikte alev geciktirici özelliği artar.
- 5) ATH ile birlikte kullanılarak duman bastırma özelliği kuvvetlendirilir.
- 6) Zor okside olur.
- 7) Antimon ile karşılaştırıldığında daha ucuzdur.
- 8) İyi elektriksel yalıtım sağlar.
- 9) Metallerle plastikler arasında yapışma özelliğini artırır.
- 10) Antimon oksidin aksine, reçine tabakalarında yarı şeffaflık özelliği gösterir.
- 11) Zehirli özelliğe sahip olmadığından, reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel aletlere ihtiyaç yoktur.
- 12) Nem absorplamaz ve suda çözünmez [4].

2.6.6. Çinko boratın ekolojik ve çevresel etkileri

- 1) Çinko boratın dolaylı ya da doğrudan fabrikalarda üretimi sırasında çevreye

herhangi bir şekilde boşaltımı olmamaktadır.

2) Çinko boratın 23 °C suda çözünürlüğü çok düşüktür. Bu yüzden de sentetik matriksler içinde mikrobiyolojik bir ajan olarak görev yapabilir, matriksteki iyon seviyelerine göre de toksik etkisi çok düşüktür.

3) Başka malzemelere alev geciktirici olarak katıldığında (PVC ürünleri, seramikler, başka kimyasallar, vb) çinko borat kimyasal bir değişim gösterir.

4) Kimyasal reaksiyonlarla çinko borat, çinko oksit ve bor bileşikleri oluşturabilir. Bunlar toprakta, bitkiler için besin olabilecek minerallerde bulunmaktadır. Ayrıca tarımda da bu iki madde kullanılmaktadır. Çevresel zararlılığının olmadığı görülmüştür. Örneğin bir tuzlu su balığı üzerinde yapılan bir deneyde; Değişik konsantrasyonlarda, sabit koşullarda balık, çinko boratlı ortamda bekletilmiş ve 96 saat sonra bulunduğu ortamın değişmediği ve aynı şekilde hayatına devam ettiği gözlenmiştir. Bu açıkça göstermektedir ki balıklara karşı dahi zehirli etkisi yoktur. Ekolojik olarak da zararlı olmadığı söylenebilir.

2.6.7. Çinko boratın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Çinko borat çeşitleri ve çeşitlerinin dehidratasyon sıcaklıkları Çizelge 2.6 'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6. Çinko boratlar ve dehidratasyon sıcaklıkları

Çinko Borat Yapısı	Dehidratasyon Sıcaklığı °C
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70
$\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	83
$2\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	200
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	290
$4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	415
$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	600

Molekül formülü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ veya $4\text{ZnO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olan çinko borat beyaz, nem çekmez, vizkoz toz bir üründür. Çinko borat, plastik ve kauçuk bileşiklerinde çok fonksiyonlu alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılır. Çinko borat, hidrasyon suyunu $290 - 300^\circ\text{C}$ 'ye kadar muhafaza ederek yüksek sıcaklıktaki polimer proseslerine olanak sağlar. Böylece sıcak bir polimer şarjına ilave edilebilme özelliği taşır. Çinko borat, birçok polimer sisteminin kırılma indisine benzer bir indise sahiptir. Bu nedenle hem düşük pigment yüküne izin verir, hem de yarı şeffaflığı muhafaza eder. Diğer katı polimer katkı maddelerine benzer yöntemle, yani sıkma (extruders) veya püskürtmeli kalıplama yoluyla ilavesi yapılabilir.

Kullanılan polimerlerde ve arzu edilen standartlara uygun olarak çinko borat, kısmi olarak veya tamamen antimon oksit gibi bazı alev durdurucuların yerine kullanılabilir. Antimon oksit ile kullanıldığında daha kuvvetli bir etkiye sahiptir. Halojen içeren sistemlerde alev durdurucu 3,5 suya sahip çinko boratın kullanım seviyesi 100 birim reçine başına 3 – 25 birim arasında değişirken, halojen içermeyen sistemlerde bu miktar 10 – 250 birimdir [29].

2.6.8. Ticari öneme sahip çinko boratlar ve özellikleri

Firebrake ZB:

Molekül formülü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ veya $4\text{ZnO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olan Firebrake ZB formundaki çinko borat toz üründür.

Firebrake ZB alev geciktirici, duman bastırıcı ve anti-ark/anti-tracking olarak polimer sistemlerde örneğin; PVC, naylon, epoksi, polietilen, polipropilen, polyester, termoplastik elastomerlerde ve kauçukta kullanılır.

Teorik Kompozisyonu;

Bor Oksit (B_2O_3).....% 48,05

Çinko Oksit (ZnO).....% 37,45

Kristal Su (H_2O).....% 14,50

Başlıca Fiziksel Özellikleri;

Kırılma İndisi..... 1,58

Ortalama Tane Boyutu ZB.....7 μm

ZB-İnce 3 μm

Çözünürlüğü (oda sıcaklığında).....< %0,28

Özgül Ağırlığı.....2,77

Ayrıca Firebrake ZB, 290 °C 'ye kadar stabil olup, kuvvetli asit ve bazlarla hidroliz edilebilmektedir.

Firebrake ZB – XF:

ZB – XF, Firebrake ZB ile aynı kimyasal formüle sahip olup daha küçük tane boyutlarında üretilmektedir. Firebrake ZB – XF, maksimum alev testi sonuçlarının arzu edildiği ve film yapımı gibi kritik fiziksel özelliklerin arandığı yerlerde kullanılmaktadır. Firebrake ZB'nin aksine ZB – XF, 12 μm 'den büyük tanelere sahip değildir.

Başlıca Fiziksel Özellikleri;

Ortalama Tane Boyutu 2 μm (12 μm 'den büyük tane içermez)

Yüksek sıcaklıkta ağırlık kaybı (290 °C 'de)..... %0,8

Özgül Ağırlığı..... 2,77

Firebrake 415:

4ZnO.B₂O₃.H₂O molekül formülüne sahip olup tek mol hidrasyon suyu içerir. Dehidrasyon sıcaklığı 415 °C 'dir. Yeni geliştirilen bazı plastikler 290 °C 'den daha yüksek sıcaklıklar (300 – 400 °C) gerektirdiğinden Firebrake 415 geliştirilmiştir. Beyaz toz şeklinde olup, diğer katı polimer katkı

maddeleri ile aynı yöntemle yani, sıkma (extruders) veya püskürtmeli kalıplama yoluyla beslemesi yapılabilir. Firebrake 415 alev geciktirici olarak değişik polimerlerde kullanılır. Özellikle naylon gibi yüksek sıcaklık gerektiren proseslerde ve bazı kaplamalar içinde termal stabiliteyi arttırmak gerektiğinde faydalıdır. Firebrake 415, esnek PVC gibi sistemler için de mükemmel bir duman bastırıcıdır.

Teorik Kompozisyonu;

Bor Oksit (B_2O_3).....% 16,85

Çinko Oksit (ZnO).....% 78,79

Kristal Su (H_2O).....% 4,36

Başlıca Fiziksel Özellikleri;

Kırılma İndisi..... 1,65

Ortalama Tane Boyutu..... 5 μm

Termal Stabilitesi..... 415 °C

Ağırlık Kaybı (TGA)..... 415 °C 'ye kadar max. %0,4

Yığın Yoğunluğu.....0,37 g/cm³

Özgül Ağırlığı 3,7

Firebrake ZB 500:

Firebrake ZB 500, alev geciktirici çinko boratın dehidrasyonu ile elde edilir ve değişik polimerlerde çok fonksiyonlu olarak uygulanır. Hidrasyon suyu içermediğinden 600 °C 'ye kadar stabildir. Bu nedenle yüksek proses sıcaklığına ihtiyaç duyulan polimer sistemlerinde kullanılabilir. Diğer katı polimer katkı maddelerine benzer yöntemle, yani sıkma (extruders), veya püskürtmeli kalıplama yoluyla ilavesi yapılabilir. Firebrake 500 alev

geciktirici ve duman bastırıcı olarak polieterketon, polisülfon, fluropolimer, polyester ve naylon gibi değişik polimerlerde kullanılır.

Teorik Kompozisyonu;

Bor Oksit (B_2O_3).....% 56,20

Çinko Oksit (ZnO).....% 43,80

Başlıca Fiziksel Özellikleri;

Kırılma İndisi..... 1,58

Ortalama Tane Boyutu 10 μm

Termal Stabilesi..... 600 °C

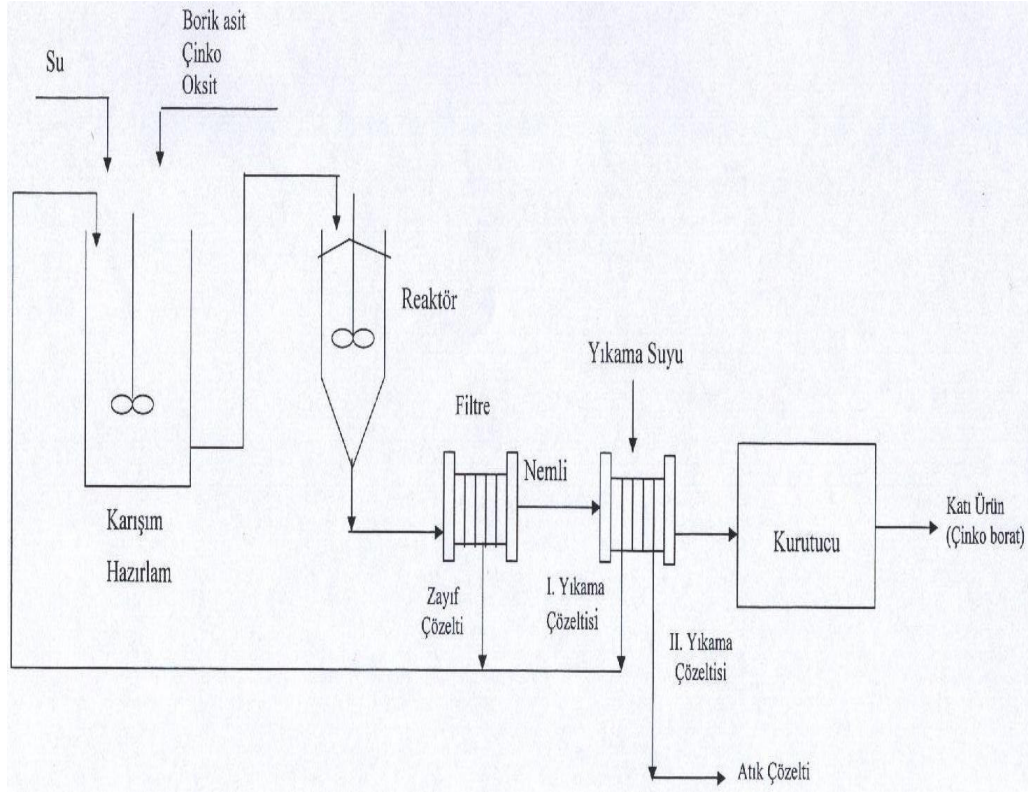
Ağırlık Kaybı (TGA)..... 400 °C 'ye kadar max. %1,5

Özgül Ağırlığı 2,6 [30].

2.6.9. Çinko borat üretimi

Çinko borat üretiminde genel eğilim borik asit ve çinko oksit hammaddelerinin stokiometrik ortamda reaksiyonu sonucu ürün elde etmektir. Ortamdaki çinko oksidin tamamen tüketilmesi için borik asidin yaklaşık olarak %5 ile %10 civarı fazla olması tercih edilir. Reaksiyonun bekleme süresini kısaltmak için ise sisteme %1 - %5 çinko borat aşısı kristali eklenmektedir. Borik asit 95 – 98 °C sıcaklıkta su içerisinde çözülür ve katı toz halindeki çinko oksit ile aşısı kristali olarak kullanılan çinko borat belli bir oranda çözeltiye ilave edilmektedir. Oluşan karışım reaksiyon süresi boyunca bir reaktörde karıştırılmakta ve reaksiyon sonucunda oluşan katı çinko borat ve zayıf borik asit çözeltisi katı – sıvı ayırımına tabi tutulmaktadır. Katı çinko borat kekinin tuttuğu çözeltideki borik asit, kekin kademeli olarak sıcak ve soğuk yıkanması suretiyle kazanılmakta ve elde edilen zayıf borik asit çözeltisi yeniden sisteme geri çevrilmektedir. Yıkanmış nemli çinko borat

keki ise bir kurutucuda kurutulduktan sonra paketleme ünitesine gönderilmektedir. Çinko borat üretimine ait akım şeması Şekil 2.5 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Çinko borat üretimi akış şeması

2.6.10. Alev geciktiricilerin pazarı ve gelişmeler

Alev geciktiricilerin tüketildiği pazarların başında ABD ve Batı Avrupa gelmektedir. Dünyada üretilen alev geciktiricilerin %85 'i plastik ürünlerde tüketilmektedir. Plastik malzemelerde kullanılan alev geciktiricilerin en önemlisi $Al(OH)_3$ olup, bu alandaki pazar payı %50 civarındadır. Mevcut durumda bor bileşikleri dünya alev geciktirici pazarından düşük bir pay almaktadır. Örneğin; 350.000 ton/yıl alev geciktirici tüketimi olan Kuzey Amerika'da borlu bileşiklerin payı yaklaşık %1 'dir. Bununla birlikte, ABD'de borlu bileşiklerin alev geciktirici olarak kullanımı 1990 'lı yıllarda artmış ve bu nedenle US Borax çinko borat kapasitesinde artışa gitmiştir.

Alev geciktirici malzemelerin dünya pazarı 2 milyar US\$ civarındadır. Bu pazarda ABD'nin payı 758 milyon US\$, Avrupa'nın payı ise 800 milyon US\$'dir.

US Borax'ın 10.000 ton/yıl çinko borat üretilip sattığı kabul edilirse, US Borax'ın Pazar payı 24 milyon US\$ olarak hesaplanabilir. Dünya çinko borat pazarının yıllık %12 – 15 'lik bir büyümeye sahip olacağı tahmin edilmiştir.

Albemarle ile Borax Polymer Additive Group (US Borax) çinko borat alev geciktirici ürünlerinin Asya'da pazarlanması hususunda ticari bir anlaşma yapmışlardır. Yeni çinko borat ürünler, Albemarle şirketinin halojen olmayan alev geciktirici sistemleri ürün yelpazesini genişletecektir.

Albemarle ve Borax Flame Retardant Group (US Borax), US Borax'ın üretilmiş olduğu çinko boratın Albemarle firmasının ürettiği alev geciktiricilerle birlikte kombine kullanımı ile ilgili bir anlaşma imzalamışlardır. Bu anlaşmanın amacı halojen ve halojen olmayan alev geciktiricilerin polimerlerde kullanımının artırılmasına yöneliktir. Bu gelişmeler çinko boratın alev geciktirici pazarındaki payının artabileceğini göstermektedir.

2.6.11. Çinko borat tüketiminin artmasını teşvik edecek faktörler

Çinko borat alev geciktirici malzeme olarak en fazla kullanılan alüminyum trihidrat ile birlikte kullanımının yaygınlaşarak artması, çinko boratın gelecek yıllarda tüketiminin artmasını teşvik eden faktörlerdendir. Bunun nedeni ise, bu iki maddenin beraber kullanıldığı zaman halojen olmayan bir kömür oluşmasını sağlamasıdır. Hemen hemen dünyadaki tüm ülkelerde halojen maddeler açığa çıkaran alev yavaşlatıcıların kullanımı kısıtlanmıştır ve bu yüzden de halojen içeren ürünlerden halojen içermeyen ürünlere bir yönelim vardır. Çinko borat ile alüminyum trihidratın beraber kullanılması aynı zamanda yangın sırasında daha az duman çıkmasını ve dolayısıyla daha az zehirli ortam oluşmasını sağlar. Uç ürünlerde alev yavaşlatıcı kullanılması daha sıkı standartların uygulamaya konulması.

Antimon oksit ve bromin bazlı alev yavaşlatıcı malzemelerde çinko boratın ucuz ikame malzemesi olarak kullanılması.

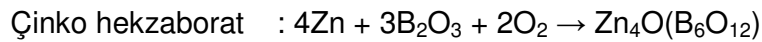
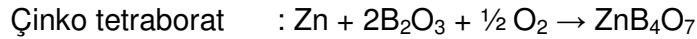
Çinko boratın, alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit, kalay oksit ve melaminlerde performans geliştirici olarak kullanılması, uç ürünlerde alev geciktirici kullanılmasında daha sıkı standartların uygulanması, çinko boratın antimon oksit ve bromin bazlı alev geciktirici malzemelerde ikame ve alüminyum trihidrat, magnezyum hidroksit içerisinde performans geliştirici olarak kullanılması, bu ürünün gelecek yıllardaki tüketiminin artacağını göstermektedir [31].

2.6.12. Çinko borat üretim metotları

Çinko borat üretiminde; laboratuvar ortamında, susuz, 1 sulu ve 3,5 sulu olmak üzere üç adet üretim metodu vardır. Burada sadece susuz ve 3,5 sulu çinko borat üretimlerinden bahsedilecektir.

Susuz Çinko Borat:

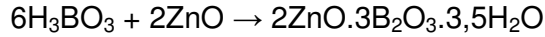
Susuz çinko borat üretiminde, kullanılan metot mekanik alaşımlama (ball milling) metodudur. Bu yöntemde kullanılan hammaddeler, çinko metal tozu ve bor oksittir. Susuz çinko borat üretiminde oluşabilecek tetraborat (ZnB_4O_7) ve hekzaborat ($Zn_4O(B_6O_{12})$) oluşumları için beklenen reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir.



reaksiyonları gereğince susuz çinko borat üretilir.

3,5 Sulu Çinko Borat:

3,5 sulu çinko borat üretiminde, kullanılan yaş (sol-gel) metottur. Bu yöntemde kullanılan hammaddeler; borik asit, çinko oksit ve aşı kristalidir. Bu hammaddelerle,



reaksiyonu gereğince sulu çinko borat üretilir [32].

Shete ve arkadaşları, sol-gel metodu ile çinko borat üretimini incelemişlerdir. Hızlı dönüşüm ve küçük partikül boyutlu çinko borat için yüksek atritör hızı gerektiği, yüksek sıcaklıkta ve küçük partikül boyutlu çinko oksit ile küçük partikül boyutta ürün elde edildiği görülmüştür.

Bu çalışmada, bütün deneyler iç çapı 15 cm olan 3 dm³ hacminde silindirik cam bir tankta gerçekleştirilmiştir. Bu tank, deney süresince reaksiyon sıcaklığının korunması için, termostatik bir banyoya daldırılmıştır. Uygun karıştırmadan emin olmak için bir karıştırıcı kullanılmıştır. Pervanenin karıştırma hızını okuyabilmek için bir dijital takometre (devirölçer) kullanılmıştır.

Borik asit 90 °C sıcaklığın üzerinde suda çözünmediği için, batch tarzı işlem benimsenmiştir. İlk olarak, bilinen miktardaki borik asit suya eklenmiştir. Borik asitin suda çözünmesini sağlamak için karışım reaksiyon sıcaklığına ısıtılmıştır. Berrak, saydam bir çözelti elde edildikten sonra, bilinen miktarda çinko oksit bu karışıma eklenmiştir. Çinko oksidin eklenmesinden sonra 30 dakika aralıklarla numuneden örnekler alınmıştır. Alınan örnekler kurutulmuş ve titrasyonla analiz edilerek çinko oksit dönüşümü kontrol edilmiştir. Çinko oksidin eklenmesinden beş saat sonra, tamamen çinko borata dönüşüm sağlanmıştır. Son olarak ürünün partikül büyüklüğü belirlenmiştir.

Çinko oksidin süspansiyonunu sağlamak için, farklı pervane hızları denenebilir. Reaksiyon sıcaklığı ise 90 °C ile 110 °C arasında değişmektedir. Borik asit / çinko oksit mol oranı ise 3:1, 4:1 ve 5:1 olarak alınabilir. Başlangıçtaki ortalama partikül büyüklüğünün etkisini görebilmek için, farklı çinko oksit partikül büyüklükleri kullanılabilir [32].

Kirk ve Othmer alev geciktirici olarak çinko borat kullanılmasını yaygınlaştırmak için yapmış oldukları araştırmada, 1979 yılında yaklaşık 2700 metrik ton borat, poli (vinil klorat), selülozik malzemeler ve doymamış

halojene polyesterler için alev geciktirici olarak çinko borat kullanıldığını ve bu sınıftaki diğer bileşiklere göre çok daha fazla, çinko, bor ve su içeriği değişen çeşitli çinko boratlar kullanıldığını tespit etmişlerdir.

Çinko borat nadiren tek başına kullanılır. Genellikle antimon oksit ile görevdeş olarak hareket eder. Çinko borat aynı zamanda doymamış halojene polyester reçinelerinde yüksek düzeyli alümina trihidrat ile birlikte de kullanılır.

Geçen 50 yıl içinde kaplama ve polimerlerde alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılmak üzere bir dizi hidrate çinko borat bileşikleri geliştirilmiştir. Bu çinko tuzlarının dünya çapında tüketimi yılda birkaç bin metrik tonu bulmaktadır. Bu rakamın büyük bir kısmı vinil plastiklerde kullanılmaktadır. Buralarda çinko borat tek başına veya antimon oksit gibi diğer alev geciktiricilerle birlikte kullanılır.

Çinko oksit ile borik asit arasındaki reaksiyonlar 90-100 °C 'de gerçekleştirildiğinde, farklı kristal yapıları bir hidrat olan $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ üretilmiştir. Bu patentli ürün de boraks, çinko klorat ve sodyum hidroksit içeren çözeltilerden kristalize edilmektedir. Bu ürün U.S. Borax & Chemical Corporation tarafından Firebrake ZB ticari markası ile pazarlanmaktadır. Bu bileşik ender görülen bir özelliğe sahiptir. 250 °C 'nin altındaki sıcaklıklarda hidratasyon suyunu dışarı vermemektedir. Bu termal kararlılık, bu bileşiği yüksek proses sıcaklığı gerektiren plastikler için alev geciktirici katkı maddesi olarak cazip yapmaktadır [33].

Giúdice ve Benítez klor içeren kaplamalarda çinko boratın alev geciktirici olarak kullanımı araştırmışlardır. Burada, klor içeren alev geciktirici kaplamalarda antimon trioksit yerine $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ formüllü çinko boratların kullanılmasının etkilerini tartışmaktadır. Laboratuarda, deneysel kaplamalar, odun panonun fırçalanması ve sonunda bir sınırlayıcı oksijen odası içinde, bir alev dolabında ve iki yönlü alev tüneline test edilmesiyle gerçekleştirilmiştir [4].

Laboratuvar testlerinin sonuçları göstermektedir ki; klor içeren reçine ile yapılan kaplamalar ince tabakalara şekil veren maddeler olarak kullanılmaktadır ve çinko boratın alev geciktirici gibi davrandığını tespit etmişlerdir.

Bir malzemenin alev geciktirici olarak nitelendirilebilmesi için, deneysel limit %28 (LOI) Kritik Oksijen Oranıdır ve sonuçta bütün numuneler bu sınırlamayı sağlamıştır. Ayrıca; sonuçların analizi, alev geciktirici pigmentlerin LOI değerleri üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Sonuçta;

- Yanma meydana geldikten sonra, kompozisyonlarında çinko boratı alev geciktirici olarak içeren boyalar anhidrit bileşikleri üretirler, diğer taraftan antimon oksidin (buhar fazı alev geciktiricisi) yanarak kömürleşme oluşumu üzerinde küçük bir etkisi olduğunu
- Çeşitli prosedürlerle bulunan bazı deneysel boyaların mükemmel performansını açıklayan ana tartışma konusu, antimon oksidin klor içeren reçinelerde görevdeş ek olarak kullanılması ve çinko boratın endotermik davranışı
- Çinko borat 2:3:7,5 bileşiği çinko borat 2:3:3,5 bileşiğinden daha iyi performans sergiler. Bu gerçek, termal analiz sonuçlarıyla da açıklanabilir. Yüksek sıcaklıklarda serbest bırakılan en yüksek hidrat su molekülü sayısı, büyük bir ısı miktarı difüzleyip absorplayabilir. Bu ısı alev direncini yükseltir ve ısı artmasını geciktirir
- Antimon oksidin yerine tamamen çinko borat kullanımı, daha düşük performansı ama daha iyi fiyat / verim oranı olduğu için, başarılı alev geciktirici boyaların üretimine fırsat vermesi tespit edilmiştir [4].

Weil ve Patel 'in halojen olmayan alev geciktirici poliamit sistemlerdeki demir bileşikleri için yapmış oldukları çalışmada, Poliamid 4.6 için etkili bir alev geciktirici sistemi, inorganik demir bileşiklerinin polyfenilen oksit ve çinko borat ile yaptıkları bileşikler olarak bulunmuştur. Demir bileşikleri halojen

sistemlerde alev geciktirici görevdeşler olarak bilinirler, ama bunların halojen olmayan sistemlerdeki yararı çoğunlukla tanımlanmamıştır. Demir bileşikler yanarak kömürleşmeyi düzeltmek için oluşurlar. Polyfenilen oksit yanarak kömürleşme oluşumu bileşimini sağlar. Polyfenilen oksit, demir bileşikler ve çinko borat arasındaki pozitif etkileşim için bir ifade geliştirilmiştir. Halojen olmayan sistemlerdeki demir bileşikler ile ilgili son yapılan çalışmalardan uygun sonuçlar da kısaca tekrar edilmiştir.

Bu çalışma çok katkılı sistem yaklaşımını ve formül geliştirmede deneysel tasarımı desteklemektedir. Polyfenilen oksit ve tercihen çinko borat gibi boratlarla bileşik halinde bulunan demir oksitler ve çözünemeyen demir tuzları, poliamit 4.6 'ya önemli derecede bir alev geciktiricilik sağlar. Sınırlı testlere göre, bu tür bileşikler diğer poliamitler için de alev geciktirici olarak umut verici olabilirler. Burada anlatılan çalışma, demir bileşiklerinin halojen olmayan sistemlerdeki yararı üzerine dikkat çekmektedir. Daha sonraki çalışmalar alev geciktirici fosforlarla yapılan yararlı bileşikler göstermektedir.

Demir bileşikler, düşük zehirlilikleri, düşük maliyetleri ve mevcut geniş çeşitlilikleri açısından bakıldığında, alev geciktirici sistem bileşikler olarak daha fazla araştırmayı gerektirdiğini tespit etmişlerdir [34].

Garba çinko boratın bazı tropikal odunlar üzerinde alev geciktirici olarak etkisini araştırmıştır. Yapmış olduğu çalışmada, bazı tropikal odunlara termal karakterlerine göre çinko borat aşılmasının sonuçları verilmiştir. Bu davranışın bir sonucu olarak, alev yayılma hızları, parlaklık sonrası süresi ve alev sıcaklığı şiddetlice azaltılır. Kalan artıktaki ve Kritik Oksijen Değerinde (LOI) artış kaydedilmiştir. HCl ile asitlendirilen çinko boratın; dehidratasyonu, yoğunlaştırılmış fazı ve buhar fazı mekanizmasını geciktiren kompleks bir proses ile alev geciktirici gibi çalıştığı gözlemlenmiştir.

Bu araştırmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır. Çinko borat, hidrojen klorat varlığında, özellikle buhar fazında ve yoğunlaştırılmış fazda ve/veya dehidrasyon prosesinde kullanıldığında, göz önüne alınan bütün odunlar için etkili bir alev geciktirici gibi çalışmaktadır. HCl ile asitlendirilmiş çinko boratın malzeme ile birleştirilmesi, alev yayılma hızını, parlaklık sonrası süresini ve

alev sıcaklığını azaltır. Diğer taraftan bu davranış, LOI ve kalıntı oluşumunu artırdığını tespit etmiştir [35].

Bourbigot ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, çinko boratlar, EVA (etilen vinil asetat copolymer) – ATH ve EVA – $Mg(OH)_2$ alev geciktirici bileşiklerinde görevdeş ajanlar ve duman bastırıcı olarak kullanılmışlardır. Polimerin ısıtılması esnasında alüminyum trihidroksit (ATH), Al_2O_3 'e bozunmasının, tutuşma zamanında bir yükselme ile sonuçlandığı kanıtlanmışlardır. Ayrıca, polimerin yanması esnasında ATH'den Al_2O_3 'in oluşumu birinci olaydır. Aynı zamanda, çinko boratın derecesi azalır ve daha verimli kalıntı veren camdan yapılmış bir koruyucu tabaka meydana getirilir.

Bu çalışmada, çinko boratların (FBZB ve FB415), EVA24 – ATH ve EVA24 – $Mg(OH)_2$ bileşiklerinde yararlı görevdeş ajanlar olduklarını ve duman bastırıcı gibi davrandıklarını ispatlanmıştır. Bundan başka, kalorimetri sonuçlarından alınan tortuların katı hal NMR spektraları, bu alev geciktirici sistemler için bir hareket mekanizması geliştirilmesine izin vermektedir. Polimerin ısıtılması esnasında, ATH 'nin Al_2O_3 'e bozunmasının tutuşma zamanında bir yükselmeye neden olduğu ispatlanmıştır. Polimerin yanması sırasında, ATH 'den Al_2O_3 oluşumu, tutuşmayı azaltır. Aynı zamanda, çinko boratın yapısı değişir ve çinko borat, yanma hızını azaltan, camdan yapılmış bir koruyucu tabakanın geliştirilmesinde yardımcı olarak kullanılır [36].

Hull ve arkadaşlarının çalışmasında ise; farklı yanma koşulları altında, etilen vinil asetat copolymer (EVA) 'in alev geciktirici ile birlikte ve birlikte olmadan yanma zehirliliği bir Purser Fırın kullanılarak araştırmışlardır. Kullanılan malzemeler fırına $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gönderilirken, Φ 'nın 0,5 ile 1,5 arasında değişen eşdeğer oranlarında kararlı hal şiddetli yanma üzerine çalışılmıştır. Burada;

$$\Phi = \frac{\text{Gerçek yakıt / Hava oranı}}{\text{Stokiyometrik yakıt / Hava oranı}} \quad \text{eşittir.}$$

%27 vinil asetat içeren EVA ve onun alev geciktirici katkı maddesi içeren bileşikler için CO ve CO₂ ürün miktarları verilmiştir. Kullanılan malzemeler %30 EVA ve %70 ATH veya %65 ATH ve %5 çinko hidroksi stannat (ZS) veya %5 (magnezyum borat) MgB veya % 5çinko borat içermektedirler. Her seferde eşit kütlerde EVA kullanılmıştır. Alev geciktirici içeren EVA örneğindeki ürün CO' in (g polimer başına) miktarı, iyi havalandırılmış şartlardaki saf EVA 'nın ürün CO miktarına çok benzerlik gösterir, ama genelde yüksek zehir içeren zengin yakıt şartlarında baz alınan polimer olan saf EVA 'nın verdiği ürün CO miktarından daha fazla CO verir. Bunun tek istisnası ATH ve çinko borat içeren örnektir. Bu bileşik, zengin yakıt koşullarında kullanabileceği oksijenin tamamını kullanmamış ve daha az ürün CO dışarı vermiştir (yanma zehirliliğindeki sekiz katlık bir azalmanın sonucu olarak). EVA için, zengin yakıt koşullarında, CO ve CO₂ dışında, C 'un %60 'ı uçucu organik türler olarak kaybolmuştur. Çinko borat içeren bileşik için bu oran %50 'dir ve diğer örnekler için bu oran %20 ile %38 arasında değişmektedir. Katı alümina kalıntısı içinde tutulan organik malzemenin CO 'e oksitlendiğini gösteren sonuçlar verilmiştir. Çinko borat içeren bileşikte ise bu, organik karbon olarak yok olmuştur.

EVA 'nın alev geciktirici içeren bileşikler için, zengin yakıt koşulları altında CO üretimi, katı kalıntı içinde tutulan karbon miktarına bağlı gibi görünmektedir. Örneklerin çoğunda, fazla tutma, CO ürün miktarını artırmaktadır. Deneyin tasarımı, tutulan karbon fırının sıcak bir bölgesinde uçucu hale gelmiş olabilir veya katı fazda oksitlenmiş olabilir. Çinko boratlar kalıntı içindeki organik malzemenin CO 'e dönüşümünü etkilemiş olabilirler [37].

Carpentier ve arkadaşlarının alev geciktirici etilen vinil asetat copolymer – magnezyum hidroksit / çinko borat bileşiklerinin yanarak kömürleştirilmesi çalışmasında, çinko boratlar, EVA – Mg(OH)₂ alev geciktirici (FR) bileşiklerinde görevdeş maddeler olarak kullanılmaktadırlar. Termal davranış sonrası alınan kalıntılardaki karbonun katı hal NMR 'ı, alev geciktirici sistemlerin yanarak kömürleştirilmesinin çalışılmasına izin vermektedir. Burada, polimer parçalarının, kalıntı tabakasında bulunduğunu göstermiştir.

Çinko boratın polimerin derecesinin azalmasını yavaşlattığı, fiziksel bir bariyer gibi hareket eden camdan koruyucu bir artık tabakası ve polietilen zinciri için bir cam kafes oluşturduğu önerilmektedir [38].

Sain ve arkadaşlarının magnezyum hidroksit içeren doğal elyaf – polipropilen (PP) bileşiklerinin alev geciktiriciliği ve mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmada, polipropilenin ve talaş / pirinç kabuğu ile doldurulmuş polipropilen bileşiklerinin yanıcılıkları ve bu bileşiklerde magnezyum hidroksitin alev geciktirici etkisi, yatay yanma hızı ve oksijen içerik testleriyle çalışılmıştır. Borik asit veya çinko borat gibi alev geciktiricilerin magnezyum hidroksit ile yaptıkları bileşiklerdeki etkileri de ayrıca incelenmiştir. Magnezyum hidroksitin; doğal elyaf ile doldurulmuş polipropilen bileşiklerinin yanıcılıklarını etkin bir şekilde (hemen hemen % 50 oranında) azalttığı görülmüştür. Magnezyum hidroksit, borik asit ve çinko borat ile birlikte kullanıldığında hiçbir görevdeş etki gözlemlenmemiştir. Alev geciktiricilerin eklenmesiyle bileşiklerin mekanik özelliklerinde çok küçük bir azalma görülmüştür.

Alev geciktiricilerin, talaş ve pirinç kabuğu ile doldurulmuş polipropilen bileşiklerinin mekanik özellikleri ve yanıcılıkları üzerine etkileri incelenmiştir. %25 oranındaki magnezyum hidroksit, doldurulmuş bileşiğin yanıcılığı, alev geciktirici ile doldurulmamış bileşiğe göre %50 oranında etkin bir şekilde azaltmıştır. %5 oranındaki magnezyum hidroksitin borik asit veya çinko borat ile kısmi yer değiştirmesi, magnezyum hidroksitin alev geciktirici özelliğinde bir görevdeş etki yerine azaltıcı bir etki göstermiştir. Alev geciktirici ile doldurulmuş bileşikler, içeriğinde alev geciktirici olmayan bileşiklerle karşılaştırıldığında, mekanik özelliklerinde çok az bir azalma gözlemlenmiştir, ancak aynı zamanda işlenmemiş polipropilenle karşılaştırıldığında daha iyi özelliklere sahip olduğu görülmüştür [39].

Wallström ve arkadaşlarının polimer malzemelerin mikrobiyolojik gelişme testleri yani yeni metotların değerlendirilmesi adı altında yapmış oldukları çalışmada silikon kauçuktan yapılan, yüksek voltaj yalıtıcı geliştirilen biyofilm, silikon malzemesinin görünüş ve özelliklerinde değişikliklere

neden olurlar. Burada dış çevreye benzetim yapılan mikro çevre odalarının tasarım ve yapısını göstermektedir. Bu mikro çevre odaları, silikon – kauçuk malzemeler üzerindeki karma biyofilmlerin gelişimindeki uzun dönem çalışmalarda da kullanılmaktadır. Bir biyofilmin gelişiminde, çok yaygın kullanılan iki alev geciktirici olan ATH ve çinko boratın etkilerinin değerlendirilmesi için; mikro çevre odalarından gelen sonuçlar standart test prosedürleri ile karşılaştırılmıştır. Sırası ile Tanzanya, Sri Lanka ve İsveç'ten alınan alg, bakteri ve mantar örnekleri silikon – kauçuk yalıtıcı ile izole edilerek yapılan testlerde kullanılmışlardır. Sonuçlar göstermektedir ki; çinko boratın test edilen tüm mikroorganizmalara karşı koruyucu etkisi vardır.

Bir polimerik malzemenin ve katkı maddelerinin mikrobiyolojik gelişmeye karşı duyarlılıklarının ölçülmesi için tasarlanan bir dizi test, beş farklı silikon – kauçuğun dirençlerinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki; alev geciktirici çinko borat mikrobiyolojik gelişmeyi engelleyebildiği tespit edilmiştir [40].

Mosner ve arkadaşlarının $\text{SrO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ pigmentlerinin antikorozyf özellikleri için yapmış oldukları çalışmada, çinko – stronsiyum borfosfat antikorozyf pigmentinin yedi farklı bileşiği hazırlanmıştır ve bu bileşikler X-ray kırınım analizi, çözünürlük ölçümleri, partikül boyut dağılımı ve sulu ekstraktlarının pH 'ı ölçülerek karakterize edilmişlerdir. Bu pigmentler bir alkid reçine bileşiği içinde dağıtılmışlar ve boyalarda kullanılmışlardır. Daha sonra bu boyalara, çelik levhalar üzerinde, antikorozyf – yavaşlatıcı özelliklerini ölçmek amacıyla standart antikorozyf testler uygulanmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki; $14,6\text{SrO} - 43,7\text{ZnO} - 8,3 \text{B}_2\text{O}_3 - 33,3 \text{P}_2\text{O}_5$ ve $37,5\text{SrO} - 37,5\text{ZnO} - 25 \text{B}_2\text{O}_3$ bileşiklerinin antikorozyf özellikleri, çinko orthophosphate ve kalsiyum metaborat içeren standart pigmentlerin antikorozyf özelliklerinden daha üstün olduğunu tespit etmişlerdir [41].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Katı Faz Reaksiyonu ile Çinko Borat Eldesi

Bu çalışmada ana malzeme olarak stokiometrik oranda Zn ve B_2O_3 (susuz) kullanılmıştır. Çinko metali toz halde kullanılmıştır. Toz çinko MERCK firmasından alınmıştır ve kimyasal analizi Çizelge 3.1 'de verilmiştir. Deneyde kullanılan B_2O_3 , Eti Madenleri Genel Müdürlüğünden temin edilmiştir. Stokiometrik oranları değiştirilerek hazırlanan 3 ayrı numune REEVES marka bilyalı değirmen (attritör) cihazında her bir stokiometrik oran için ayrı ayrı tepkimeye sokulmuştur. Söz konusu attritör cihazı Resim 3.1 'de görülmektedir.

Attritör, gerektiğinde inert atmosferde çalışabilen, ceketli soğutucuya sahip, katı ve sıvı öğütme yapabilen ve mikro boyutlara kadar öğütücü olarak kullanılan bir cihazdır. Farklı malzemelerden yapılmış olan attritör kaplarından, öğütme sırasında çelik bilyalar ve çelik kap kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Çinko tozunun kimyasal analizi (%)

As	Cd	Cu	Fe	Pb	Sn	HCl içinde çözünmeyen
≤0,0001	≤0,05	≤0,005	≤0,005	≤0,005	≤0,001	≤0,1

Katı faz reaksiyonu ile hazırlanan numunelerin SETARAM marka cihazda TGA ve DSC analizleri yapılmış ve sinterleme sıcaklığı belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda malzemede belli bir kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir. Kullanılan cihaz Resim 3.2 'de görülmektedir.

Hazırlanan malzemeler mullit potada PROTERM marka fırında sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme sonrası elde edilen pellet numuneler SPEKS tipi öğütücüde çekilerek ortalama tane boyutu küçültülmüştür. Ortalama tane küçültme işleminin yapıldığı speks tipi öğütücü Resim 3.3 'de gösterilmiştir.



Resim 3.1. Bilyalı değirmen (Attritör)

Bu işlemten sonra hazırlanan orijinal ve sinterlenen numuneler Rigaku D/Max – 2200 ULTIMAN+/PC marka XRD cihazında Eti Madenleri Genel Müdürlüğünde analiz edilmiştir. Pigment amaçlı olarak sentezlenen bileşiğin XRD analizi sonuçlarına göre çıkması beklenen çinko tetraborat (ZnB_4O_7) ve çinko hekzaborat ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{B}_6\text{O}_{12})$) XRD bilgi atlasından alınan bilgilere göre tetraboratlar 13, 16, 16.5, 21.5, 22, 24, 25, 25.5, 26, 28, 30.5, 31, 33, 33.5, 35.5, 36, 38.5, 40, 40.5, 42, 42.5, 44.5, 45, 46, 46.5, 48, 49, 50, 51, 52, 52.5, 53, 53.5, 54, 55, 56, 58, 59.5, 60, 61.5, 62.5, 63, 64, 64.5, 66, 66.5, 67, 68, 69, 70 ve 75×10^3 iki – teta değerlerinde ve hekzaboratlar ise 16.5, 23.5, 29, 38, 45.5, 48.5, 52, 54.5, 60.5, 63.5, 68.5, 71, 74, 76.5, 79 ve 84×10^3 iki – teta değerlerinde pikleri kalitatif olarak çıkmaktadır. Bu veriler ışığı altında numune karakterizasyonu için diğer aşamalara geçilmiştir.

Ortalama tane boyutu ölçümü için partikül analiz cihazında boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda ortalama tane boyutu tespit edilmiştir. Elde edilen pigment yüksek sıcaklık boya üretiminde kullanılabilir hale gelmiştir. Bu amaçla alkid esaslı boya reçetesine ve silikon esaslı bağlayıcıya pigment girdisi yapılmış ve boya karıştırıcısında üniform hale getirilmiştir.



Resim 3.2. TGA – DSC cihazı



Resim 3.3. Speks tipi öğütücü

Çinko levha üzerine hazırlanan boya aplikatör yardımı ile film tabakası şeklinde çekilmiştir. Sentetik esaslı reçete ile hazırlanan boyanın glossmeterde parlaklığı ölçülmüştür. Bu işlemlerden sonra boya numunelerinin SEM görüntüleri alınmış ve EDS analizleri çıkarılmıştır.

3.2. Yaş Metot ile Çinko Borat Eldesi

Borik Asit:

Formül yapısı	: H_3BO_3
Bileşimi	: % 56,30 B_2O_3 - % 43,70 H_2O
Molekül ağırlığı	: 61,84 g/mol
Özgül ağırlığı	: 1,435 g/cm ³
Ergime noktası	: 170,9 °C

Borik asit; kokusuz, beyaz kristal taneli ve toz halde temin edilmiştir.

Çinko Oksit:

Formül yapısı	: ZnO
Bileşimi	: % 80,30 Zn - % 19,6
Molekül ağırlığı	: 81,37 g/mol
Özgül ağırlığı	: 5,59 g/cm ³
Çözünürlük (Su)	: -

Aşı Kristali:

Formül yapısı	: 1,99 $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$
Bileşimi	: % 48,05 B_2O_3 - %37,45 ZnO - %14,50 H_2O

Molekül ağırlığı : 433,8 g/mol

Özgül ağırlığı : 2,77 g/cm³

Ortalama tane boyutu :10,41 µm

Aşı kristali Eti Madenleri Genel Müdürlüğünden temin edilmiştir. Yaş metot'ta literatürdeki üretim bilgileri de dikkate alınarak, laboratuvar ortamında $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip çinko borat üretimi yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda, çinko oksit ile borik asit, su ortamında aşı kristali varlığında farklı koşullarda reaksiyona sokulmuş ve elde edilen ürünlerin aşı kristali ile karşılaştırmaları yapılmıştır. Değişken olarak borik asit derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi parametreler seçilmiş ve bu parametrelerin reaksiyon süresi ve ürün özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Oluşturulan düzenek Resim 3.4 'de gösterilmiştir. Bu düzenekte belirli miktardaki sıcak su içerisinde borik asit çözülmüş daha sonra çözeltiye ilave borik asit, ilave su, çinko oksit ve aşı kristali eklenmiştir. Elde edilen karışım, reaksiyon süresi boyunca kriyostat vasıtasıyla sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi sonucunda karışım filtre edilerek katı ve borik asit içeren çözelti ayrılmıştır. Ayrılan katı sıcak su ve metanol ile yıkanarak, katı içerisinde kalması muhtemel borik asit kristalleri uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı ürün etüvde kurutulmuştur. Ürünün XRD ölçümü ve sonuçların aşı kristali uyumluluğu karakterize edilmiştir.

Yaş metot ile hazırlanan numunenin SETARAM marka cihazda TGA ve DSC analizleri çıkarılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda malzemede belli bir kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir.



Resim 3.4. Sulu çinko borat düzeneği

Katı faz reaksiyonunda olduğu gibi elde edilen pigmentten, aynı koşullarda yüksek sıcaklık boyası yapılmıştır. Çinko levha üzerine boya aplikatör yardımı ile film tabakası şeklinde çekilip glossmeterde parlaklığı ölçülmüştür. Bu işlemlerden sonra sulu boya numunelerinin SEM görüntüleri alınmış ve EDS analizleri çıkarılmıştır.

3.3 Çinko Borat Pigmentli Boyanın Hazırlanması

Bu aşamada katı faz ve yaş metot ile elde edilen çinko borat pigmentleri yüksek sıcaklık boya üretiminde kullanılabilir hale gelmiştir. Katı faz reaksiyonu ile elde edilen çinko borat pigmenti ile hazırlanan boyada iki tür bağlayıcı kullanılmıştır. Bunlardan ilki alkid esaslı boya reçetesi ve ikincisi de Boyut Limited Şirketi tarafından temin edilen silikon esaslı bağlayıcıdır. Yaş metot ile elde edilen çinko borat pigmenti ile hazırlanan boyada ise yalnızca alkid esaslı bağlayıcı kullanılmıştır. Bu bağlayıcılara düşük miktarda pigment girdisi yapılmıştır. Son aşamada Resim 3.5 'de verilen boya karıştırıcısı olarak kullanılan bıçaklı SHEEN marka mixer/mill cihazında boya üniform hale getirilerek boya performans testlerine geçilmiştir.



Resim 3.5. Mixer cihazı

3.4. Boya Performans Testleri

Alkid esaslı bağlayıcı ve silikon esaslı bağlayıcılarla elde edilen boya numunelerine uygulanan performans testleri aşağıda verimiştir.

Alkid Esaslı Bağlayıcı:

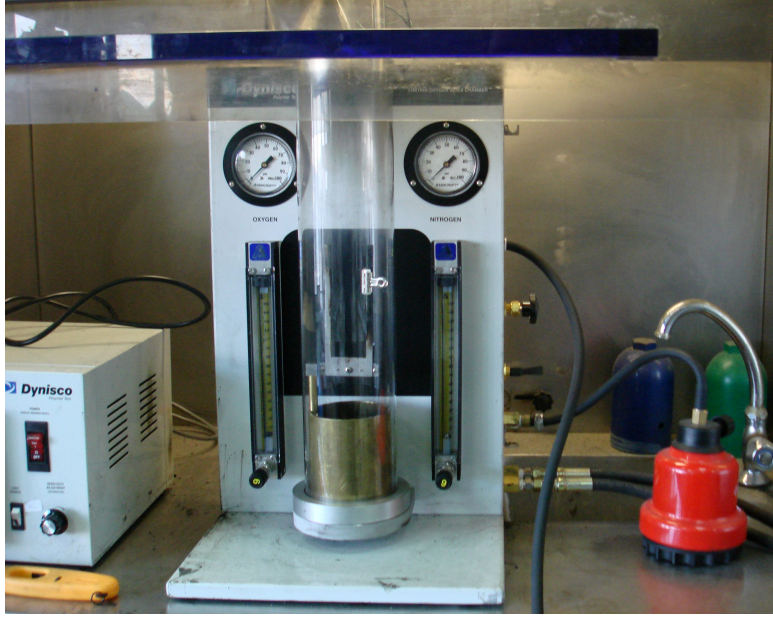
- Parlaklık ölçümleri,
- SEM ve EDS analizleri,

Silikon Esaslı Bağlayıcı:

- Isıya duyarlılık,
- Aleve duyarlılık,

Alkid esaslı bağlayıcı ile hazırlanan boyada parlaklık ölçümleri daha öncede belirtildiği gibi glossmeter ile belirlenmiştir. SEM ve EDS analizleri JEOL JSM – 6360LV Scanning Elektron Microscope cihazında alınmıştır. Silikon esaslı bağlayıcı ile hazırlanan boyada ise ısıya duyarlılık testleri PROTERM marka fırında gerçekleştirilmiş olup son olarak aleve duyarlılık, yanmazlık

testleri ve LOI değerleri ise Resim 3.6 'da verilen Dynisco marka cihazda llmstr.



Resim.3.6. LOI test cihazı

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Stokiyometrik Oranların Çinko Borat Oluşumuna Etkisi

Çizelge 4.1 'deki stokiyometrik oranlar gereğince Zn ile B_2O_3 verilen reaksiyon denklemine göre atmosferik ortamda attritör cihazında 600 rpm 'de 6 saat tepkimeye sokulmuştur. Bilindiği gibi Fe metalinden daha düşük yoğunluğa sahip olanlar hafif metaller içerisinde yer almaktadır. Zn metalinin ergime noktasının $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ olması bazı katı faz reaksiyonları sinterleme sıcaklığında çok uygun olduğunu gösterir, çinko bu sebeple boratlar içerisinde uygun bir katyondur. Borun ergime noktası $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dur. Aynı zamanda sertliği de oldukça yüksektir. Burada dikkat edilirse iki elementin ergime sıcaklıkları farkının fazla olması tam bir kompozit malzeme uyuşumunda güzel bir ikili oluşturmaktadır. Yani zayıf bir matris ve kuvvetli bir takviye malzemesi gereklidir bu yüzden çinko borat çok uygun bir bileşimdir.

Çizelge 4.1. Çinko borat oluşumunda stokiyometrik oranlar

	1.Numune	2.Numune	3.Numune
Zn	1 mol	0,8 mol	1,2 mol
B_2O_3	1 mol	1 mol	1 mol

Çeşitli stokiyometrik oranlar kullanılarak çinko boratlar üretilmiştir. Burada amaç hem ekonomiklik hem de performans açısından en uygun metot ve buna bağlı stokiyometrik oran tespit edilmeye çalışılmıştır. Bire – bir mol katsayılarla gerçekleştirilen reaksiyonda oldukça etkili sonuçlar alınmıştır.

Katı faz reaksiyonu ile attritör cihazında hazırlanan numunelerin çinko boratlı alev geciktirici boyalarda pigment olarak kullanılabilirliğini araştırmak için öncelikle elde edilen numunelerin TGA – DSC analizleri ile sinterleme sıcaklığı belirlenmiştir. Bu amaçla SETARAM marka cihazda TGA ve DSC analizleri elde edilmiştir. Elde edilen TGA – DSC sonuçları Şekil 4.1 ve Şekil

4.2 'de verilmiştir. Yapılan inceleme sonucunda kararlılığın korunduğu ve yüksek sıcaklıklarda pigment olarak kullanılabileceği görülmüştür. Çizelge 4.1 'deki 1. numunedeki 1 – 1 mol stokiyometrik oran kullanılarak elde edilen çinko borat numunesinin Şekil 4.1 'de verilen DSC grafiği incelendiğinde endotermik olarak kristal suyu 400 °C 'da bıraktığı düşünülmekte, bunun dışında oldukça kararlı bir yapısı olduğu tespit edilmiştir. Yine aynı grafik incelendiğinde 700 °C 'de ekzotermik bir reaksiyon meydana geldiği tespit edilmiştir ve buradan hareketle sinterleme sıcaklığı, 700 °C olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyon neticesinde Şekil 4.2 'deki TGA grafiğinde yapılan ölçümlerde yaklaşık % 2,6 'lık bir kütle kaybı meydana geldiği tespit edilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'de verilen DSC – TGA grafiklerinden de görüldüğü gibi 900 °C 'a kadar çinko borat pigmentinde önemli bir ayrışma meydana gelmediği görülmemektedir. Yeni malzeme mullit potada 700 °C 'de 3 saat PROTERM marka fırında sinterlenerek katı faz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme sonrası elde edilen pellet Resim 4.1 'de gösterilmektedir. Elde edilen pellet resim incelendiğinde katı faz reaksiyonu ile elde ettiğimiz çinko boratın külçe halindeki bir sonucudur. Külçe şeklindeki pellet toz haline getirilmiştir. Bu amaçla pellet, speks tipi öğütücüde 3 saat öğütülerek ortalama tane boyutu küçültülmüştür. Partikül analiz cihazında boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda ortalama tane boyutu 25,72 µm olarak tespit edilmiştir. Boyalarda partikül boyutu oldukça önemlidir eğer yeterli boyuta ulaşmaz ise iyi bir örtme gücü elde etmek mümkün değildir.

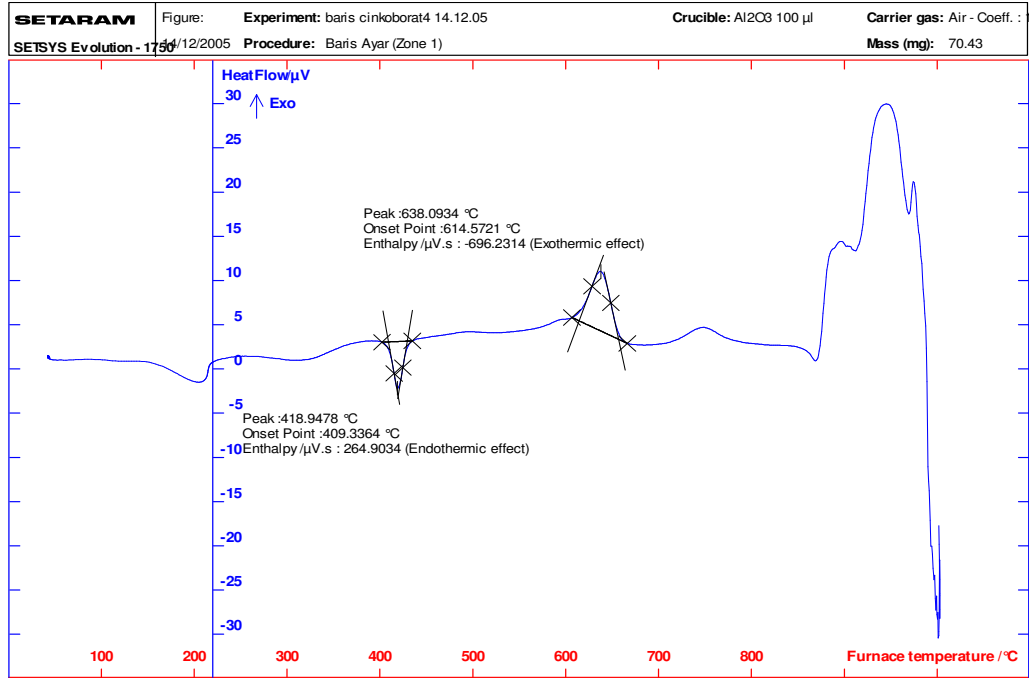
Sonraki aşamada XRD analizleri çıkarılmıştır. Bu amaçla Çizelge 4.1 'deki stokiyometrik oranlar ile hazırlanan orijinal ve 700 °C 'de 3 saat sinterlenen numunelerin XRD grafikleri incelenmiştir. Bu grafikler orijinal numuneler için sırasıyla Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5 'de ve 700 °C 'de 3 saat sinterlenmiş numuneler için Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8 'de verilmiştir.

Grafikler incelendiğinde, Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5 'de gösterilen ve Çizelge 4.1 'de verilen stokiyometrik oranlar gereğince hazırlanan orijinal numuneler için XRD sonuçlarına göre pigmentimizin sadece çinko ihtiva ettiği tespit

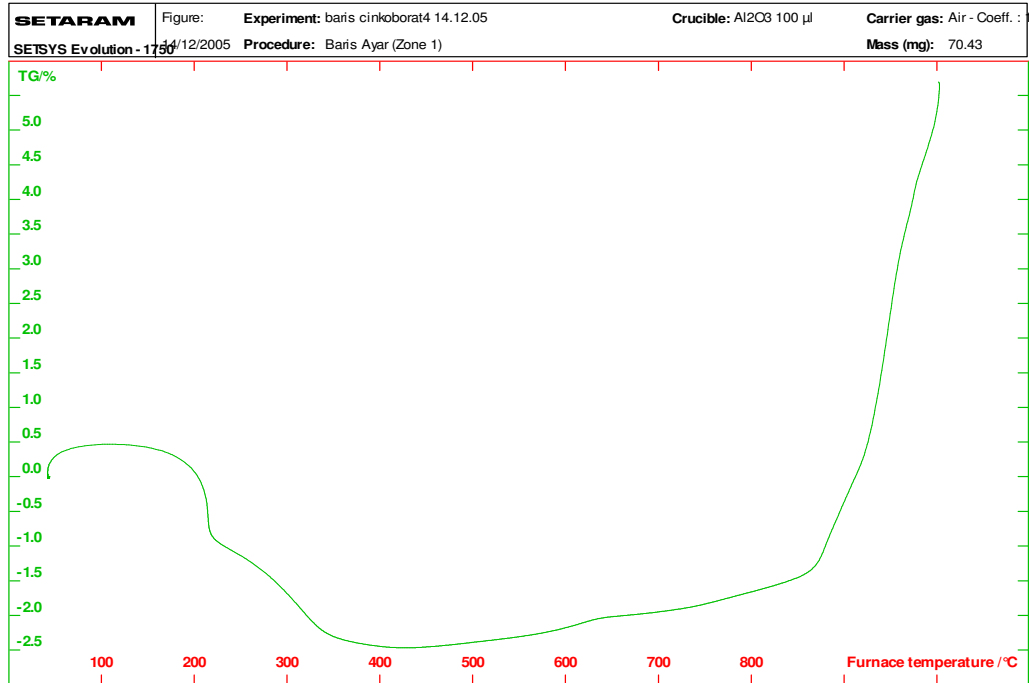
edilmiştir. Aynı durum Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8 'de verilen 700 °C 'de 3 saat sinterlenmiş numuneler içinde karakterize edilmiştir. Şekil 4.6 'da verilen ve 1 – 1 mol (Zn - B₂O₃) oran kullanılarak hazırlanan 1. numune XRD sonuçlarına göre iki tür çinko borat bileşiği olduğu belirlenmiştir. Birincisi çinko hekzaborat ve diğeri de çinko tetraborat şeklindedir. Şekil 4.7 'de verilen ve 0,8 – 1 mol (Zn - B₂O₃) oran kullanılarak hazırlanan 2. numunedeki XRD sonuçlarında ise sadece çinko tetraborat meydana geldiği tespit edilmiştir. Şekil 4.8 'de verilen ve 1,2 – 1 mol (Zn - B₂O₃) oran kullanılarak hazırlanan 3. numunedeki XRD sonuçlarına göre çinko hekzaborat ve çinko tetraborat her ikisi de meydana gelmiştir. Ancak burada piklerin dar alanda sıkışması nedeni ile verimimiz düşük çıkmıştır. Stokiyometrik olarak bire – bir mol oran kullanılarak elde edilen çinko borat numunenin Şekil 4.6 verilen XRD analiz grafiği gereğince çinko borat numunesinin daha geniş alanda ve daha verimli pik verdiği görülmektedir. Bu nedenle alev geciktirici boyada pigment olarak bu çinko borat numunesi kullanılmıştır. Hazırlanan numuneler için, iki – teta değerlerindeki çinko tetraborat ve çinko hekzaborat pikleri Bölüm 3.1 'de tanımlanmıştır.



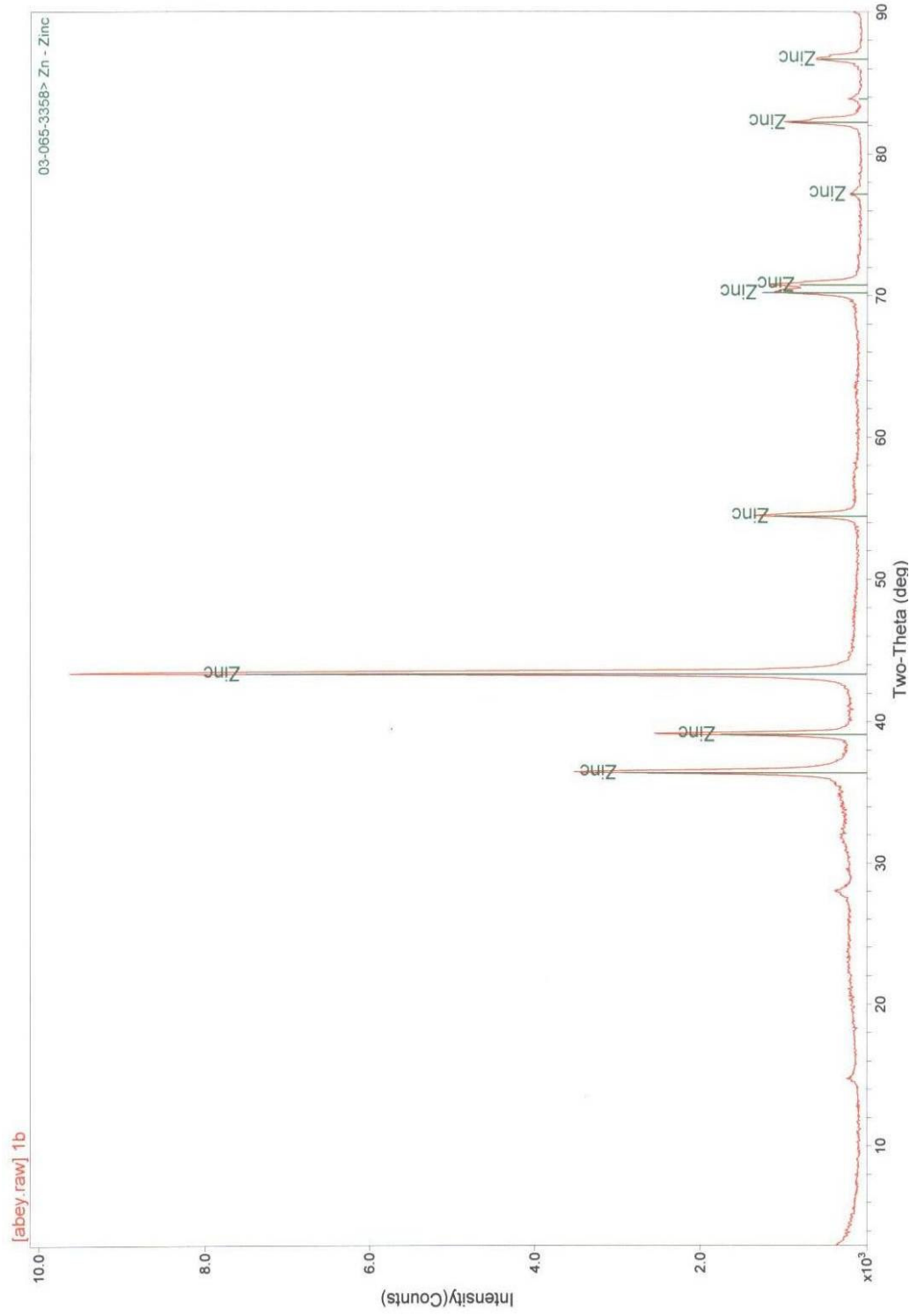
Resim 4.1. Sinterleme sonrası elde edilen pellet



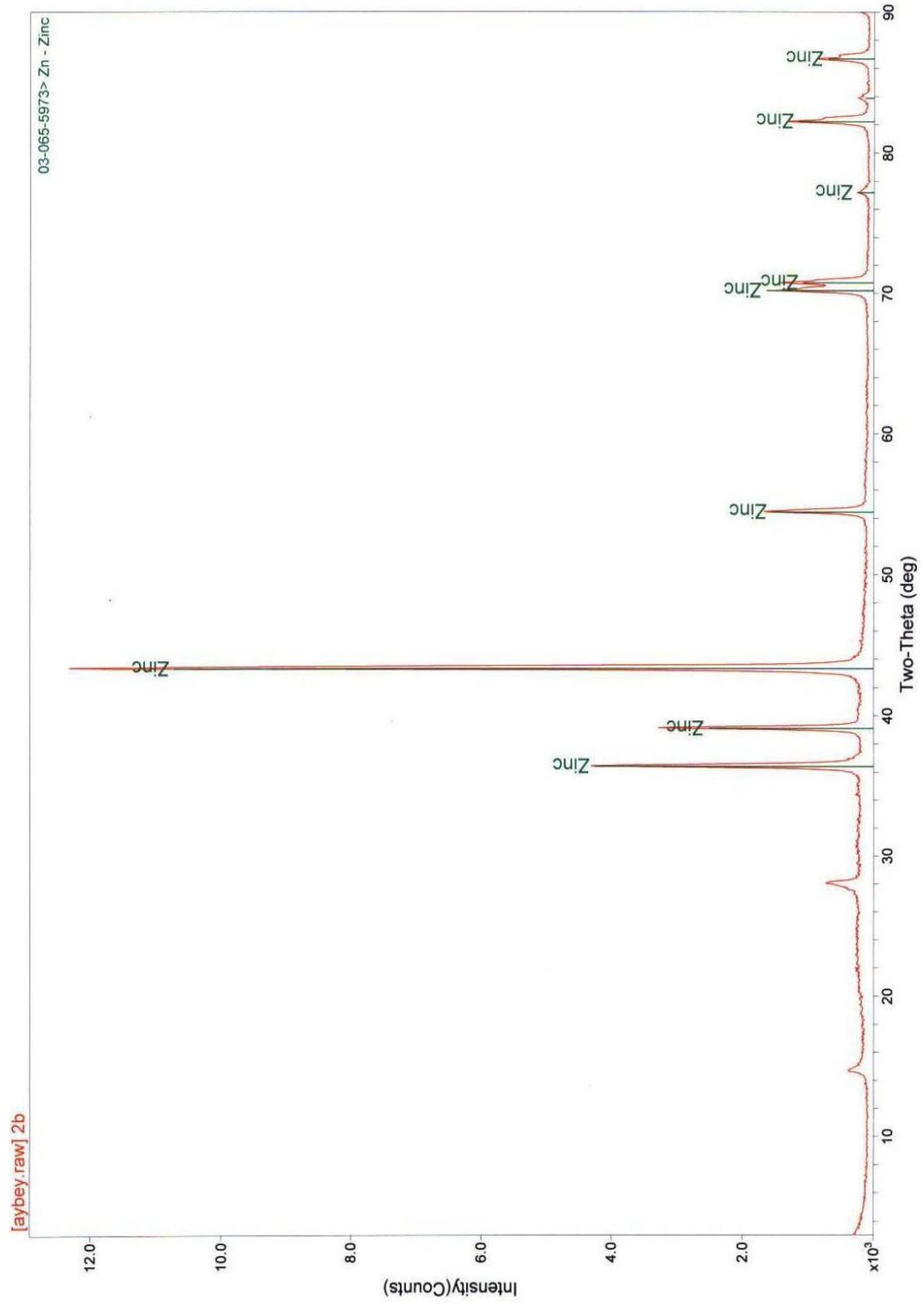
Şekil 4.1.Çinko borat numunesinin DSC grafiği



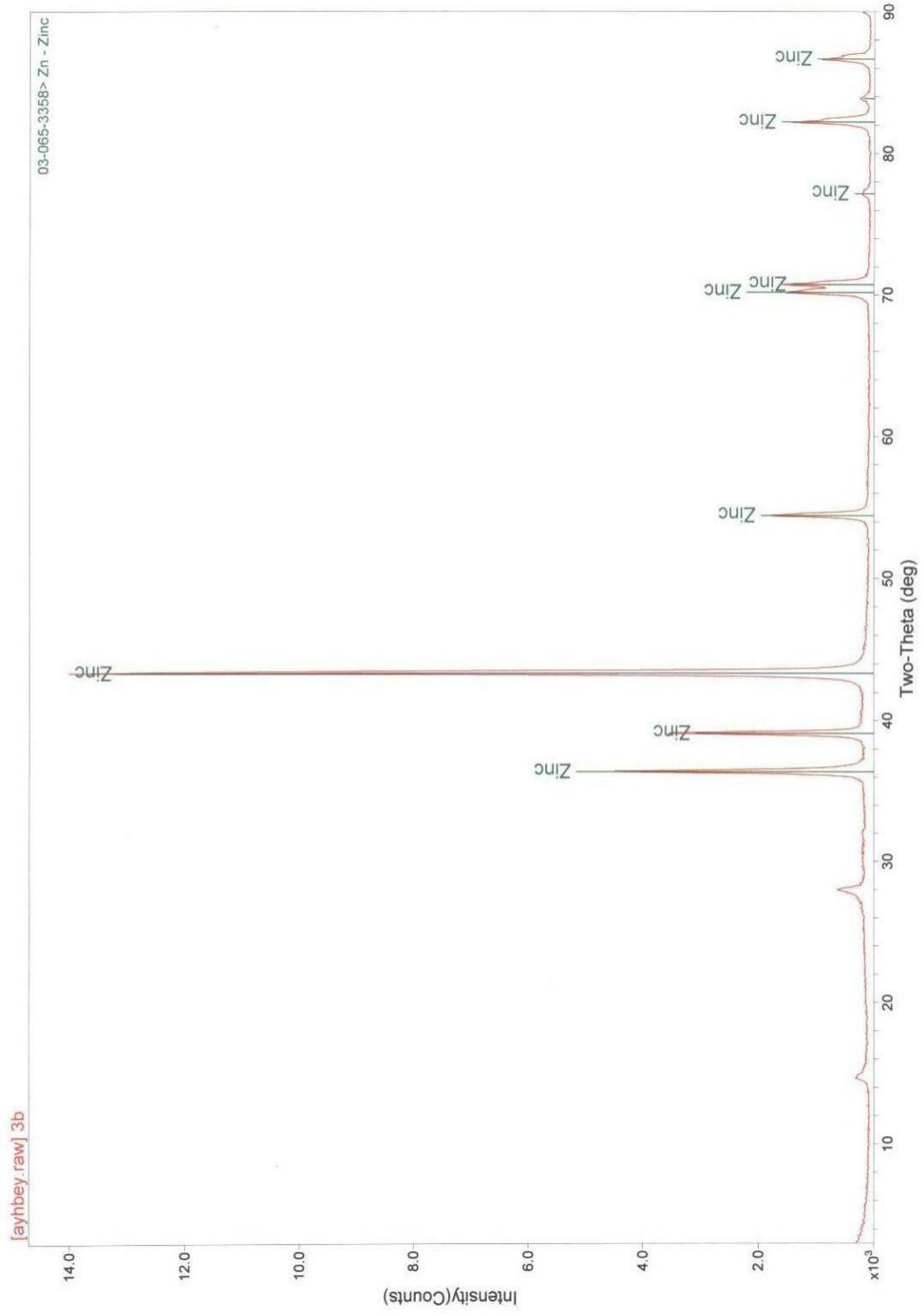
Şekil 4.2. Çinko borat numuneninin TGA grafiği



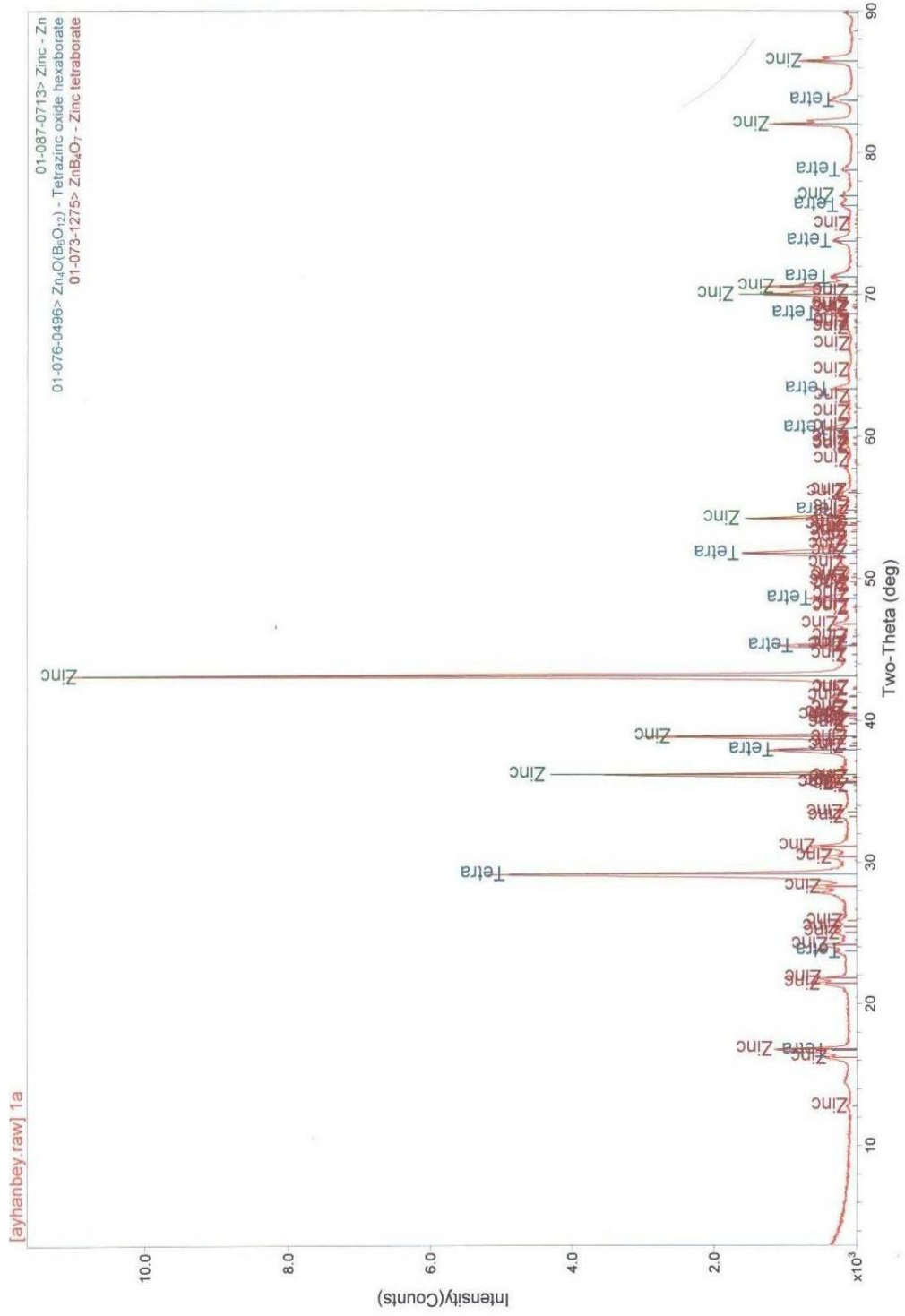
Şekil 4.3. Orijinal 1. Numune XRD analizi (1 – 1 mol)



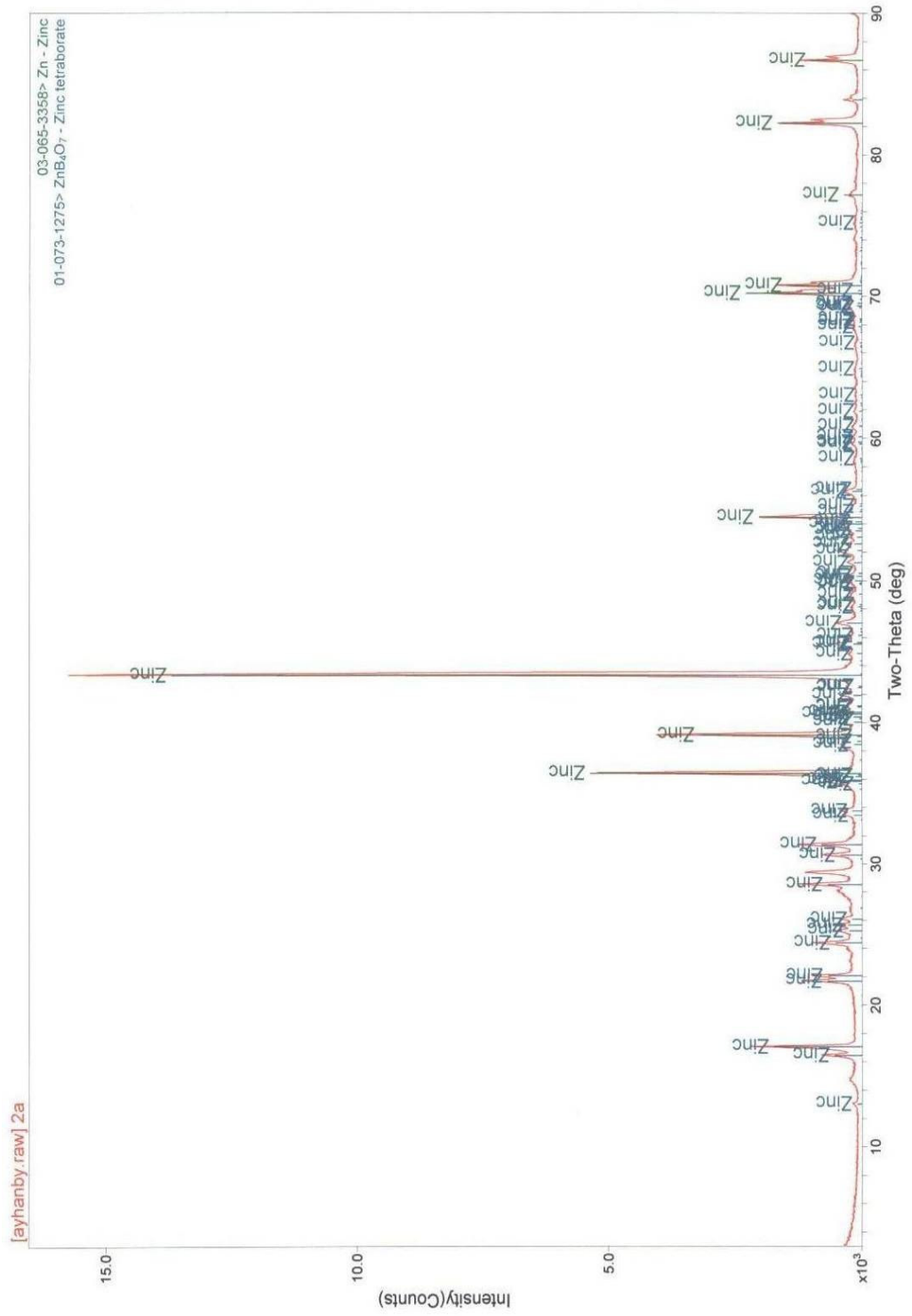
Şekil 4.4. Orijinal 2. Numune XRD analizi (0,8 – 1 mol)



Şekil 4.5. Orijinal 3. Numune XRD analizi (1,2 – 1 mol)



Şekil 4.6. 700 °C 'de 3 saat sinterlenmiş 1. Numune XRD analizi (1-1 mol)



Şekil 4.7. 700 °C 'de 3 saat sinterlenmiş 2. Numune XRD analizi (0,8-1 mol)

XRD sonuçlarına göre performans ve ekonomiklik açısından en uygun pigment tespit edilmiş olup, son aşamada elde edilen pigment yüksek sıcaklık boya üretiminde kullanılmıştır. Bu amaçla sentetik boya esaslı reçeteye ve silikon esaslı bağlayıcıya % 2 'lik pigment girdisi yapılmıştır. % 2 'lik pigment girdisi oldukça düşük bir değerdir, yapılan literatür araştırmasına göre normalde piyasada % 10 ila % 20 'ye kadar çıkan girdiler bulunduğu belirlenmiştir. % 2 'lik pigment girdisi ile iyi bir örtme gücünün elde edilmesi, boya olarak mükemmelliğinin bir göstergesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Laboratuarda gerekli olan şartların ön gördüğü şekilde iki tür bağlayıcı ile boya üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunlar; alkid esaslı bağlayıcı ve silikon esaslı bağlayıcılardır.

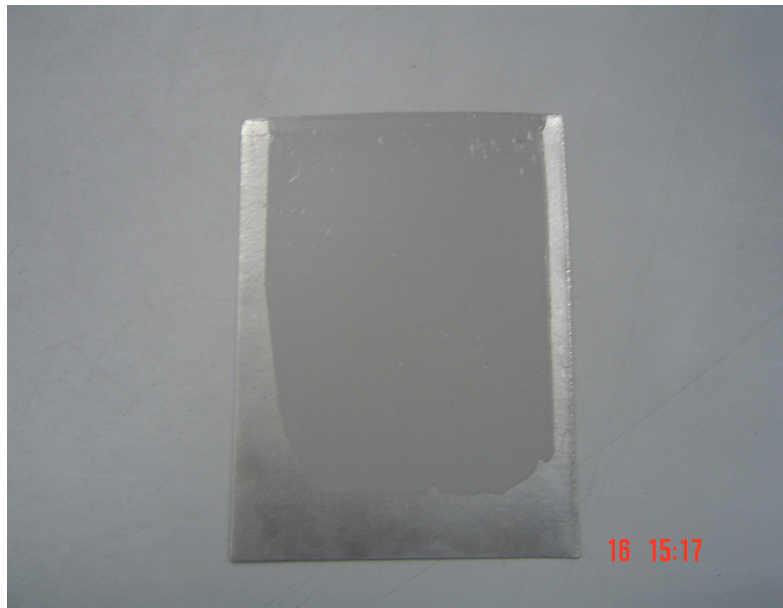
% 2 'lik pigment girdisi ile alkid esaslı reçine, boya karıştırıcısında üniform hale getirilmiştir. Çinko levha üzerine boya aplikatörü yardımı ile film tabakası şeklinde çekilip glossmetrede parlaklığı ölçülmüştür. Glossmetre ölçüm sonuçları Çizelge 4.2 'de verilmiştir. Resim 4.2 'de alkid esaslı bağlayıcı ile hazırlanan ve çinko levha üzerine boya aplikatörü ile çekilmiş çinko borat pigmentli boya sunulmuştur. Yağlı boyalarda kullanılan alkid reçinesi yanıcı özelliği oldukça fazla olan bir maddedir. Ancak çok kolay yanan yağlı boyayı 120 °C 'ye kadar dayanıklı hale getirmiş olduk. Bir malzemede eğer parlaklık öncelikli olarak aranan bir özellikse ve 100 °C 'ye kadar bu malzemeyi kullanacaksanız alkid esaslı bağlayıcı kullanılması öngörülür ancak alkid esaslı bağlayıcılar yüksek sıcaklık için öngörülmez çünkü alkid esaslı reçineler yanıcıdır. Burada boya içerisine katılan pigment yanmıyor fakat bağlayıcı oldukça yanıcı olduğundan bu boyayı 110 ila 120 °C 'ye kadar rahatlıkla kullanabiliriz. Alkid reçinelerinin özelliği çok parlak bir yağlı boya elde edilmesidir. Parlak bir boya elde etmek istenirse alkid reçineyle uyumluluk sağlandığı görülmüştür. Bağlayıcı ile pigmentin çok iyi bir ikili oluşturması gerekir, uyumlu değilse birbiri içerisinde dağılmazsa yoğunluk farkı çok büyük olduğundan boya olarak elde etmemiz mümkün olmayabilir. Piyasadaki boyaların çoğu uyumlu bir ikili oluşturulmadığından dolayı kullanma talimatları ile verilmektedir. Ancak

Üretilen inko boratlı boyada uyumluluk vardır ve 120 °C 'ye kadar çok iyi bir gecikme sağlanmıştır. Normalde yağlı boyalar 60 °C 'de yanar.

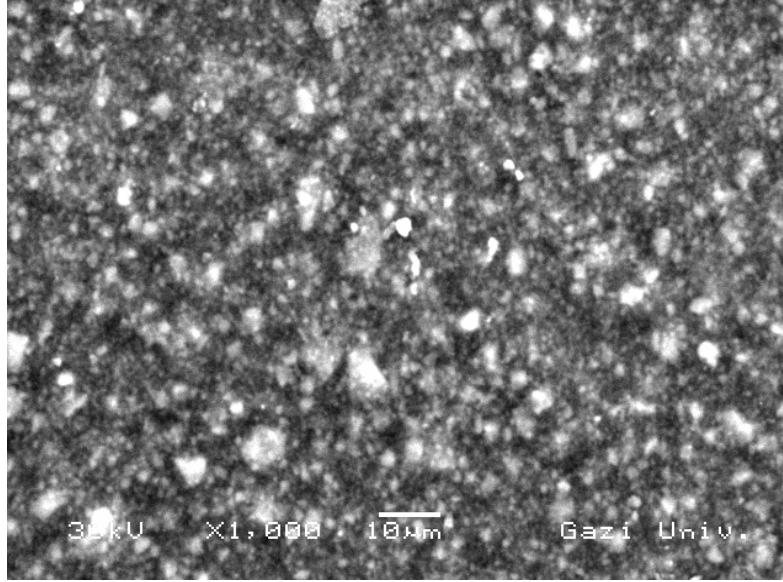
Çizelge 4.2. Çinko boratlı boya parlaklık ölçümleri (gloss)

1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune	6. Numune	7. Numune
36,13	34,73	35,43	35,16	36,36	34,82	36,73

Bu analizlerden sonra alkid reçinesi ile hazırlanan çinko boratlı boya numunesinin değişik sıcaklıklara ısıtılıp o sıcaklıklarda belli bir süre bekletilmiş, SEM görüntüleri alınmış sırasıyla EDS analizleri çıkarılmıştır. Resim 4.3 'de çinko boratlı boya numunenin X 1000 büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntü incelendiğinde üniform bir dağılım olduğu açıkça görülmektedir. Yani belli merkezlerde topaklanma ve heterojenlik yoktur bunun yanında SEM görüntüsünde herhangi bir boşluğa rastlanmamıştır.

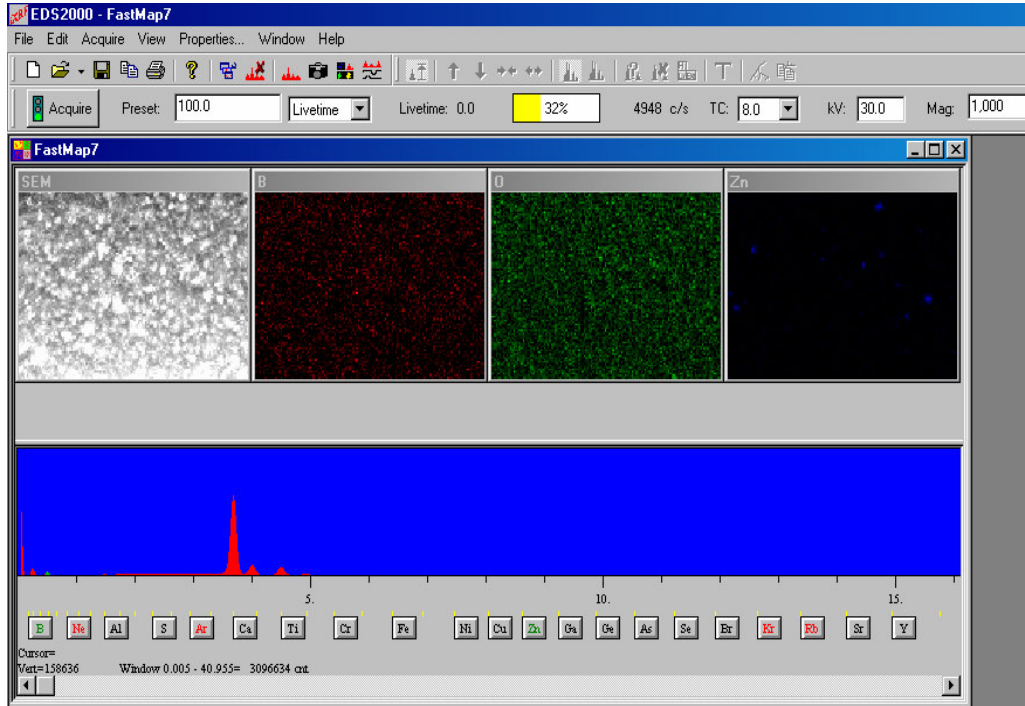


Resim 4.2. Çinko borat pigmentli boya ile kaplanmış levha

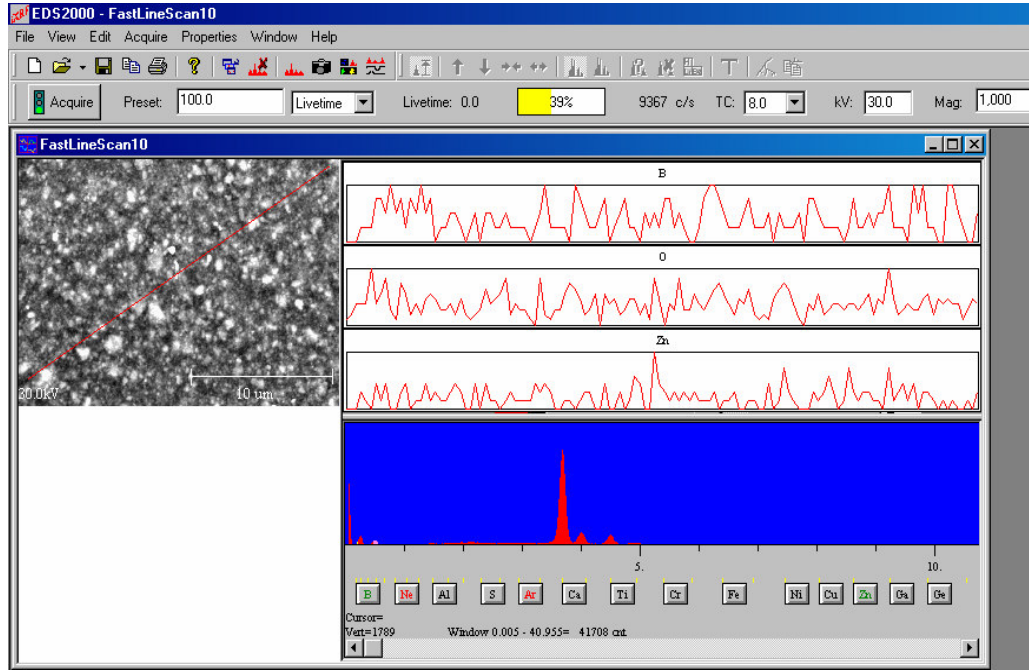


Resim 4.3. Çinko borat pigmentli boya SEM görüntüsü

Yapılan EDS analizlerinde çinko borat pigmentli boya numunelerinin sırasıyla elementel haritası ve pikleri verilmiştir.



Şekil 4.9. Çinko borat pigmentli boya numunesinin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi

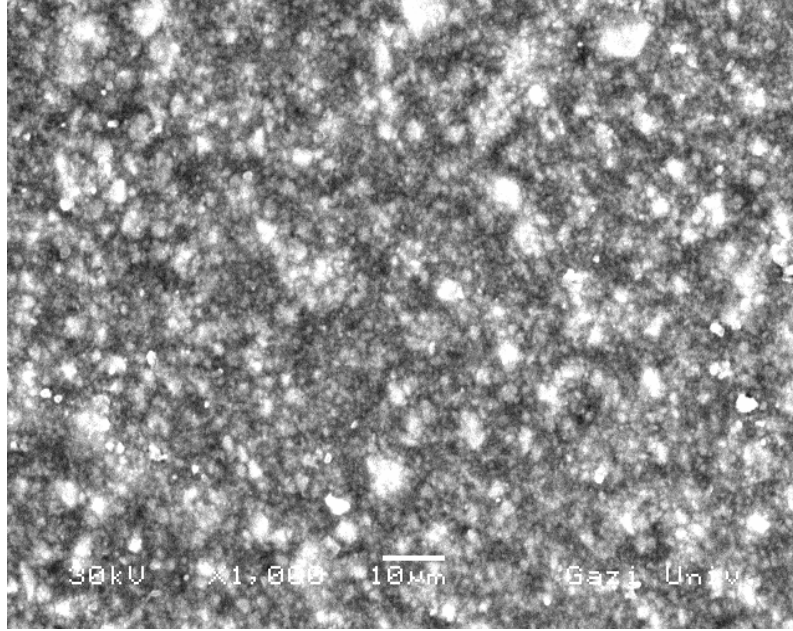


Şekil 4.10. Çinko borat pigmentli boya numunesinin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

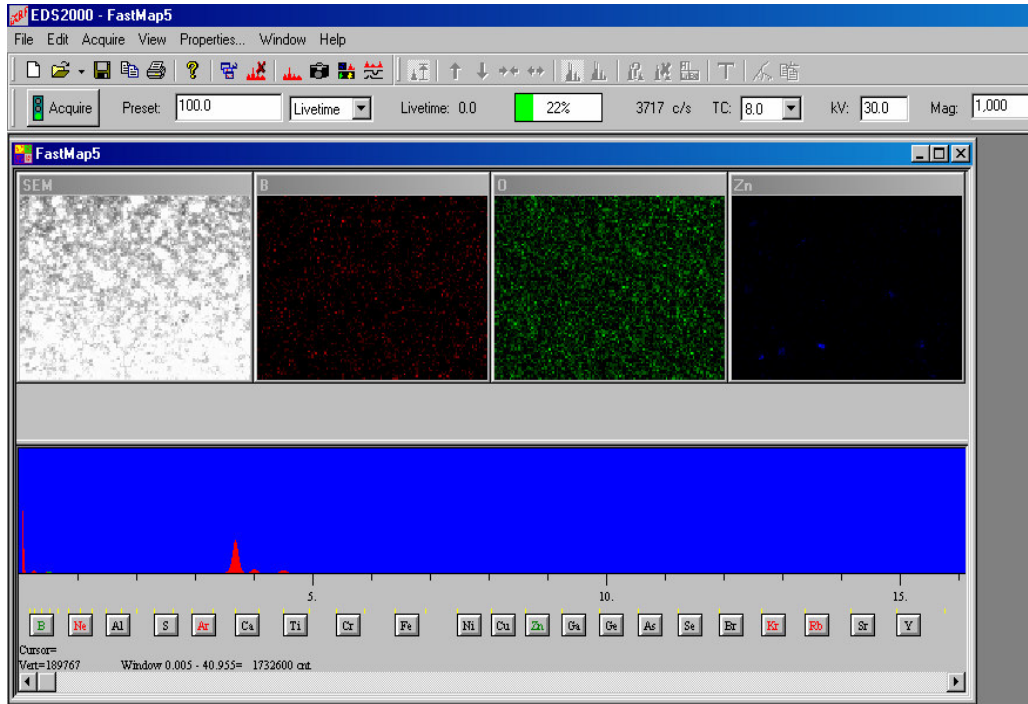
Şekil 4.9 'daki çinko borat pigmentli boya numunesinin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi incelendiğinde, bor bileşiklerinin çok iyi bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Boroksit 'den kaynaklanan borat' da ki oksijenin dağılımı ve son olarak ta çinkonun üniform bir şekilde dağıldığı gözlenmektedir. Özellikle borun çok iyi dağılmış olması malzemedeki kısmi yanmalarını önleyeceği ve tamamen yangında yanma geciktiricisi olarak kullanabileceğimizin bir göstergesidir.

Çinko borat pigmentli boya, aplikatör yardımı ile film tabakası şeklinde kaplanan çinko levhalar 200 °C, 250 °C, 275 °C, 300 °C ve 400 °C 'de fırında 2 'şer saat bekletildikten sonra SEM görüntüleri alınmış ve EDS analizleri çıkarılmıştır.

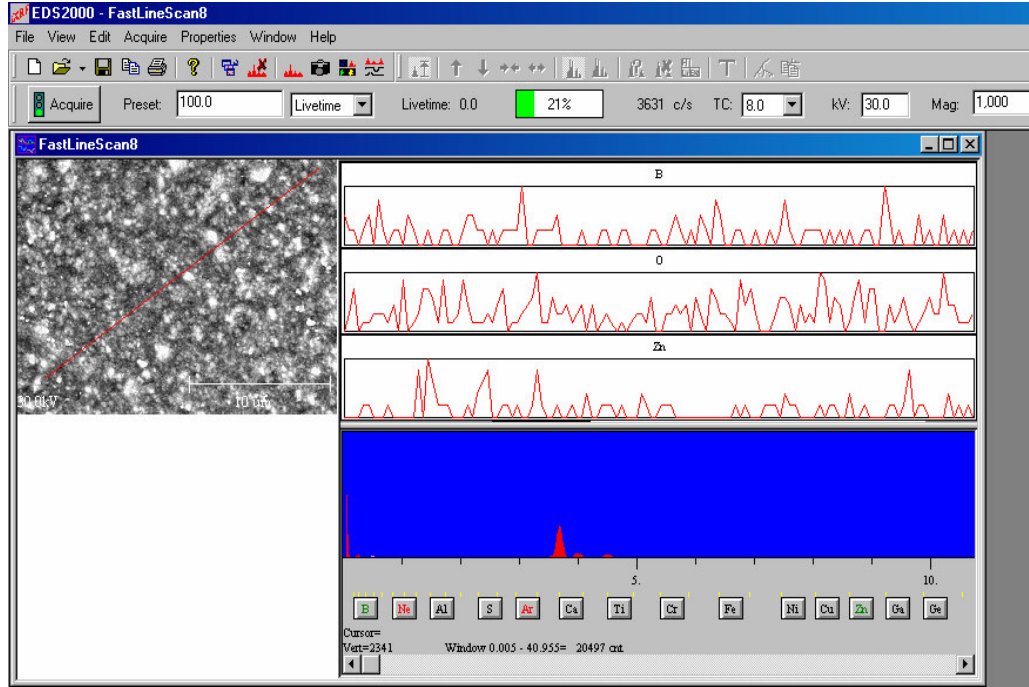
200 °C 'de 2 saat bekletilmiş çinko borat pigmentli boya numunenin X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 4.4 'de verilmiştir.



Resim 4.4. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü



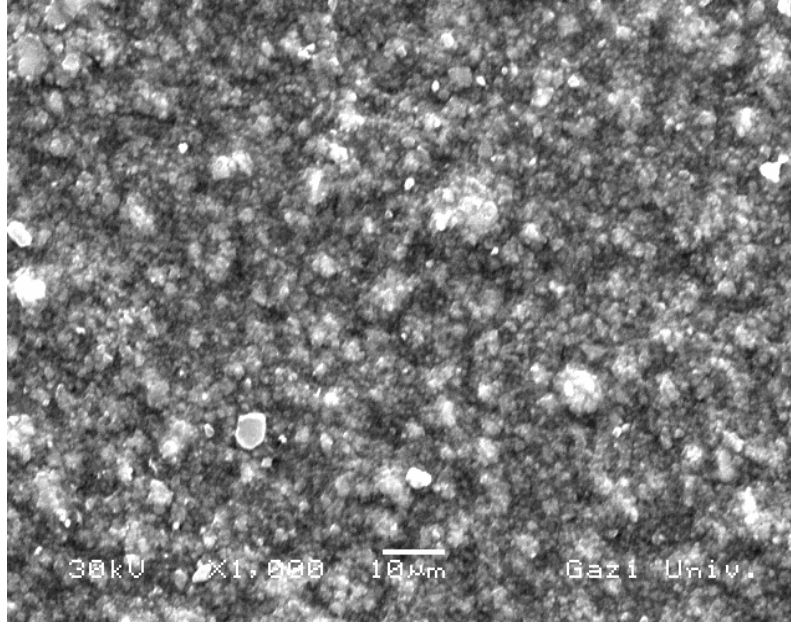
Şekil 4.11. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi



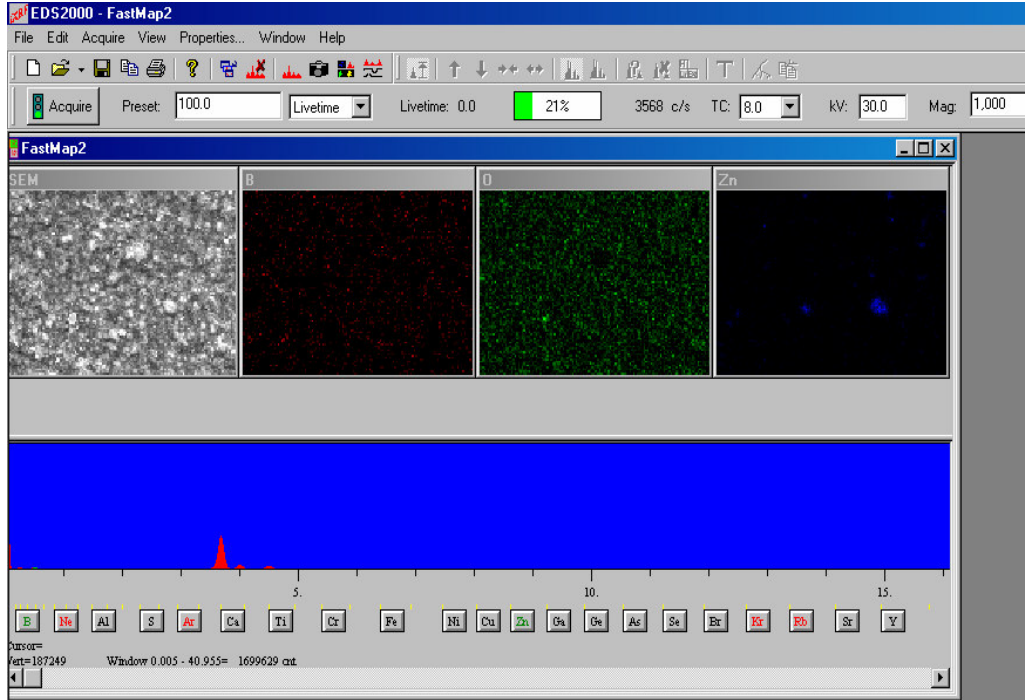
Şekil 4.12. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

Resim 4.4 'de verilen 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü incelendiğinde önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır. Aynı şekilde 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunesinin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizinde üniformluğun devam ettiği herhangi bir değişimin olmadığı elementlerin pikler ile de açıkça görülmektedir.

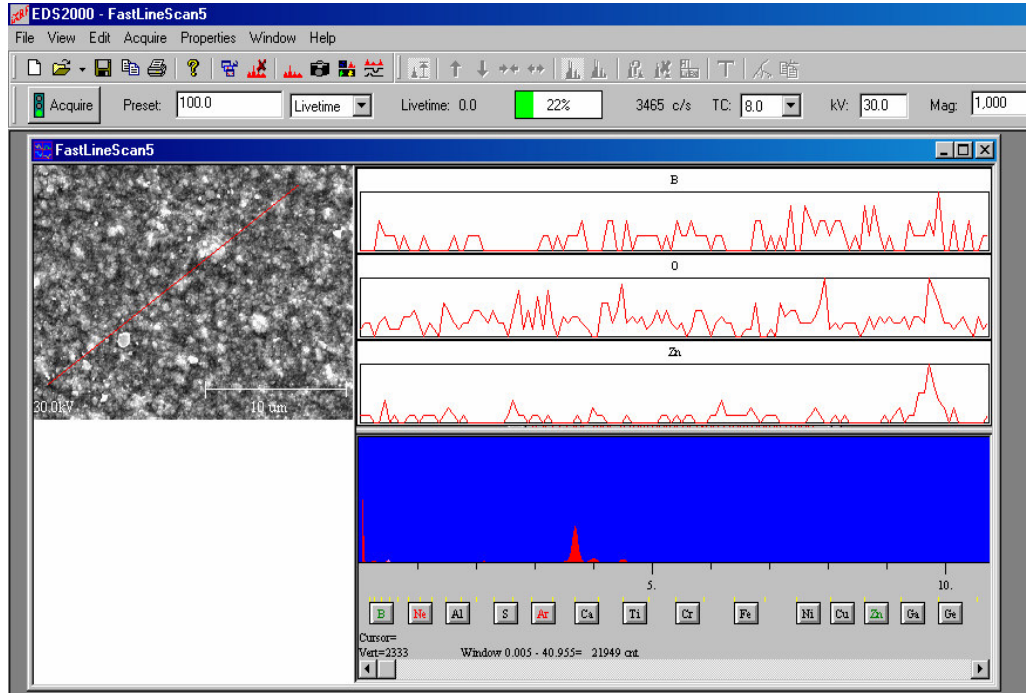
250 °C 'de 2 saat bekletilmiş çinko borat pigmentli boya numunenin X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 4.5 'de verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde aynı durum burada da karşımıza çıkmaktadır. B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizinde üniform dağılımın devam ettiği herhangi bir heterojenlik olmadığı izlenmiştir. Bu durum B, O, Zn elementlerin pik analizleri ile de doğrulanmıştır.



Resim 4.5. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü

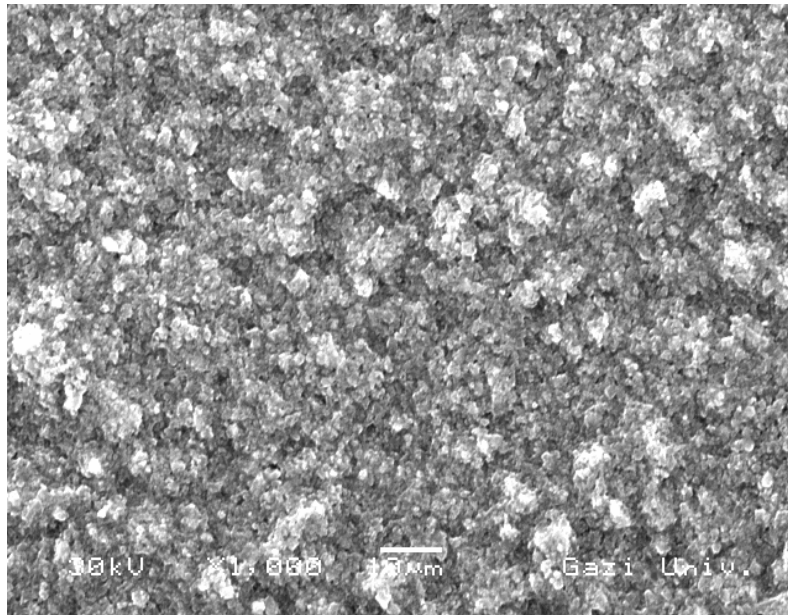


Şekil 4.13. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi

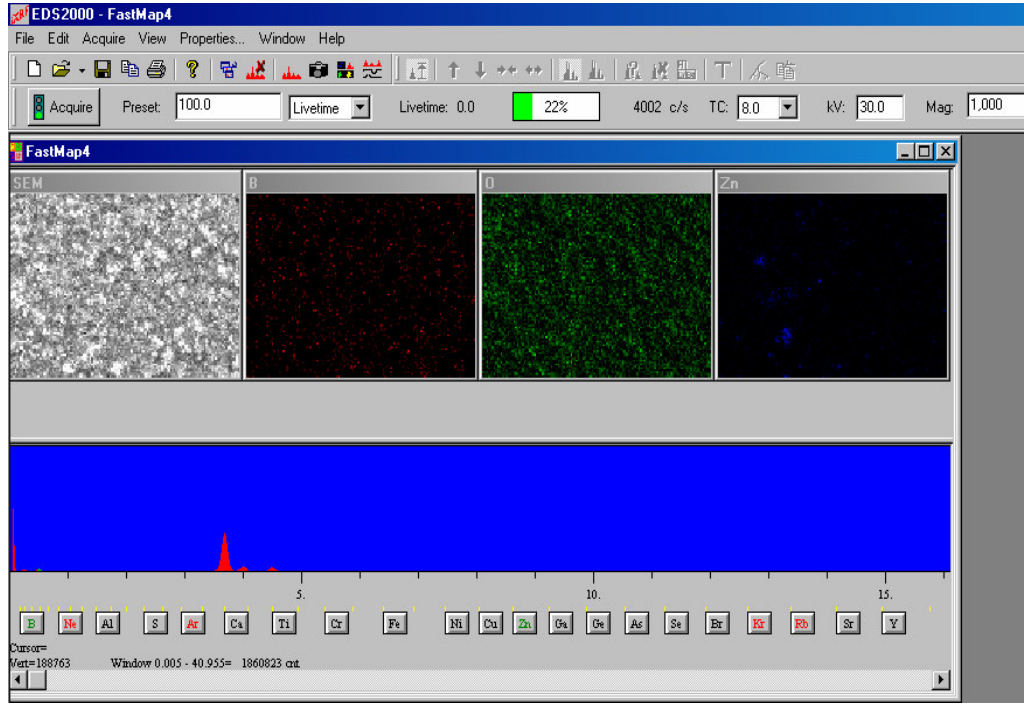


Şekil 4.14. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

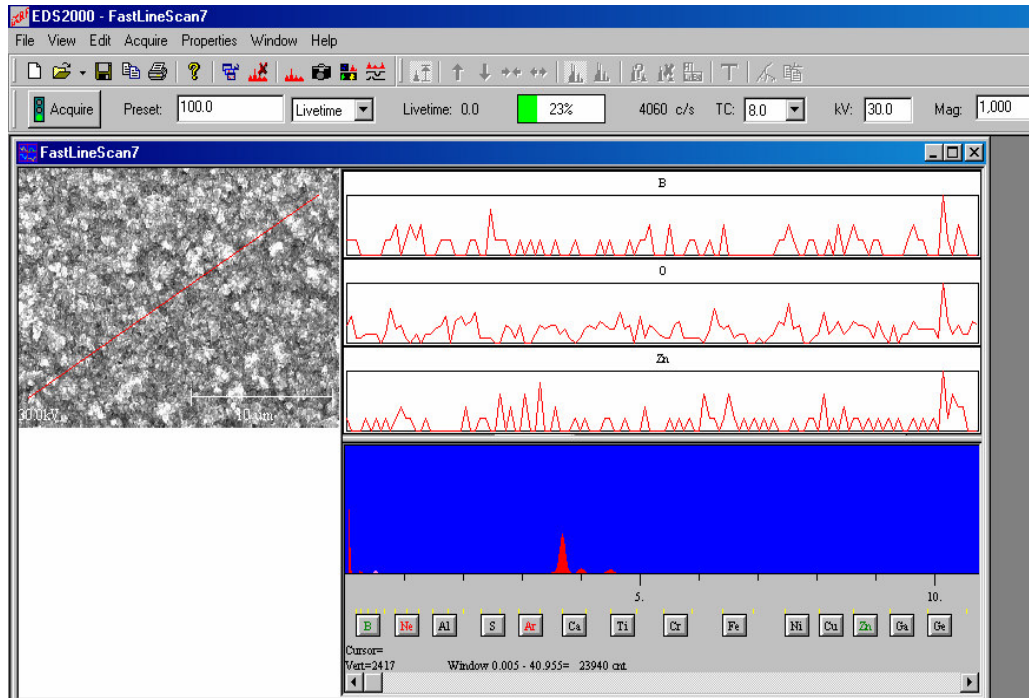
275 °C 'de 2 saat bekletilmiş çinko borat pigmentli boya numunenin X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 4.6 'de verilmiştir. Benzer durum 275 °C sıcaklık değerleri içinde öngörülebilir.



Resim 4.6. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü

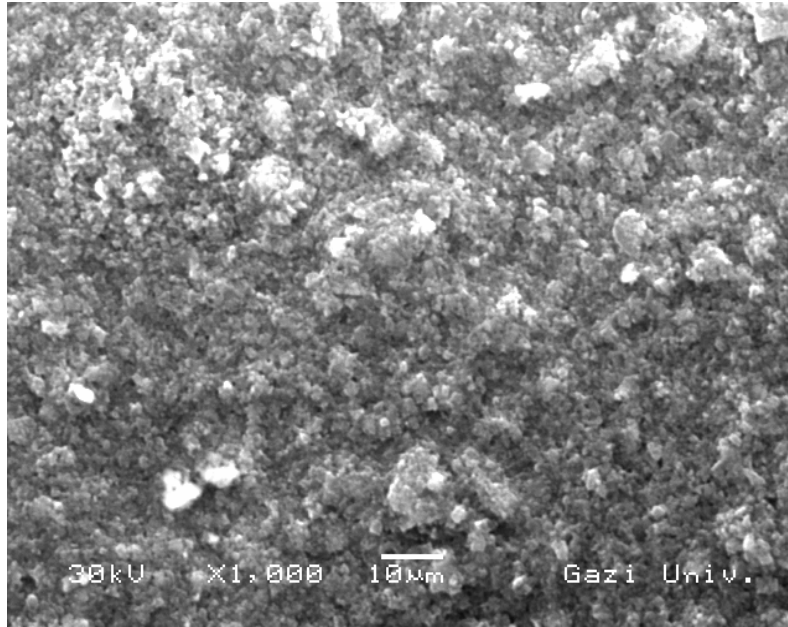


Şekil 4.15. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi

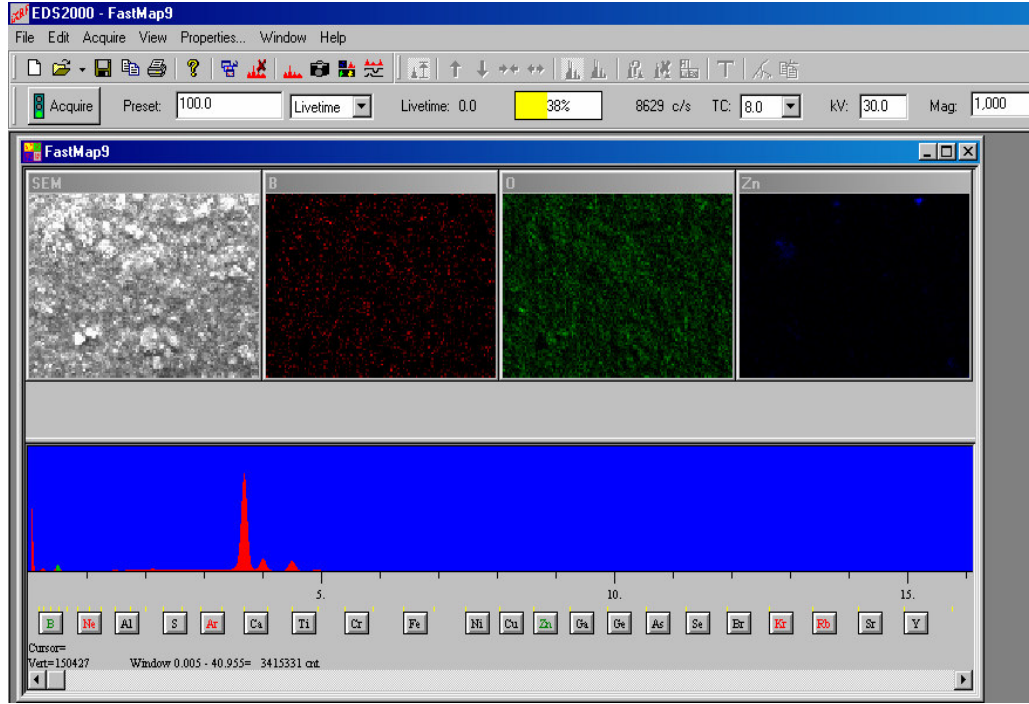


Şekil 4.16. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

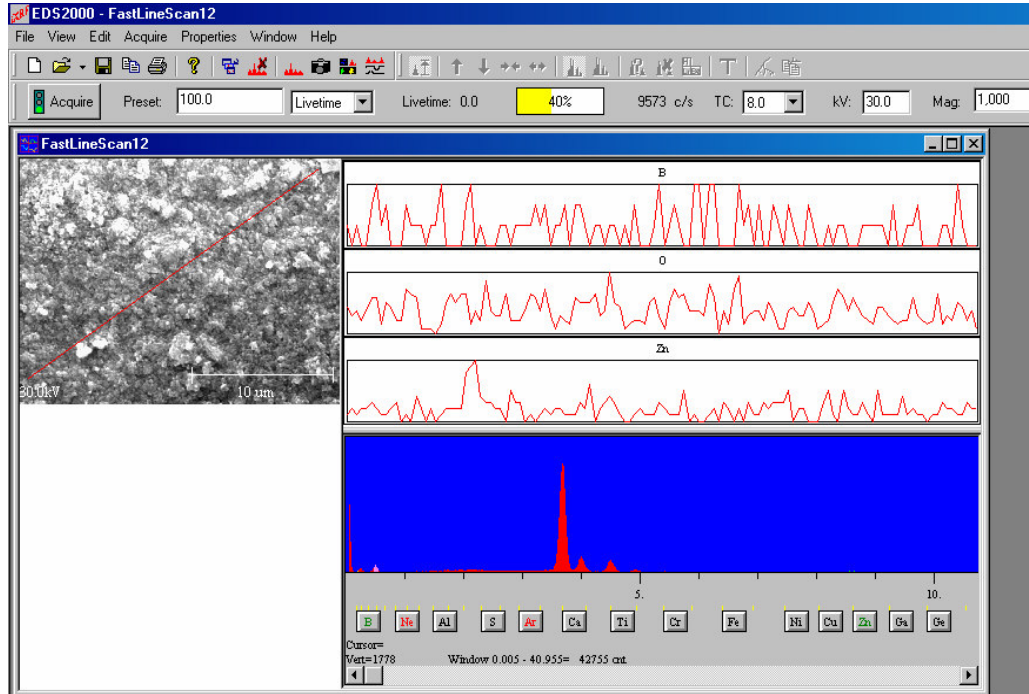
300 °C 'de 2 saat bekletilmiş çinko borat pigmentli boya numunenin X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 4.7 'de verilmiştir. Sıcaklık 300 °C 'ye kadar çıktığı halde boya numunemizin SEM görüntüsünde ve EDS analizlerinde henüz mikro boyutta bir değişikliğe rastlanmamıştır. Ancak alkid bağlayıcı esaslı çinko borat pigmentli boya ile kaplanmış çinkol levha üzerinde lokal olarak renk değişimi gözlenmiştir. Bu durumda bile B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizinde sıcaklık etkisi ile elementlerin dağılımında herhangi bir değişikliğin olmadığı üniformluğun devam ettiği gözlenmiştir. Bu noktada alkid esaslı reçinede yüksek sıcaklıktan etkilenmemiştir.



Resim 4.7. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü

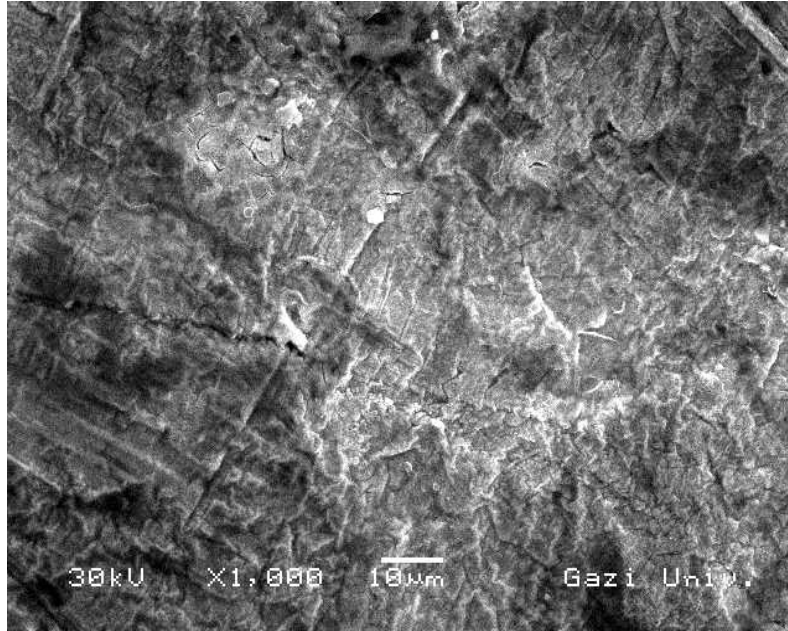


Şekil 4.17. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi

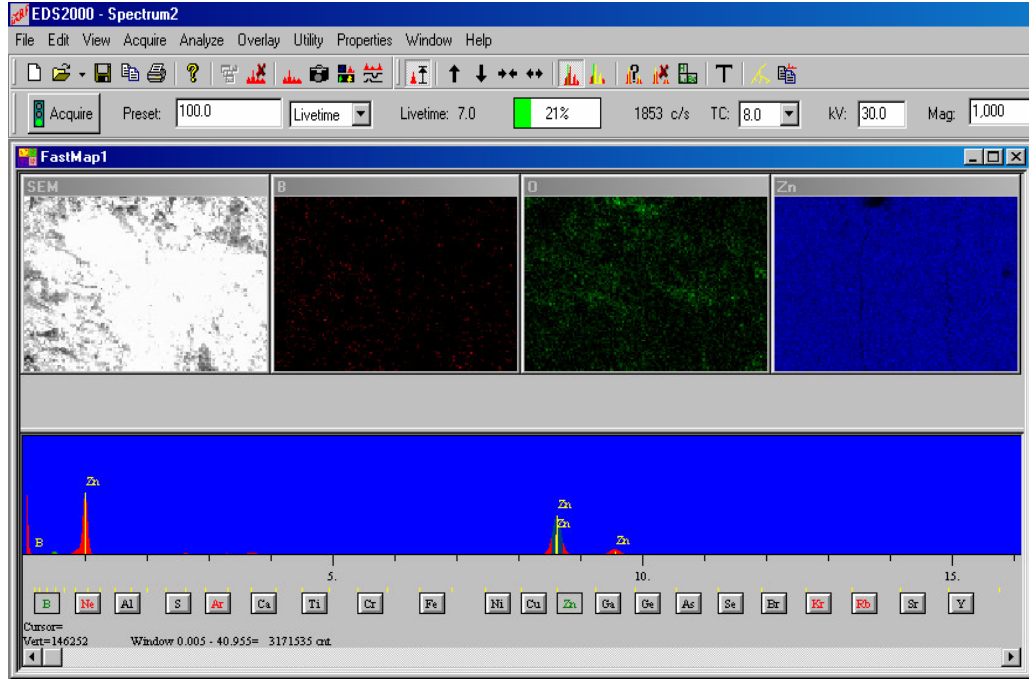


Şekil 4.18. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

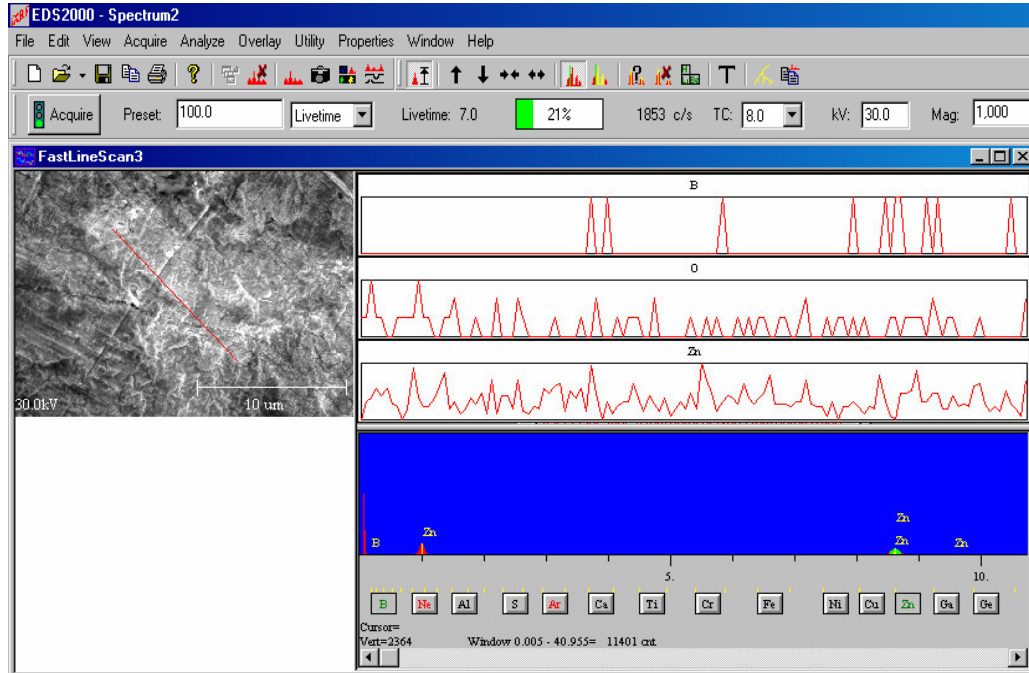
400 °C 'de 2 saat bekletilmiş çinko borat pigmentli boya numunenin X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 4.8 'de verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde yüksek sıcaklığa rağmen herhangi bir boşluğa rastlanmadığı açıkça görülmektedir. Isı etkisi ile renk değişimi biraz daha artmıştır. B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizinde paneldeki bor dağılımının üniform bir şekilde devam ettiği görülüyor benzer şekilde oksijen ve çinkonun dağılımlarında da herhangi bir heterojenlik olmadığı belirlenmiştir. Burada bor bileşikleri bizim için oldukça önemli çünkü amacımız alev geciktirme ve duman bastırma ise bu elementin sistemde çok iyi bir şekilde dağılmış olması ve daha da önemlisi bozunmamış olması gerekmektedir. Bor bileşikleri herhangi bir yerde bozunmaya uğrarsa tane büyümesi meydana getirebilir ya da herhangi bir şekilde parçalanıp gaz fazına geçerse istenen optimum şartlardan uzaklaşmış oluruz bu şekilde yapmış olduğumuz boyaya yanmazlık özelliği kazandıramayız. Bu açıdan sistemde bor bileşiklerinin varlığı oldukça önemli ve gereklidir.



Resim 4.8. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü



Şekil 4.19. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi



Şekil 4.20. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

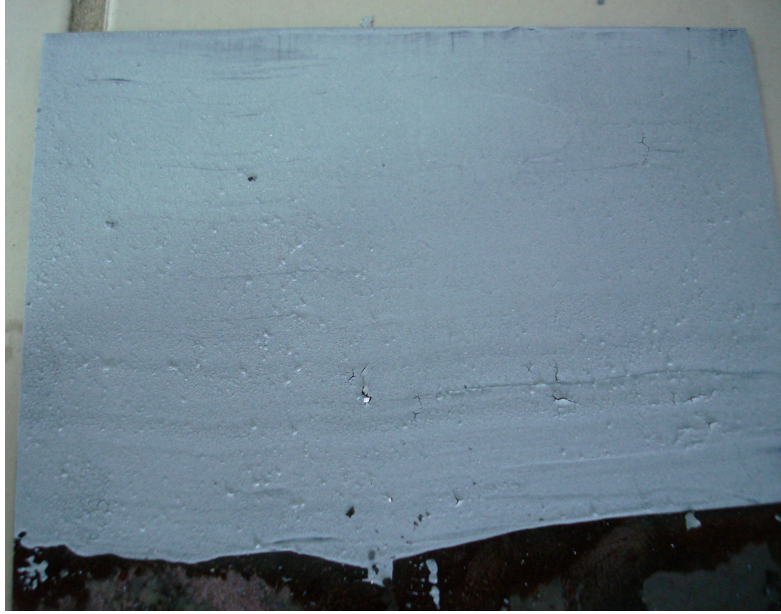
Literatürde rastladığımız klorlu ve halojenür içerikli bağlayıcılar genel olarak bilinmektedir, burada önemli bir husus yangın sırasında klor karbon monoksit ile birleştğinde fosgen gazı meydana getirmekte ve bunun toksiklik değeri, oldukça düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığını olumsuz etkilemekte hatta ölümlere yol açmaktadır. Bir taraftan yangını geciktirelim derken diğer taraftan çok az bir dumanda bile fosgen gazından insanlar etkilenmektedir. Bu nedenle silikon esaslı bağlayıcı kullanılmıştır ve oldukça etkili sonuçlar alınmıştır. Aynı şekilde silikon esaslı bağlayıcıya % 2 'lik pigment girdisi ile ve boya karıştırıcısında üniform hale getirilerek yüksek sıcaklık boyası elde edilmiştir. DKP sac üzerine fırça ile uygulanarak boya performans testlerine geçilmiştir. Elde edilen yüksek sıcaklık boyası Resim 4.9 'da verilmiştir. DKP sac üzerine uygulanan yüksek sıcaklık boyası incelendiğinde fırça ile tatbik edilmesine rağmen kaplama özelliğinin oldukça iyi olduğu görülmektedir.



Resim 4.9. Silikon esaslı yüksek sıcaklık boyası

Hazırlanan yüksek sıcaklık boya numunesi oda sıcaklığında 12 saat bekletilmek koşulu ile kurutulmuştur ve bu amaçla performans testine hazır hale getirilmiştir. Yüksek sıcaklık boya numunemizin ısıya karşı duyarlılık testi PROTERM marka fırında gerçekleştirilmiştir. Boya numunemiz 600 °C

'de 2 saat bekletilerek DKP sac üzerindeki değişimleri karakterize edilmiştir. Resim 4.10 'da 600 °C 'de 2 saat ısıya maruz kalmış boya numunesi verilmiştir.



Resim 4.10. 600 °C 'de 2 saat ısıya maruz kalmış boya numunesi

DKP sac incelendiğinde malzeme üzerinde herhangi bir deformasyona rastlanmamıştır. Yüksek sıcaklık etkisi ile kaplamada çatlamalar, kabarcıklar oluşmadığı net bir şekilde görülmektedir. Bu oldukça önemli bir aşamadır. Silikon esaslı bağlayıcı ile hazırlanan yüksek sıcaklık boyası bu yönü ile mükemmel bir örtme gücü sağlamaktadır. Burada silikon bağlayıcı ile pigment uyumluluk göstermektedir, hem bağlayıcı hem de pigment yanmazlık özelliğine sahip olduğundan ürettiğimiz yüksek sıcaklık boyası da başlı başına yanmazlık özelliğine sahip olmuştur. Pigment ve silikon esaslı bağlayıcının birlikte kullanılması sonucu malzememizin 600 °C 'ye kadar herhangi bir değişim olmadan kullanılması böylelikle tespit edilmiştir.

Silikon esaslı bağlayıcı ile hazırlanan yüksek sıcaklık boya numunemize bir sonraki aşama olarak aleve karşı duyarlılık testleri uygulanmıştır. Bu amaçla LOI test cihazında ölçümler yapılmıştır. ISO 4589-2 (TS11162-2) test standart 'ı ile numuneler hazırlanmış, limit oksijen değerleri ve duman yoğunluğu belirlenmiştir. Test standartlarına göre hazırlanan tahta numuneler

silikon esaslı yüksek sıcaklık boyasıyla, fırça ile tatbik edilerek hazırlanıp oda sıcaklığında 12 saat kurutulmuştur. Resim 4.11 'de hazırlanan tahta numunesi verilmiştir.



Resim 4.11. Silikon esaslı bağlayıcı ile hazırlanan tahta numune

LOI testi, bir karışım içindeki oksijenin azotla birlikte minimum konsantrasyonda bulunmasını sağlar ve bu da malzemenin denge koşulları altında yanmasını gösterir. Bu metot malzemenin ateş ile temas halindeyken gerçek davranışını göstermez, ama alev geciktiricilerin geliştirilmesinde kullanılan bir metottur.

Garba çinko boratın bazı tropikal odunlar üzerinde alev geciktiricisi olarak etkisini incelediği çalışmasında odunların termal karakterlerine göre çinko borat aşılmasının sonuçlarını vermiştir. Bu davranışın bir sonucu olarak alev yayılma hızları, parlaklık sonrası süresi ve alev sıcaklığının azaldığını, kalan artıktaki ve limit oksijen değerinde artış kaydedildiğini belirlemiştir.

Giudice ve Benitez 'in yapmış oldukları çalışmada ise bir malzemenin alev geciktirici olarak nitelendirilebilmesi için, deneysel limit % 28 LOI oranıdır ve sonuçta bütün numunelerinin bu sınırlamayı sağladığını ve ayrıca yine bu çalışmada, sonuçların analizi alev geciktirici pigmentlerin LOI değerleri üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmalardan hareketle; hazırlanan tahta numunesinde LOI değeri hesabı için Çizelge 4.3 'de verilen % oksijen konsantrasyonlarında yanma deneyleri yapılmıştır.

Çizelge 4.3. % Oksijen konsantrasyonları

% Oksijen	% 28	% 35	% 40	% 45	% 50	% 55
-----------	------	------	------	------	------	------

Literatür araştırmasında yanma için limit değer olan % 28 oksijen konsantrasyonundaki yanmazlık testinde rotametre O₂ için 70, N₂ için 85,5 değerlerine ayarlanıp numunemiz yakılmıştır. Numunede herhangi bir yanma meydana gelmemiştir. % 35 oksijen konsantrasyonda rotametre O₂ için akış hızı 86,5 ve N₂ için 76,5 akış hızı değerlerine ayarlanıp numune yakılmıştır, aynı şekilde yanmadığı tespit edilmiştir. % 40 oksijen konsantrasyonda rotametre O₂ için 100,5 ve N₂ için 70,5 değerlerine ayarlanıp numune yakılmıştır ve bu konsantrasyon değerlerinde de yanma meydana gelmemiştir. % 45 oksijen konsantrasyonunda rotametremiz O₂ için 112, N₂ için 64,5 değerlerine ayarlanıp numune yakılmıştır burada malzememizin yanıyor sayılabilmesi için, alev aldıktan sonra 30 s sürekli olarak alevi sürdürmesi gerekmektedir. Ancak bu durumda da silikon esaslı bağlayıcı ile hazırlanan tahta parçası alev almamıştır. % 50 oksijen konsantrasyonunda rotametre değerlerimiz O₂ için 125,5 ve N₂ için 59 ' a ayarlanıp numune yakılmıştır ancak burada da tahta parçası yanmamıştır. Ve son olarak Dynisco marka cihazda verebileceğimiz maksimum oksijen konsantrasyonunda tahta numunemiz test edilmiştir. % 55 oksijen konsantrasyonunda rotametre değerlerimiz O₂ için 138 ve N₂ için 53,5 değerlerine ayarlanıp yakma işlemi yapılmıştır. Tahta numunemize cihaz alevi yaklaşık 60 s sürekli olarak uygulanmıştır bu durumda tahtamızda kömürleşme oluşmaya başlamıştır ancak buna rağmen herhangi bir yanma meydana gelmemiştir. Resim 4. 12 'de %45, %50, %55 oksijen konsantrasyonlarında alev testine tabi tutulmuş tahta parçaları sırasıyla verilmiştir.



Resim 4.12. %45,%50,%55 oksijen konsantrasyonu ile yakılan numuneler

İşlem görmemiş tahta parçasının alev testinde % oksijen konsantrasyonu yapılan deneyler neticesinde %23,7 olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan yüksek sıcaklık boyası ile kaplanan tahta parçasında ise LOI değeri % 55 oksijen konsantrasyonunun üzerinde çıktığı belirlenmiştir. Resim 4.12 'de verilen tahta numuneler incelendiğinde artan oksijen konsantrasyonlarında sadece kömürleşmenin arttığı ve malzememizde herhangi bir yanma olayının gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Aynı şekilde alkid esaslı bağlayıcı ile hazırlanan tahta numunedeki yanmazlık testinde oksijen konsantrasyonumuz % 45 olarak seçilip yanma testi yapılmıştır, burada malzememiz ilk 6 s içerisinde alev alarak 105 s de tamamen yanıp kül olmuştur. Bu durum kullanılan bağlayıcı ile ilişkilendirilebilir. Silikon esaslı bağlayıcı ile hazırlanan çinko borat pigmentli boyanın aleve karşı oldukça dayanıklı olduğu bu şekilde tespit edilmiştir.

Bir sonraki aşamada ise yüksek sıcaklık boyası ile boyanan pamuklu kumaş parçasında yine test standart 'ı ile hazırlanıp aleve karşı duyarlılık ve LOI değeri belirlenmiştir. Yapılan deneyler neticesinde işlem görmemiş pamuklu kumaş için % oksijen konsantrasyonumuz 19,39 olarak bulunmuştur. Silikon esaslı bağlayıcı ile üretilmiş çinko borat katkılı yüksek

sıcaklık boyası ile boyanan pamuklu kumaş numunesindeki % oksijen konsantrasyonumuz ise 42,43 şeklinde belirlenmiştir. Bu açıkça göstermektedir ki çok kolay yanan pamuklu kumaş oldukça yüksek oksijen konsantrasyonlarında dahi yanmazlık özelliği kazanmıştır ve bu şekilde verim oldukça artmıştır.

Son aşamada ise silikon esaslı bağlayıcı tahta ve kumaş parçaları için ve alkid esaslı reçine ile hazırlanan tahta numunede duman yoğunluğu ölçülmüştür. Bu amaçla LOI test cihazında ölçümler yapılmıştır. Duman yoğunluğu ASTM D 2843 test standart 'ı ile tespit edilmiştir. Ölçülen % duman yoğunlukları Çizelge 4.4 'de verilmiştir.

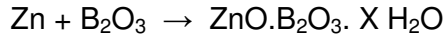
Çizelge 4.4. % Duman yoğunlukları

Numuneler	Silikon esaslı bağlayıcı pamuklu kumaş	Silikon esaslı bağlayıcı tahta numune	Alkid esaslı bağlayıcı tahta numune
Boyalı % duman yoğunlukları	1,97	2,01	3,07
Boyasız % duman yoğunlukları	1,55 pamuklu kumaş	1,57 tahta numune	1,57 tahta numune

Hazırlanan numuneler, test standartlarına göre yakılıp ilk duman oluşumundan itibaren 4 dakika boyunca ölçülen değerlerdir. Bağlayıcıdan kaynaklanan küçük miktardaki duman artışı alkid esaslı reçinelerde hidro karbonlara dayalı olarak daha fazla olmakta, silikon esaslı bağlayıcıda ise duman artışı çok daha azdır. Her ne kadar numunelerde duman artışı görülsede bu artış insan sağlığını tehdit edecek boyutta değildir.

4.2. Yaş Metot

Yaş metot çalışmamız Chisa 'da sunulmuştur ve makale olarak tam metni yayınlanmıştır.



Yukarıdaki verilen sıvı faz reaksiyonu gereğince literatürdeki üretim bilgileri de dikkate alınarak laboratuvar ölçekli sulu çinko borat üretimi gerçekleştirilmiştir. Burada borik asit ve çinko oksitten yararlanılmıştır. Reaksiyon sonucunda ürün olarak su olduğundan yaş metot olarak adlandırılmıştır. Bu metot da kullanılan malzemeler daha ucuz ve bol miktarda bulunmaktadır.

Yaş metot ile sentezlenen katı ürün öncelikle etüvde 105 °C 'de 48 saat kurutulmuştur. Sentezlenen ürünün XRD ölçümü Şekil 4.16 'da verilmiştir ve sonuçların aşı kristali ile uyumluluğu karakterize edilmiştir. Pigment analizi için Şekil 4.21 'de verilen XRD grafiğine bakılmış, bileşiğin çinko hekzaborat ve çinko tetraborat olduğu tespit edilmiştir. Partikül analiz cihazında boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda ortalama partikül yarıçapı 22,23 µm olarak tespit edilmiştir. Pigmentin DSC – TGA analizleri yapılmıştır. DSC ve TGA sonuçları Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 'de verilmiştir. TGA – DSC grafikleri incelendiğinde 100 – 175 °C sıcaklıkları aralığında endotermik bir reaksiyon gerçekleştiği ve bu noktada % 2,3 'lük bir kütle kaybının olduğu tespit edilmiştir. Bu kayıp pigmentin bileşiğinde bulunan bağlı kristal suyun uzaklaşması olarak tanımlanabilir. Şekil 4.22 'de verilen DSC analizi incelendiğinde herhangi bir biçimde çinko borat pigmenti yönünden parçalanma söz konusu değildir.

Son aşamada sentezlenen bileşik alev geciktirici pigment olarak modifiye alkid reçine bağlayıcı içeren yüksek sıcaklık boya üretiminde kullanılmıştır. Bu amaçla sentetik boya esaslı reçeteye % 2 'lik pigment girdisi yapılmış ve boya karıştırıcısında üniform hale getirilmiştir. Çinko levha üzerine boya aplikatör yardımı ile film tabakası şeklinde çekilip glossmetrede parlaklığı ölçülmüştür. Glossmetre ölçüm sonuçları Çizelge 4.5 'de verilmiştir. Resim

4.13 'de çinko levha üzerine çekilmiş sulu çinko boratlı boya sunulmuştur. Parlaklık kullanılan pigmentimizin daha açık renk özelliği nedeni ile atma göstermiştir.

Çizelge 4.5. Sulu çinko boratlı boya parlaklık ölçümleri (gloss)

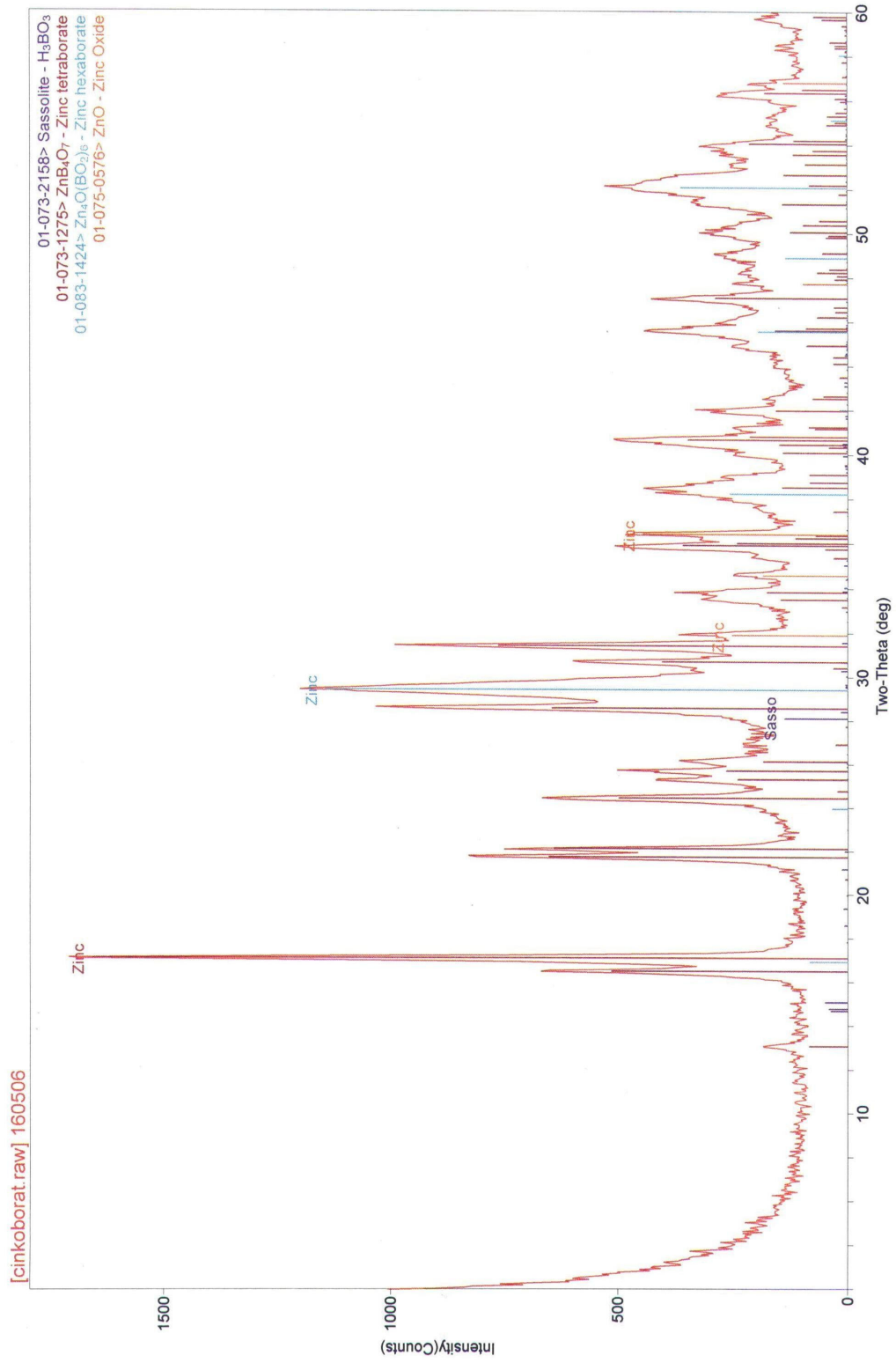
1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune	6. Numune	7. Numune
54,74	55,06	54,70	56,00	53,90	55,04	52,66

Bu işlemlerden sonra sulu çinko boratlı boya numunesinin ve çeşitli sıcaklıklara ısıtılıp o sıcaklıklarda belli bir süre bekletilmiş boya numunelerinin SEM görüntüleri alınmış sırasıyla EDS analizleri çıkarılmıştır.

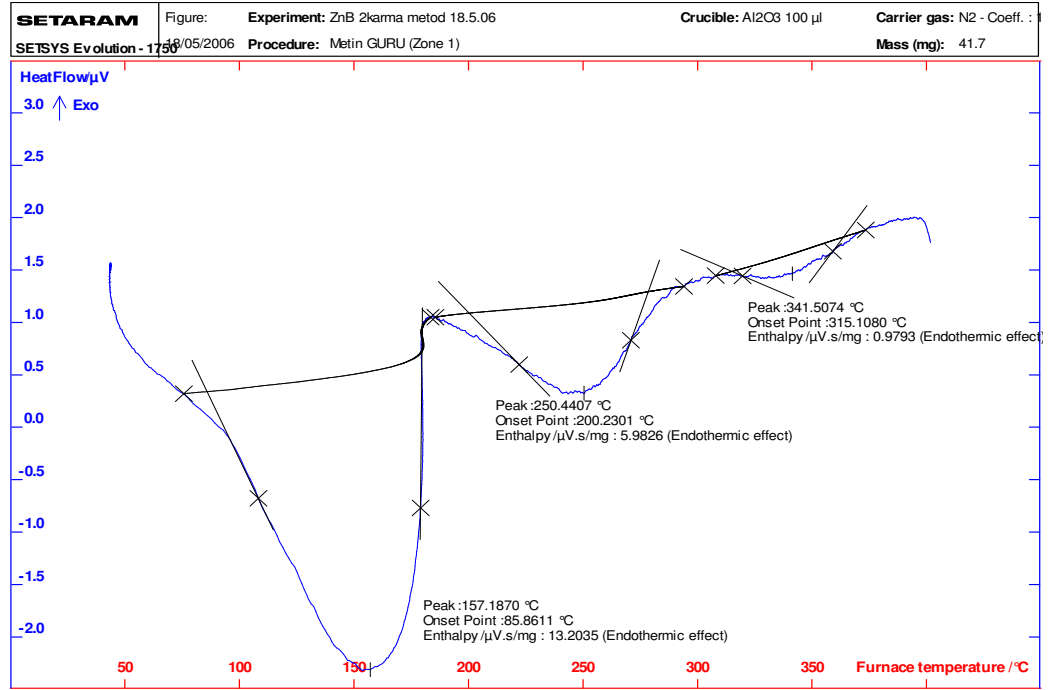


Resim 4.13. Sulu çinko borat pigmentli boya ile kaplanmış levha

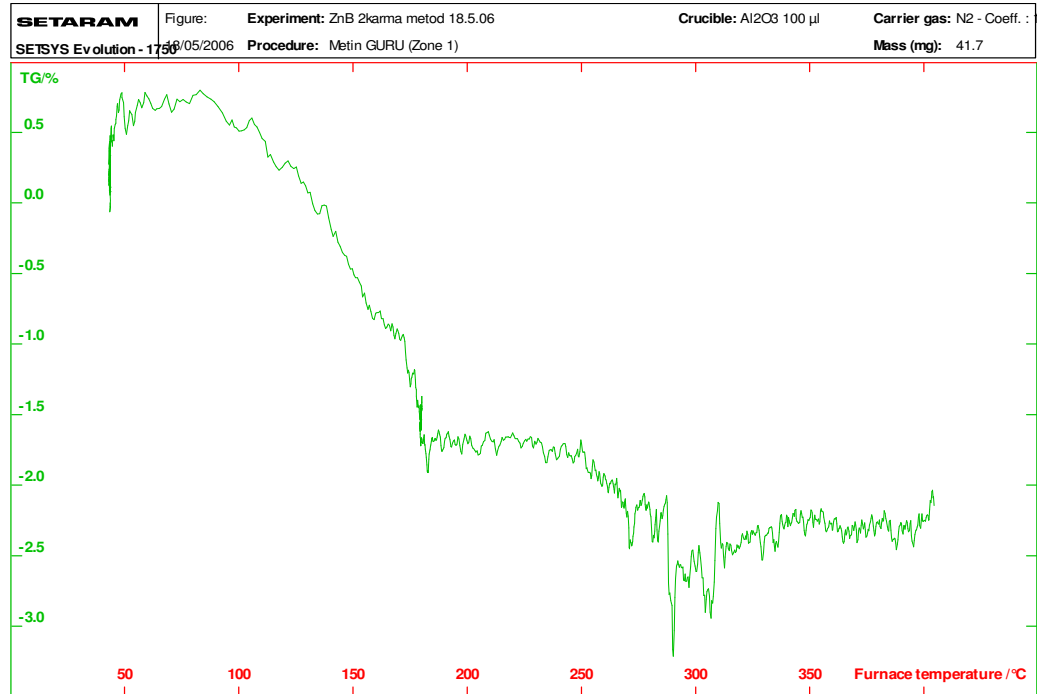
Resim 4.14 'de sulu çinko boratlı boya numunenin X 1000 büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü verilmiştir.



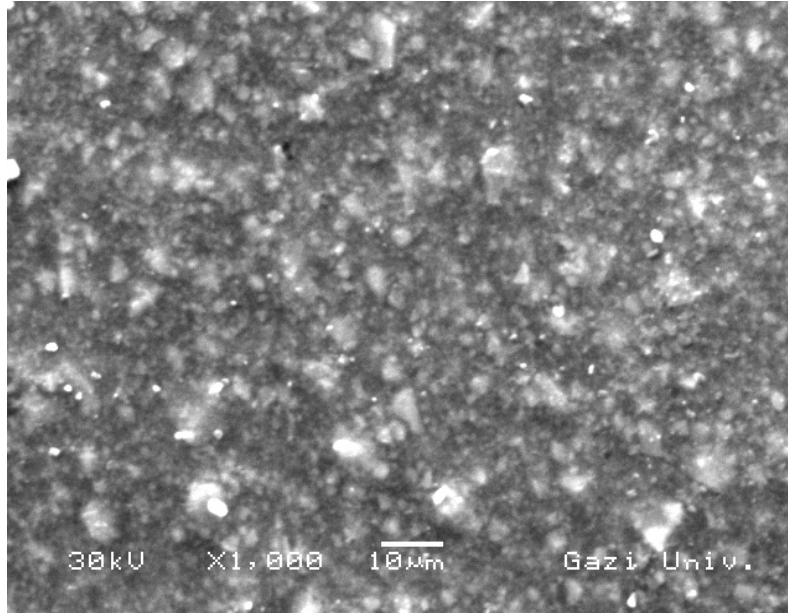
Şekil 4.21. Sulu çinko borat pigmenti XRD analiz sonuçları



Şekil 4.22. Sulu çinko borat pigmenti DSC grafiği

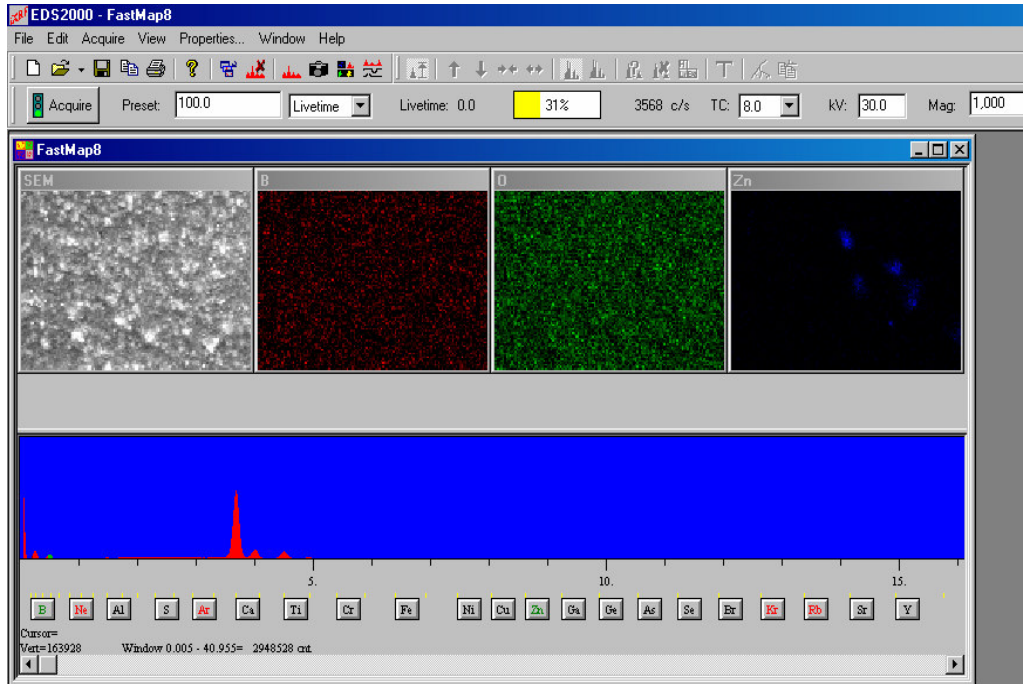


Şekil 4.23. Sulu çinko borat pigmenti TGA grafiği

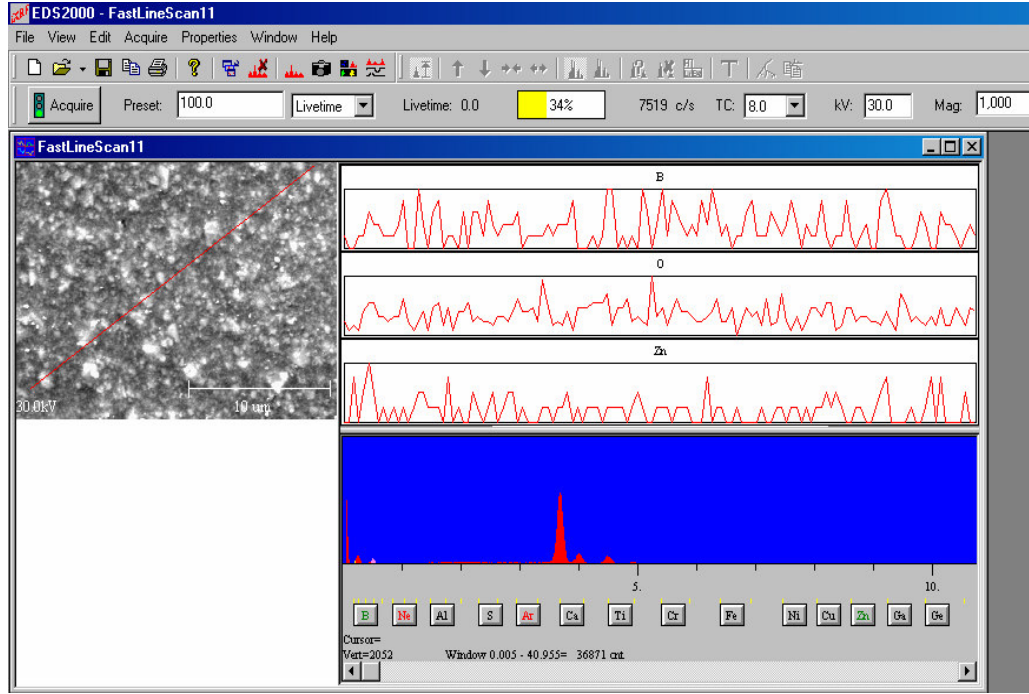


Resim 4.14. Sulu çinko borat pigmentli boya SEM görüntüsü

Yapılan EDS analizlerinde sulu çinko borat pigmentli boya numunelerinin sırasıyla elementel haritası ve pikleri verilmiştir.



Şekil 4.24. Sulu çinko boratlı boya numunesinin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi

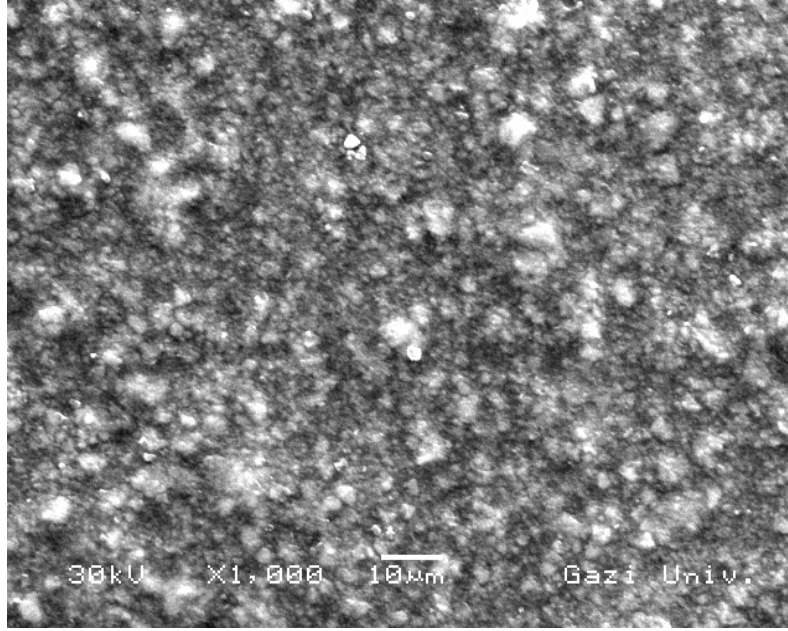


Şekil 4.25. Sulu çinko boratlı boya numunesinin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

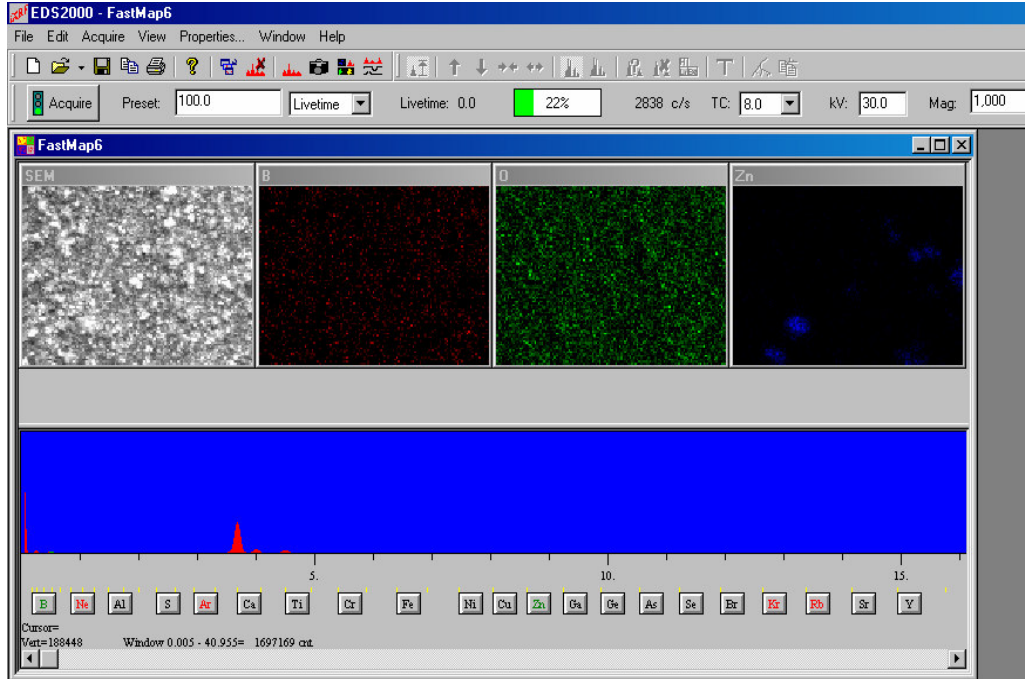
150 °C 'de pigmentin bileşiğinde bulunan bağlı kristal suyu bırakması malzemede kapiler boşluk oluşumuna neden olmadığı Resim 4.14 'de verilen X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü incelendiğinde açıkça görülmektedir. Sulu çinko boratlı boya numunesinin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi ve pikler incelendiğinde ise elementler açısından üniform bir dağılım söz konusu, özellikle bor dağılımı homojen olarak sistemde mevcuttur.

Sulu çinko borat pigmentli boya ile kaplanan çinko levhalar 200 °C, 250 °C, 275 °C, 300 °C ve 400 °C 'de fırında 2 'şer saat bekletildikten sonra SEM görüntüleri alınmış ve EDS analizleri çıkarılmıştır.

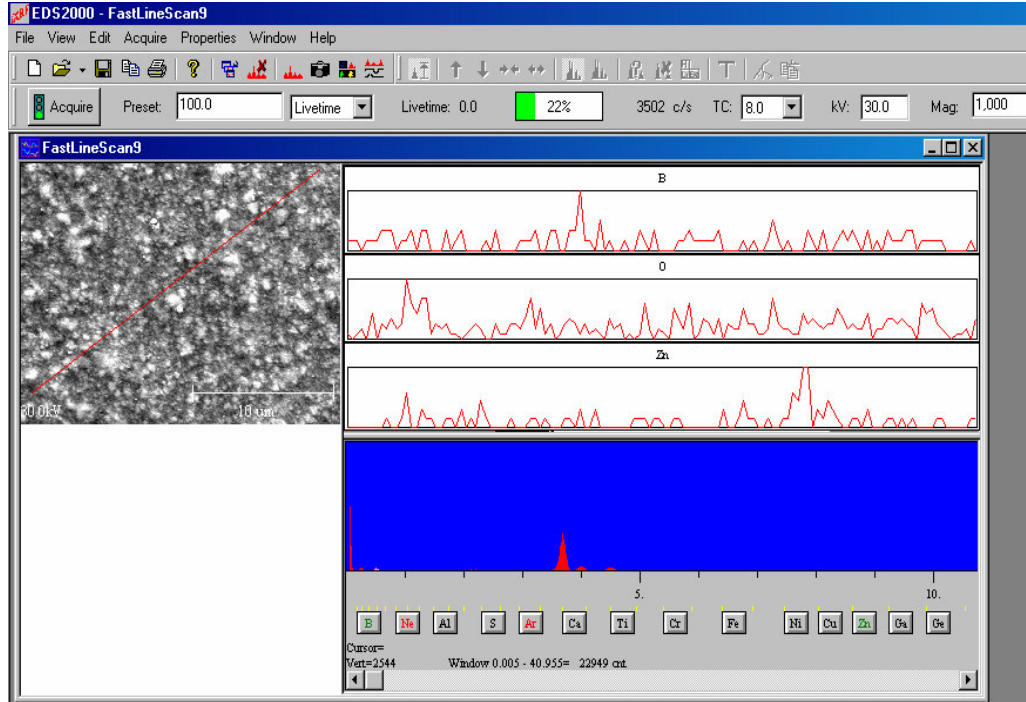
200 °C 'de 2 saat bekletilmiş sulu çinko borat pigmentli boya numunenin X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 4.15 'de verilmiştir



Resim 4.15. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü



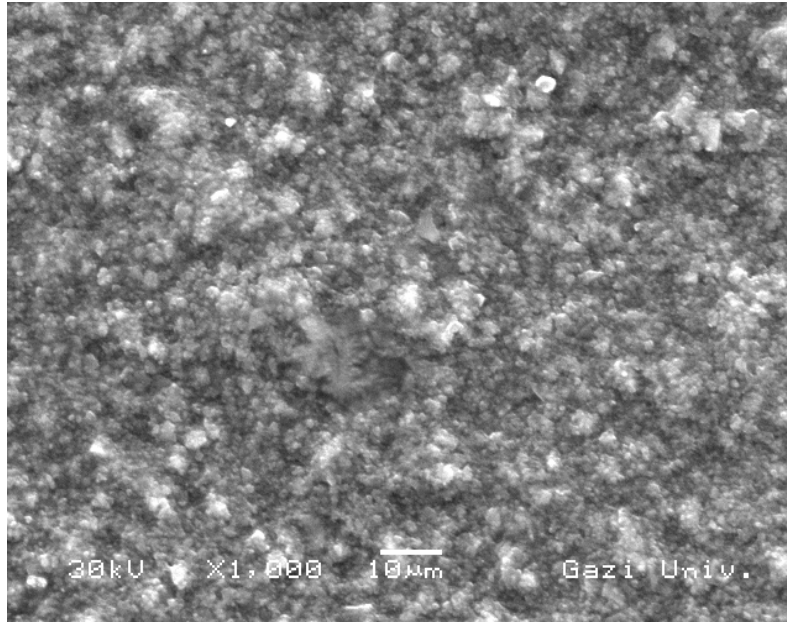
Şekil 4.26. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi



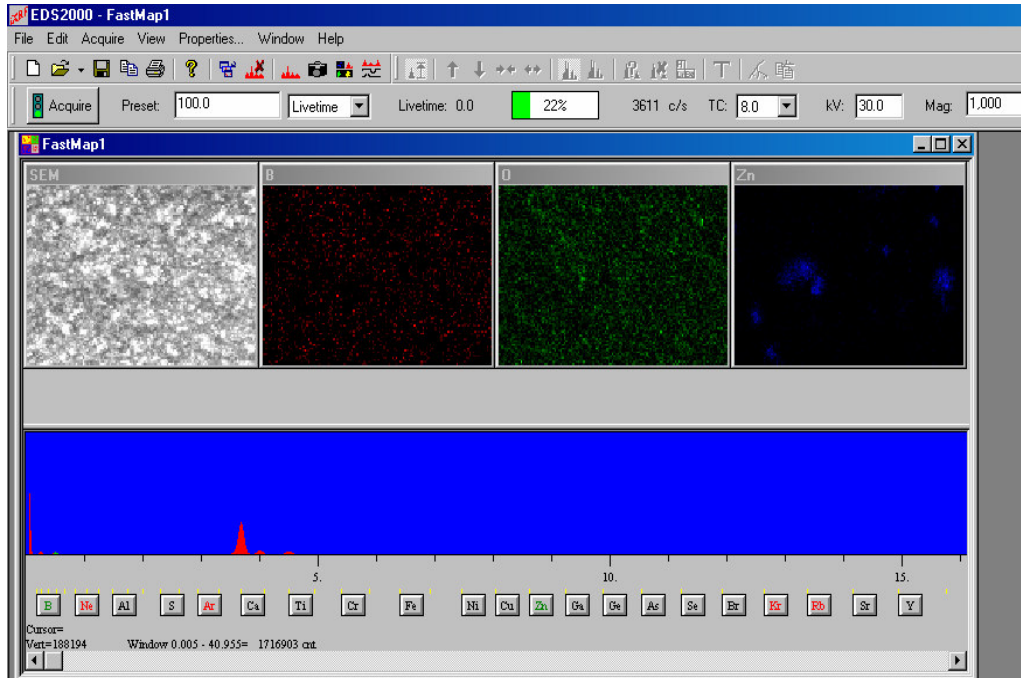
Şekil 4.27. 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

Resim 4.15 'de verilen 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş sulu çinko borat pigmentli boya numunesinin SEM görüntüsü incelendiğinde önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır. Aynı şekilde 200 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunesinin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizinde üniformluğun devam ettiği herhangi bir değişimin olmadığı elementlerin pikleri analizi ile de açıkça görülmektedir.

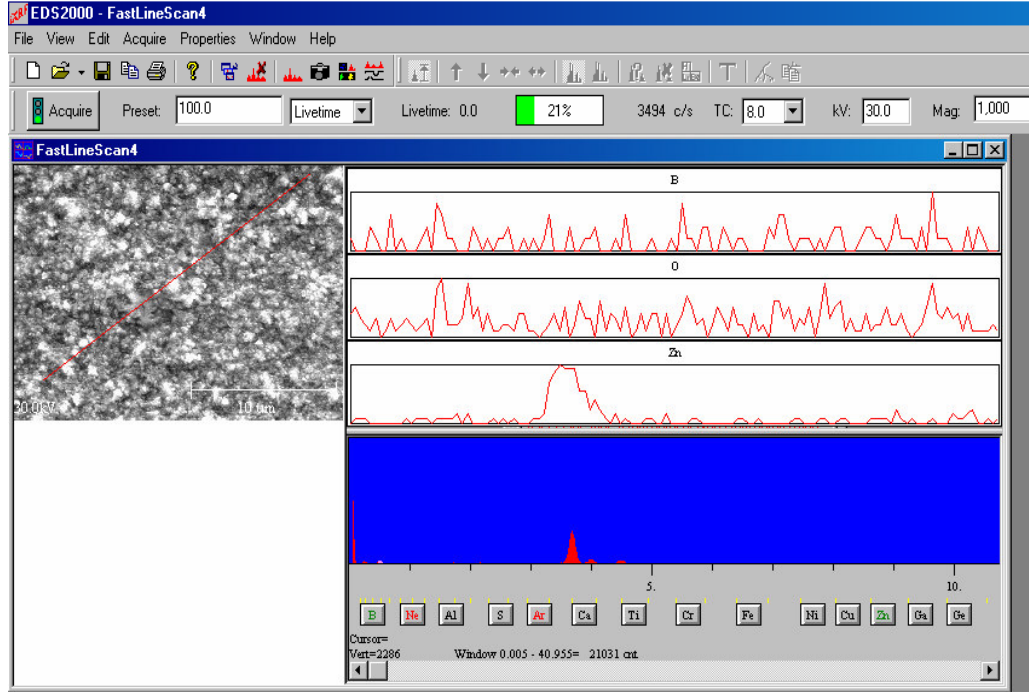
250 °C 'de 2 saat bekletilmiş sulu çinko borat pigmentli boya numunenin X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 4.16 'da verilmiştir. Benzer durum 250 °C sıcaklık değerleri içinde öngörülebilir. Burada dikkat edilmesi gereken önemli husus bor dağılımının sistemde homojen olarak yerleşmiş olmasıdır.



Resim 4.16. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü

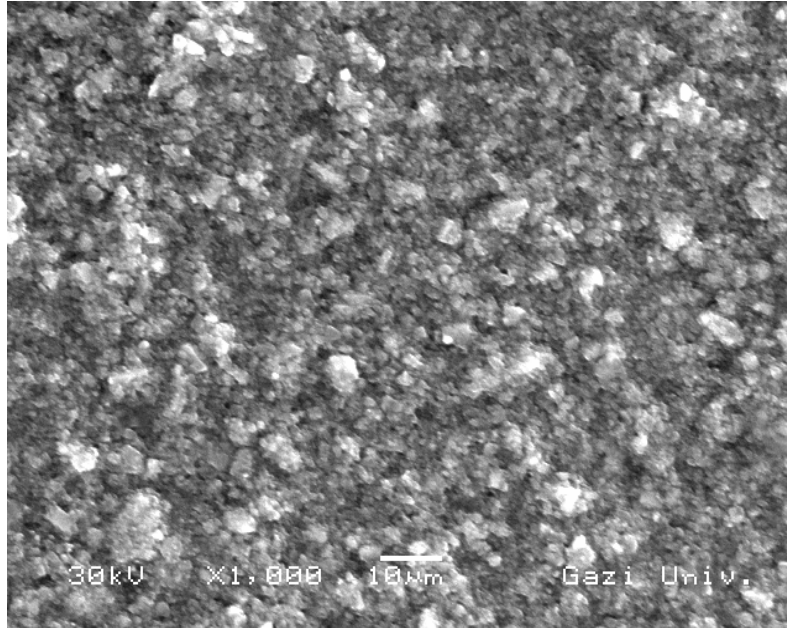


Şekil 4.28. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi

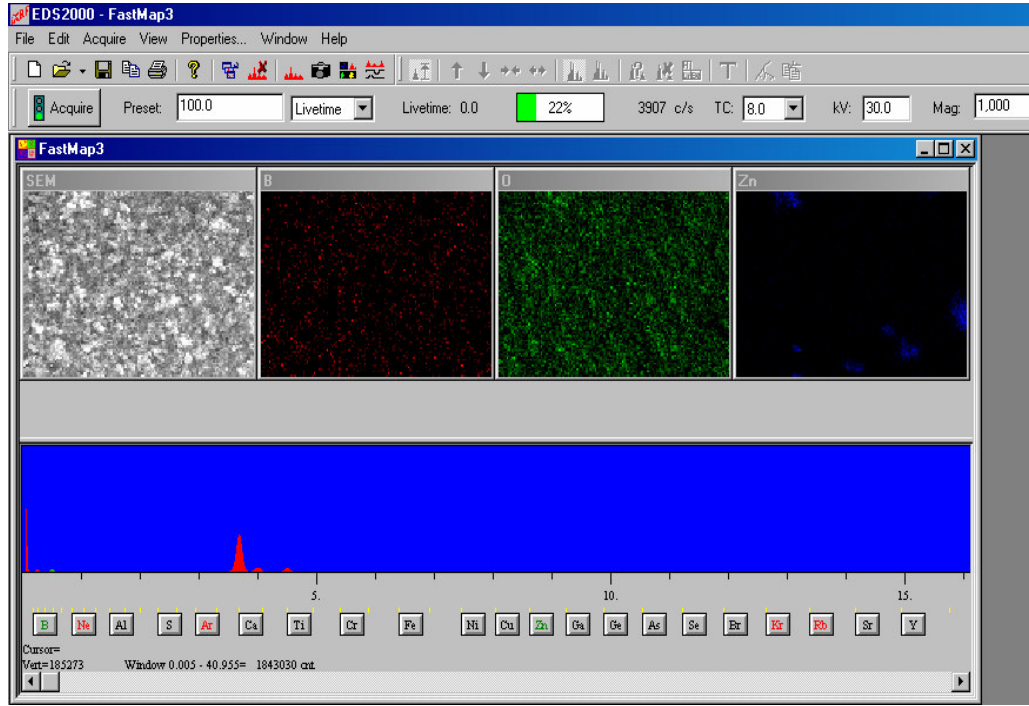


Şekil 4.29. 250 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

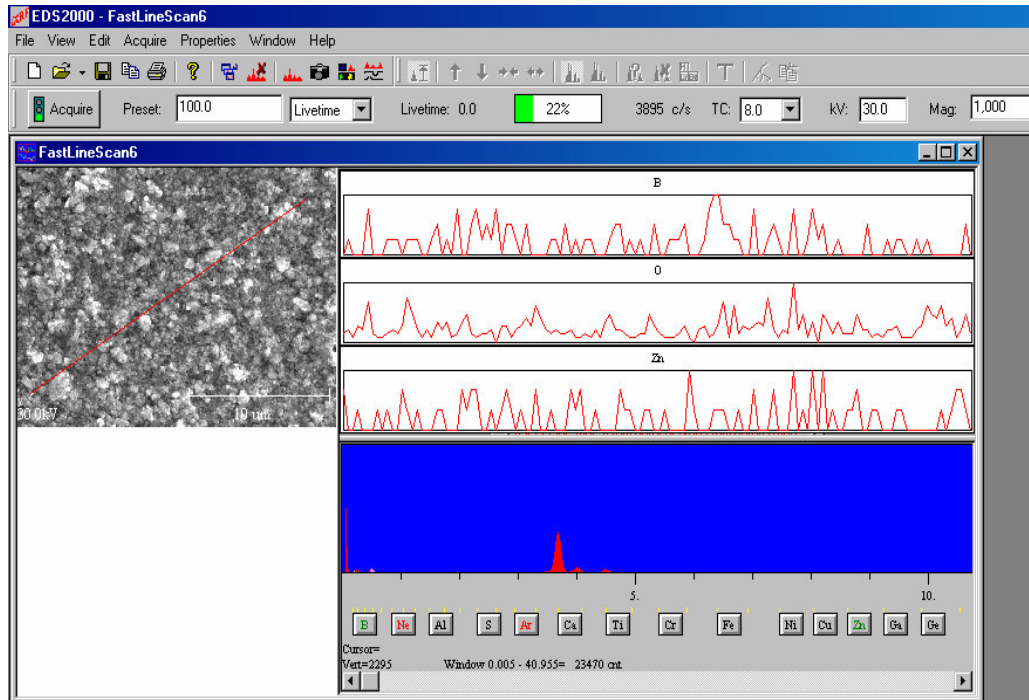
275 °C 'de 2 saat bekletilmiş sulu çinko borat pigmentli boya numunenin X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 4.17 'de verilmiştir.



Resim 4.17. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü



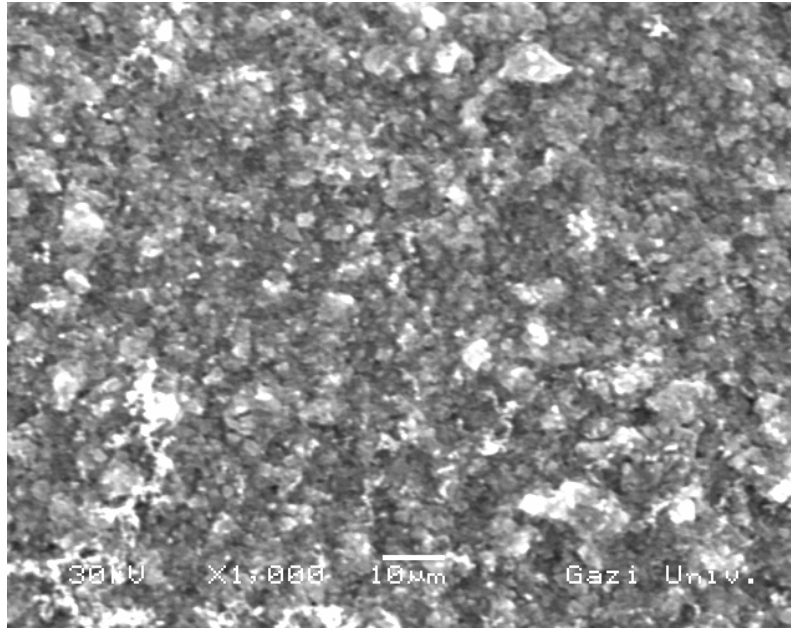
Şekil 4.30. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi



Şekil 4.31. 275 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

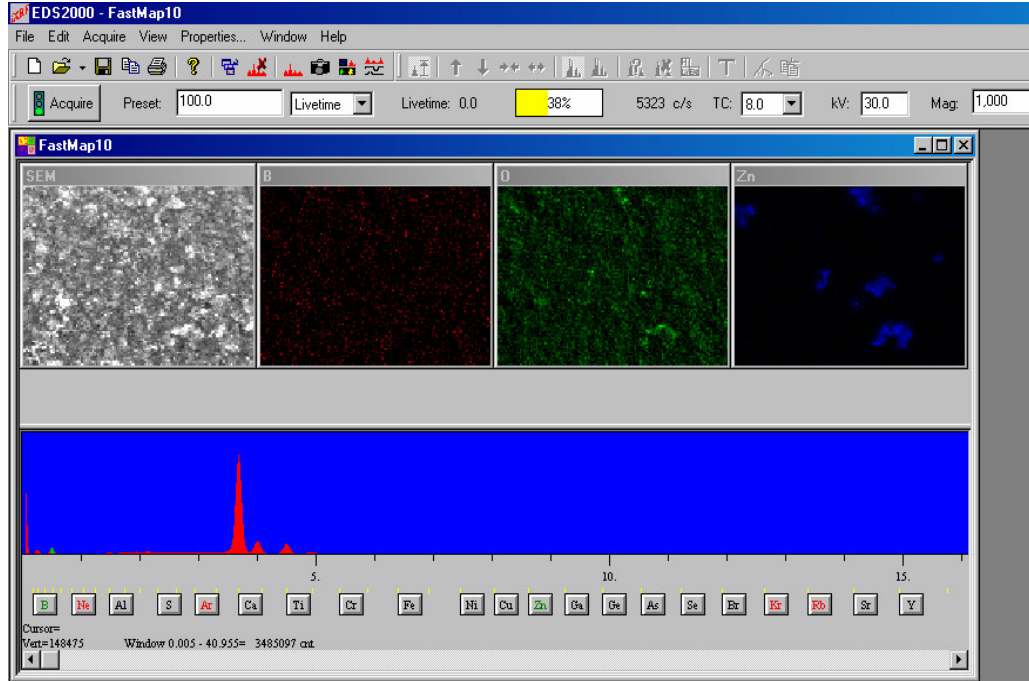
275 °C 'de 2 saat bekletilmiş sulu çinko borat pigmentli boya numunenin X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü incelendiğinde aynı durum burada da karşımıza çıkmaktadır. B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizinde üniform dağılımın devam ettiği herhangi bir heterojenlik olmadığı görülmektedir. Bu durum B, O, Zn elementlerin pik analizleri ile de doğrulanmıştır.

300 °C 'de 2 saat bekletilmiş sulu çinko borat pigmentli boya numunenin X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 4.18 'de verilmiştir.

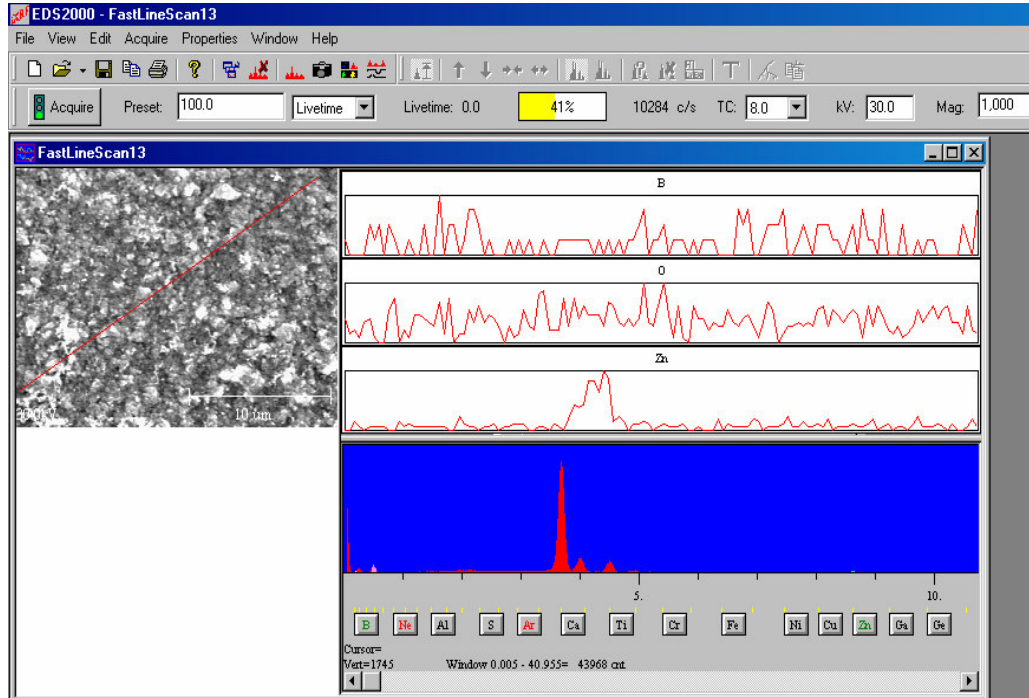


Resim 4.18. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü

Sıcaklık 300 °C 'ye kadar çıktığı halde boya numunemizin SEM görüntüsünde ve EDS analizlerinde henüz mikro boyutta bir değişikliğe rastlanmamıştır. Ancak ısıнын etkisi ile çinko levha üzerindeki boya lokal olarak renk değiştirmiştir ve yer yer çatlamlar oluşmuştur. Bu durumda bile B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizinde sıcaklık etkisi ile elementlerin dağılımında herhangi bir değişikliğin olmadığı üniformluğun devam ettiği gözlenmiştir.

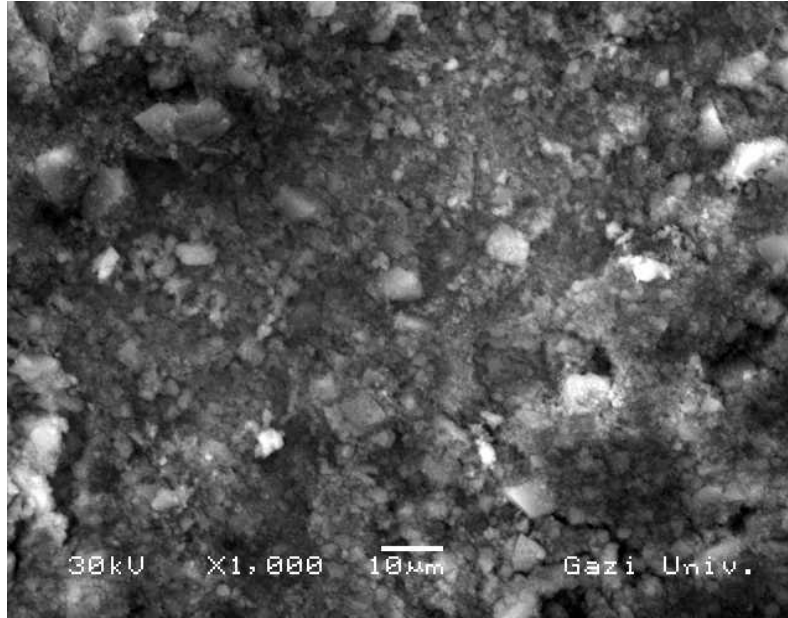


Şekil 4.32. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi

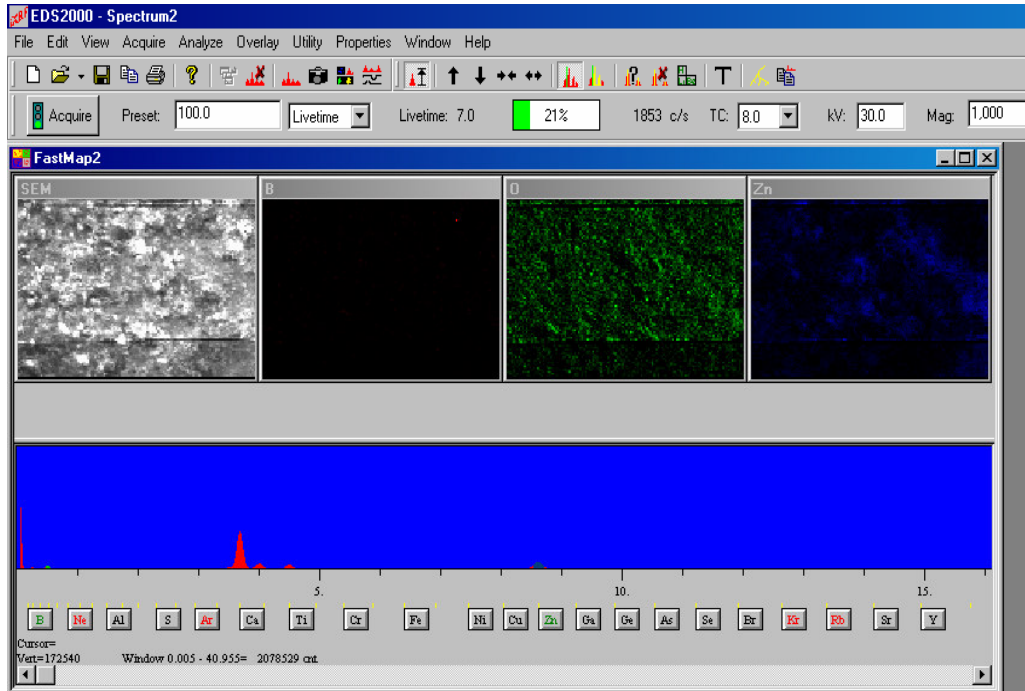


Şekil 4.33. 300 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

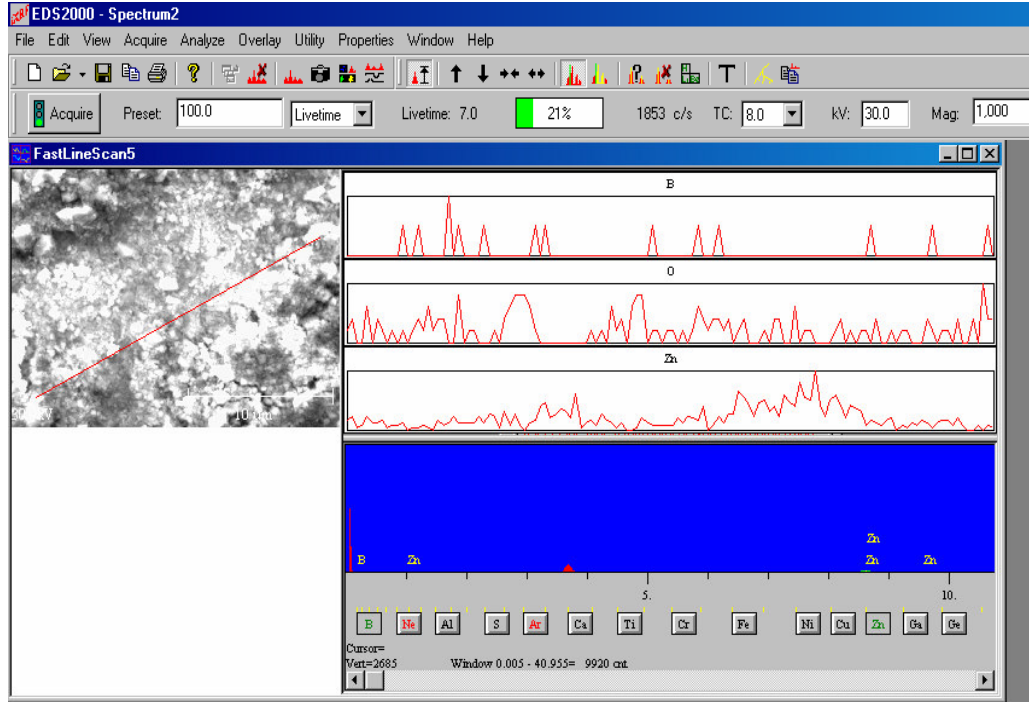
400 °C 'de 2 saat bekletilmiş sulu çinko borat pigmentli boya numunenin X 1000 büyütmedeki SEM görüntüsü Resim 4.19 'de verilmiştir.



Resim 4.19. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin SEM görüntüsü



Şekil 4.34. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizi



Şekil 4.35. 400 °C 'de 2 saat bekletilmiş boya numunenin B, O, Zn elementleri pikleri EDS analizi

SEM görüntüsü incelendiğinde yüksek sıcaklığa rağmen herhangi bir boşluk oluşmadığı açıkça görülmektedir. Isı etkisi ile renk değişimi ve yer yer çatlaklar ilerleyerek biraz daha artmıştır. B, O, Zn elementleri ile haritalandırılmış EDS analizinde bor dağılımının üniform bir şekilde bulunduğu görülmekte benzer şekilde oksijen ve çinkonun dağılımlarında da herhangi bir heterojenlik olmadığı tespit edilmiştir. Burada bor bileşikleri bizim için oldukça önemli çünkü amacımız alev geciktirme ve duman bastırma ise bu elementin çok iyi bir şekilde sistemde dağılmış olması gerekmektedir. Yüksek sıcaklığa rağmen borun bozunmadığı görülmektedir. Bor bileşikleri herhangi bir yerde bozunmaya uğrarsa tane büyümesi meydana getirebilir buda uniformluğu bozar ve istenmeyen bir durum ortaya çıkabilir neticesinde boyaya yanmazlık özelliği kazandıramayız. Bu açıdan sistemde bor bileşiklerinin varlığı oldukça önemli ve gereklidir. Alkid esaslı boyalar düşük sıcaklıklar için öngörülmekte ancak çinko borat katkılı alkid esaslı boyalarda görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklara kadar çıkmıştır.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Farklı sıcaklıklarda test edilen çinko boratlı boya numuneleri için elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde boya içinde elementel yönden üniformluğun sağlandığı görülmektedir. Alkid esaslı boyalar yaklaşık 120 °C sıcaklığa dayanabilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde çinko borat katkılı alkid esaslı boyaların 400 °C 'ye kadar yanmadığı tespit edilmiştir. 300 – 400 °C sıcaklıklarda test edilen boyalarda lokal yanmalar meydana gelmiştir. Bu yanmalar kullanılan çinko levhanın ergime sıcaklığının 420 °C civarında olması ve levhanın genleşme katsayısının boyadan daha büyük olmasından dolayı meydana gelmiştir.

Silikon esaslı bağlayıcı kullanılarak geliştirilen yüksek sıcaklık boyasında hem bağlayıcı hem de pigment yüksek sıcaklığa dayanıklı olmaları nedeni ile kompozit malzeme üretiminde uyumluluk içerisindedirler ve yanmaz boya olarak kullanılabilir. Üretilen boya çeşitli şekillerde test edilerek % oksijen konsantrasyon değerinin oldukça yüksek olduğu bunun yanında duman yoğunluğunun düşük olması açısından önemli bir kritere sahiptir. Özellikle çok kolay yanan tahta parçasında yanmazlık verimimiz oldukça yüksektir. Böylelikle değişik tür bağlayıcıların kullanılmasının malzeme üzerindeki olumlu gelişmeleri ifade etmek açısından tespiti oldukça önemlidir. Bu husus önemli bir aşamadır. Aynı şekilde silikon esaslı bağlayıcı ile üretilen boyanın tekstil sanayinde de yanmazlık özelliğinin istendiği her yerde kullanılması gerektiğinde, alevle temas ettiği an hemen tutuşan kumaş parçasının üretilen boya ile boyanmasıyla yanmazlık kazanması sağlanmıştır. Bu sebeple verimimizin oldukça artması sağlanmıştır.

Yaş metot daha ucuz ve ekonomik olmasına rağmen, katı faz reaksiyonunun tercih edilmesinin nedeni, yaş metot 'da 150 °C 'de endotermik bir reaksiyon neticesinde bağlı kristal suyun buharlaşması söz konusu buda yüksek sıcaklıklarda malzeme içerisinde boşluk oluşumuna neden olmaktadır, bu şekilde boşluklar istenmeyen bir durumdur. Aynı şekilde alkid esaslı bağlayıcı ile katı faz ve yaş metot ile üretilen pigmentlerimizden elde edilen

boyalardaki parlaklık ölçümlerinin birbirinden farklı olması kullanılan çinko elementinin katı faz reaksiyonunda element olarak, yaş metot da ise çinko oksit olarak kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

Kaplamalarda ve polimerlerde alev geciktirici katkı maddesi olarak genellikle antimon oksit veya alüminyum oksit (ATH) kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu alev geciktirici bileşikler yanma sırasında karbonmonoksit ile fosgen gibi toksik bileşikler oluşturmaktadır. Borat bileşiklerinin alev geciktirici pigment olarak kullanımı ise araştırılmakta olan bir konudur. Çinko borat bu sınıftaki diğer bileşiklere göre çok daha fazla kullanılmaktadır. Çinko borat nadiren tek başına kullanılır. Genellikle antimon oksit ile görevdeş hareket eder. Çünkü çinko borat, antimon ile birlikte yüksek dereceli bir alev geciktirici özelliği gösterir. ATH ile birlikte kullanıldığında ise duman bastırma özelliğini kuvvetlendirir. Alev geciktirici çinko boratın en önemli özellikleri; borun varlığı çinko boratı etkin bir alev bastırıcı yapması, metallerle plastikler arasında yapışma özelliğini artırması, zehirli özelliğe sahip olmaması, reçinelere ilave edilmeleri esnasında özel aletlere ihtiyaç olmaması ve antimon ile kıyaslandığında daha ucuz olmasıdır. Çinko boratların bu üstün özellikleri alev geciktirici pigment olarak kullanılma oranlarını artırmaktadır.

Çinko boratların bütün bu üstün özellikleri göz önüne alındığında, ekonomiye de çok büyük katkıları olacağı görülmektedir. Yüksek sıcaklık koşullarının geçerli olduğu füze ve roket sanayi alanlarında da çinko boratlar, kullanılan diğer alev geciktiricilere göre daha ucuz fiyatları ile artan bir kullanım oranına sahiptirler.

5.2. Öneriler

Yüksek sıcaklık boya içine katılacak pigment tane boyutunun 10 μm 'nin altına da olması için farklı yöntemlerin denenmesi,

Alkid esaslı reçine yerine değişik tür bağlayıcıların kullanılması ve uygun bağlayıcının tesbit edilmesi, Örneğin Silikon esaslı bağlayıcıların kullanılması,

Çinko levha yerine yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme kullanmak, Örneğin cam paneller,

Çinko boratın polimerlerde de yanmazlık etkisinin incelenmesi,

Çinko boratın tekstil ürünlerinde de alev geciktirici özelliğinin incelenmesi,

KAYNAKLAR

1. Toul, R., "Organik Bor Bileşikleri ve Üretim Teknolojisi", **Tübitak**, 7-77 (1987).
2. Cengiz, E., Özelleştirmenin Odağındaki Bor, **1. Uluslar arası Bor Sempozyumu**, Kütahya 20-25 (2001).
3. Etienn, C., Talking Turkey – An update on the Turkish minerals industry, **Industrial Minerals**, April 379 : 21-48 (1999).
4. Giúdice C. A. and Benítez J. C., "Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coatings" **Progress in Organic Coatings**, 42 (1-2) : 82-88 (2001).
5. Metaller Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, **Devlet Planlama Teşkilatı**, Ankara, DPT: 2628-ÖİK:639 (2001).
6. Yalçın, H., Gürü, M., "Malzeme Bilgisi", **Palme Yayıncılık**, Ankara, (2002).
7. Yılmaz, A. "Her Derde Deva Hazinemiz Bor", **Bilim ve Teknik Dergisi**, Sayı 414, 39-48 (2002).
8. "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu", **Bor Madenleri Alt Komisyonu Raporu**, D.P.T. 17-56 (2000).
9. Göktan, D., Ünsal, K., Kavas, A., Altuğ, T., Etibank Bigadiç Bor İşletmesi Civarındaki İçme Suyunda ve Bazı Besinlerde Bor İçeriği ile Bunların İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkisi, Nihai Rapor, **Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü**, İzmir, 15-97 (1995).
10. Acarkan, N., Bor Ürün Çeşitleri ve kullanım Alanları, **Maden Mühendisleri Odası Dergisi**, 29: 10-17 (2001).
11. Ademdir, O., "Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'deki Durumu", **Maden Mühendisleri Odası Dergisi**, 34: 7-11 (2001).
12. Fırat, A., "Bor Madenleri Alt Komisyonu Raporu", **DTP**, Ankara, 1-100 (2001).
13. Anac, S., Bilek, C., and Kanali, H., Processing Boron-Eti Holding upgrades Bigadic, **Industrial Minerals**, January 376 : 45-49 (1999).
14. "Türkiye'nin geleceğini aydınlatan ışık: Bor", **Konya Ticaret Odası Dergisi**, 173: 22-36 (2002).

15. Çinkı, M.M., “Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği”, **Ankara Ticaret Odası**, 60: 7-17, (2000).
16. Duman, İ., “Bor Madenleri ve Stratejik Bor Ürünleri” **Kimya Mühendisleri Odası Dergisi**, 35: 7-11 (2003).
17. “Ulusal maden varlığımız ve bor gerçeği”, **Ankara Ticaret Odası**, 57-169 (2001).
18. “Roskill Information Services Ltd”., **The Economy of Boron**, 1-7, (1999).
19. Şaylı, B., “An Assessment of Fertility in Boron – Exposed Turkish Subpops, 2. Evidence That Boron Has Effect o Human Reproduction” **Biogicial Trace Element Research**, 409-426 (1998).
20. Erol Z., “Boya En Yaygın Uygulanan Korozyon Kontrol Yöntemi” 1. Korozyon Sempozyum Bildirileri, **ODTÜ**, Ankara, 189-199 (1990).
21. “ITS Dyeing – Printing – Finishing”, **ITS**, 24–35 (1990).
22. Paul, S., “Surface Coatings Science and Technology”, John Willey and Sons, **USA**, 5-19 (1996).
23. Eppler, D.R. and Epller, R.A., The Relative Stability of Ceramic Pigments, **Ceramic Engineering Science Proceedings**, 18: 139-149 (1997).
24. Eppler, R.A., and Eppler, DR., Glazes and Glass Coatings, **Am. Ceram. Soc. Pub**, 35-56, (2000).
25. Myhren, A., Nelson, E., Manufacture of Zinc Borate, **United States Patent**, Patent tarihi:06.08.1946, No: 2,405,366, (1943).
26. Gui, H., Zhang, X., Liu, Y., Dong, W., Gao, J., Song, Z., Lai, J., Qiao, J., Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites, **Composites Science and Technology**, 67: 974-980 (2007).
27. Tektaş, E., Mergen, A., Çinko Borat Üretimi Ön Fizibilite Etüdü, **Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı**, Türkiye, (2003).
28. Blair, R., Gillete, Karlis, L., Hydrated Borate Products, **United States Patent**, Patent tarihi:24.03.1964, No: 3,126,352 (1958).
29. Nies, N., Beach, L., Hulbert, R., & Grove, G., Zinc Borate of Low Hydration and Method for Preparing Same, **United States Patent**, Patent tarihi:22.11.1970, No: 3,549,316 (1967).

30. Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, **Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı**, “Çinko Borat Üretim Raporu”, 27-35, Mayıs 2003.
31. Schubert, D., Process of Making Zinc Borate and Fire – Retarding Compositions Therof, **United States Patent**, Patent tarihi:30.09.1994, No:5,342,553 (1991).
32. Shete, A.V., Sawant, S.B., Pangarkar, V.G., “Kinetics of Fluid – Solid Reaction With an Insoluble Product: Zinc Borate by the Reaction of Boric Acid and Zinc Oxide”, **Science Direct**, 526 – 532 (2004).
33. Kirk – Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology”, Wiley – Interscience Publication, John Wiley and Sons, **Third Edition**, volume 4, p.106, volume 10, 361 – 365 (1981).
34. Weil, E.D., Patel, N.G., “Iron compounds in non-halogen flame-retardant polyamide systems”, **Polymer Degradation and Stability**, 291 – 296 (2003).
35. Garba, B., “Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods”, **Polymer Degradation and Stability**, 517 – 522 (1999).
36. Bourbigot, S., Bras, M.L., Leeuwendal, R., Shen, K.K., Schubert, D., “Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA”, **Polymer Degradation and Stability**, 419 – 425 (1999).
37. Hull, T.R., Quinn, R.E., Areri, I.G., Purser, D.A., “Combustion toxicity of fire retarded EVA”, **Polymer Degradation and Stability**, 235 – 242 (2002).
38. Carpentier, F., Bourbigot, S., Bras, M.L., Delobel, R., Foulon, M., “Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer – magnesium hydroxide / zinc borate formulations”, **Polymer Degradation and Stability**, 83 – 92 (2000).
39. Sain, M., Park, S.H., Suhara, F., Law, S., “Flame retardant and mechanical properties of natural fibre – PP composites containing magnesium hydroxide”, **Polymer Degradation and Stability**, 363 – 367 (2004).
40. Wallström, S., Strömberg, E., Karlsson, S., “Microbiological growth testing of polymeric materials: an evaluation of new methods”, **Polymer Testing**, 557 – 563 (2005).
41. Mosner, P., Kalendova, A., Koudelka, L., “Anticorrosion properties of SrO – ZnO – B₂O₃ – P₂O₅ pigments”, **Dyes and Pigments**, 29 – 34 (2000).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AYAR, Barış
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 03.04.1975 ÇORUM
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 229 27 24
 e-mail : barisayar@mynet.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh.	-
Lisans	Osmangazi Üniversitesi /Metalurji Müh.	2000
Lise	Çorum Atatürk Lisesi	1992

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2003-	Özel sektör	Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Sinema, Edebiyat, Müzik, Tiyatro, Spor