

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KLOR İÇERİKLİ MAGNEZYUM BORATLARIN BORİK ASİT KULLANILARAK,
KATI-HAL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

ERCÜMENT ŞAKİR GÜREL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. EMEK MÖRÖYDOR DERUN**

İSTANBUL, 2013

ÖNSÖZ

Hazırlanan bu çalışma 2012-2013 Güz Dönemi Kimya Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Tezi için hazırlanmış olup, “Klor İçerikli Magnezyum Boratların, Borik Asit Kullanılarak Katı-hal Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu” konusu işlenmiştir.

Macera hevesiyle başladığım yüksek lisans eğitimimde beni öğrencisi olarak kabul ederek, sorumluluk sahibi olmamı sağlayan tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN’a,

Çalışmamı yürütmemde laboratuvar imkânlarından yararlanmamı sağlayıp fikirleriyle çalışmaya ışık tutan eleştiri ve önerileriyle bana yol gösteren saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN’e,

Yapılan çalışmalarda deneylerin yürütülmesinde, deneysel verilerin yorumlanmasında yardımcı olan ve artık bir ağabey olarak gördüğüm Sayın Arş. Gör. Azmi Seyhun KIPÇAK’a, deneysel çalışmalar boyunca ve yapılan düzenlemelerde bana yardımcı olan sevgili arkadaşlarım, başta en büyük paya sahip olan Fatma Tuğçe ŞENBERBER, Tuğba İBROŞKA, Ayçin KAPLAN, gerekse tez aşamasında çeşitli yardım ve desteklerini aldığım başta kadim dostlarım Mustafa GÖÇEMEN ve Gürcan ERARSLAN olmak üzere, Serhan TINASTEPE, Burak TOPÇU, Yakup ŞAHİN, VICTOR KB CHOI ve tüm KCC Türkiye ailesine teşekkür etmek isterim.

Beni bu günlere getiren, ben herşeyden vazgeçtiğimde bile benim adıma vazgeçmeyen anneme, ablama, ağabeyime, yengeme ve varlıklarıyla huzur kaynağı olan Begüm’e, ikizlere...

Ercüment Şakir GÜREL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez	6
BÖLÜM 2	
MAGNEZYUM VE BOR ELEMENTLERİ.....	7
2.1 Magnezyum	7
2.2 Bor.....	10
2.2.1 Bor Elementinin Ticarileştirilmesi ve Dünyadaki Konumu.....	13
2.2.2 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	15
2.3 Bor Oksit (B_2O_3).....	16
2.4 Bor Mineralleri	17
2.4.1 Bor Bileşik ve Minerallerinin Kullanım Alanları.....	17
2.5 Sodyum Boratlar	20
2.5.1 Boraks (Tinkal) ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)	21
2.5.2 Kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)	22
2.6 Kalsiyum Boratlar	22
2.6.1 Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$).....	22
2.6.2 Pandermit ($Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$)	23
2.7 Sodyum-Kalsiyum Boratlar	23
2.7.1 Üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$)	23

2.7.2	Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	24
2.8	Magnezyum Boratlar	24
2.8.1	Kurnakovit, İnderit ve İnderborit	27
2.8.2	Admontit ($\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	29
2.8.3	Makalisterit ($\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	29
2.9	Klor İçerikli Magnezyum Borat ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$).....	30

BÖLÜM 3

MAGNEZYUM BORAT ÜRETİM METOTLARI VE LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALARI 32

3.1	Magnezyum Borat Üretim Metotları	32
3.1.1	Hidrotermal (Sıvı Hal) Sentez	32
3.1.2	Termal (Katı-Hal) Sentez	33
3.1.3	Mikrodalga Enerji Yöntemi ile Sentez	33
3.2	Literatürdeki Termal Sentez Yöntemi Kullanılarak Yapılmış Çalışmalar.....	34
3.2.1	Yüksek Güçte Ögütülmüş $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ ve MgO-B(OH)_3 Karışımlarından Magnezyum Borat Termal Sentezi	34
3.2.2	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ Seramiklerinin Üretimi ve Mikrodalga Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi.....	35
3.2.3	Tek Kristal Halde ve Nano Boyuttaki Magnezyum Boratın ($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$) Yapısı ve Oluşumu	36
3.2.4	Nano Boyutta Magnezyum Borat Üretimi	38
3.2.5	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ Bileşiklerinin Katı-hal ve Mikrodalga Yöntemle Sentezleri ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	39
3.2.6	Mekanik-Kimya ve Sinterleme Yöntemlerini Kullanarak Nano Boyutta $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ Sentezlenmesi.....	41
3.2.7	Magnezyum Borat ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) Nano Partiküllerinin Sentezi, Oluşum Mekanizması ve Yağlanma Özelliklerinin İncelenmesi.....	42
3.2.8	Kobalt İçeren Magnezyum Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu	43
3.2.9	270W Mikrodalga Işını Destekli, Katı-hal Metoduyla Magnezyum Borat Hidrat Sentezi.....	45

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 47

4.1	Hammaddeler ve Ön İşlemler	47
4.2	Karakterizasyon Ekipmanları.....	49
4.2.1	X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD).....	49
4.2.2	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Raman Spektroskopisi.....	49
4.2.3	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	50
4.3	Termal (Katı-Hal) Prosesi ile Üretim	51
4.3.1	Reaksiyon Oranları ve Parametreleri.....	51

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR	52
5.1 Hammaddelerin Karakterizasyon İşlemleri.....	52
5.1.1 Hammaddelerin XRD Paternleri.....	52
5.1.2 Hammaddelerin FT-IR Spektrumları ve Karakterizasyonu.....	53
5.2 Sentezlenen Numunelerin Analizleri	54
5.2.1 XRD Paternleri ve Yorumları	54
5.2.2 Sentezlenen Numunelerin FT-IR spektrumları.....	74
5.2.3 Sentezlenen Numunelerin Raman spektrumları	85
5.2.4 Sentezlenen Numunelerin SEM Analiz Sonuçları.....	96

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	104
KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	111

KISALTMA LİSTESİ

XRD	X-Işını Kırınımı
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu
IMA	Uluslararası Mineraloji Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 a. Magnezyum atomunun şematik gösterimi, b. Magnezyum metali	8
Şekil 2.2 Bor elementi.....	12
Şekil 2.3 a. Alfa rombohedral bor elementi atomları, b. Beta rombohedral bor elementi atomları	13
Şekil 2.4 Dünya bor rezervi dağılımı	14
Şekil 2.5 Türkiye'nin 2000-2011 yılları arasında yıllara göre değişen bor hasılatı	15
Şekil 2.6 a. Borik asit molekülünün şematik gösterimi, b. Bor oksit	16
Şekil 2.7 Bazı borik asit ve bor oksit reaksiyonları.....	18
Şekil 2.8 Kıtalarla göre bor bileşik ve minerallerinin kullanımları	19
Şekil 2.9 Tinkal, kolemanit ve üleksit mineralleri ve bazı reaksiyonları	21
Şekil 2.10 Boraks (Tinkal) mineralinin görünüşü	21
Şekil 2.11 Kolemanit mineralinin görünüşü	22
Şekil 2.12 Pandemit mineralinin görünüşü	23
Şekil 2.13 Üleksit mineralinin görünüşü	24
Şekil 2.14 Probertit mineralinin görünüşü	24
Şekil 2.15 a. İnderit minerali, b. Kurnakovit minerali	28
Şekil 2.16 İnderborit minerali	29
Şekil 2.17 Makalisterit minerali	29
Şekil 2.18 Borasit minerallerin çıkarıldığı yerler, a. Büyük Britanya, b. Almanya, c. Büyük Britanya Boulby madeni, d. Almanya Kalkberg madeni, e. Bolivya, f. Almanya Kalkberg madeni (farklı faz).....	31
Şekil 3.1 Obut tarafından yapılan çalışmada sentezlenen numunelerin XRD paternleri. (d. $Mg_3B_2O_6$, e. $Mg_2B_2O_5$, f. MgB_4O_7).....	35
Şekil 3.2 Dosler vd., tarafından yapılan çalışmada elde edilen numunelerin termal analizi.....	36
Şekil 3.3 Zhang vd., tarafından yapılan çalışmada elde edilen numunelerin SEM görüntüsü.....	37
Şekil 3.4 Zhang vd., tarafından yapılan çalışmada elde edilen numunelerin X-ışını kırınım paterni	38
Şekil 3.5 Elssfah vd. tarafından yapılan çalışmada elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a,b) ve EDS mikroanaliz spektrumu (c)	39
Şekil 3.6 1:3 mol oranı ve 700 watt mikrodalga ışını altında yapılan sentezin XRD paterni	40

Şekil 3.7	1:1 mol oranı ve 800°C reaksiyon sıcaklığında yapılan sentezin XRD paterni	40
Şekil 3.8	Li vd., tarafından yapılan çalışmada elde edilen numunelerin X-ışını kırınım paternleri.....	42
Şekil 3.9	Yüksek güçte öğütme işlemi sonunda elde edilen numunelerin SEM analizleri, a. NaCl, b. Magnezyum borat	42
Şekil 3.10	1000-1300°C (a), (b), (c), (d) ve toz haline getirilmiş 1200°C (e) sıcaklıklarda sentezlenen numunelerin XRD paternleri	43
Şekil 3.11	Sentezlenen numunelerin XRD paternleri	44
Şekil 3.12	Sentezlenen numunelerin renk kıyaslaması	44
Şekil 3.13	6-12 dakika numunelerinin XRD paternleri	45
Şekil 4.1	a. Retsch agat havan, b.Fritsch elek, c.Manfredi OL 57 pellet cihazı.....	48
Şekil 4.2	Hammadde karışımlarının peletleri	48
Şekil 4.3	Protherm marka, MOS 180/4 model fırın	48
Şekil 4.4	X-ışını kırınım cihazı.....	49
Şekil 4.5	a.FT-IR spektroskopisi, b.Raman spektroskopisi.....	50
Şekil 4.6	Taramalı Elektron Mikroskopu.....	50
Şekil 5.1	MgO XRD analizi.....	52
Şekil 5.2	H ₃ BO ₃ XRD analiz.....	52
Şekil 5.3	MgO, H ₃ BO ₃ , MgCl ₂ .6H ₂ O Hammaddelerinin FT-IR analizi	53
Şekil 5.4	MC-MO-H-800°C-30dk numunelerinin XRD paternleri.....	57
Şekil 5.5	MC-MO-H-800°C-60dk numunelerin XRD paternleri.....	58
Şekil 5.6	MC-MO-H-800°C-240dk numunelerinin XRD paternleri	59
Şekil 5.7	MC-MO-H-900°C-30dk numunelerinin XRD paternleri.....	62
Şekil 5.8	MC-MO-H-900°C-60dk numunelerinin XRD paternleri.....	63
Şekil 5.9	MC-MO-H-900°C-240dk numunelerinin XRD paternleri	64
Şekil 5.10	MC-MO-H-1000°C-30dk numunelerinin XRD paternleri	67
Şekil 5.11	MC-MO-H-1000°C-60dk numunelerinin XRD paternleri	68
Şekil 5.12	MC-MO-H-1000°C-240dk numunelerinin XRD paternleri	69
Şekil 5.13	Sentezlenen borasit skorlarının karşılaştırmalı grafiği.....	70
Şekil 5.14	MC-MO-H-800°C-240dk numunelerinin XRD paternleri	73
Şekil 5.16	MC-MO-H-800°C-60dk sentezleri FT-IR spektrumları.....	76
Şekil 5.17	MC-MO-H-800°C-240dk sentezleri FT-IR spektrumları.....	77
Şekil 5.18	MC-MO-H-900°C-30dk sentezleri FT-IR spektrumları.....	78
Şekil.5.19	MC-MO-H-900°C-60dk sentezleri FT-IR spektrumları.....	79
Şekil.5.20	MC-MO-H-900°C-240dk sentezleri FT-IR spektrumları.....	80
Şekil 5.21	MC-MO-H-1000°C-30dk sentezleri FT-IR spektrumları.....	81
Şekil 5.22	MC-MO-H-1000°C-60dk sentezleri FT-IR spektrumları.....	82
Şekil 5.23	MC-MO-H-1000°C-240dk sentezleri FT-IR spektrumları.....	83
Şekil 5.24	MC-MO-H-800°C-240dk sentezleri FT-IR spektrumları.....	84
Şekil 5.25	MC-MO-H-800°C-30dk sentezleri Raman spektrumları	86
Şekil 5.26	MC-MO-H-800°C-60dk sentezleri Raman spektrumları	87
Şekil 5.27	MC-MO-H-800°C-240dk sentezleri Raman spektrumları	88
Şekil 5.28	MC-MO-H-900°C-30dk sentezleri Raman spektrumları	89
Şekil 5.29	MC-MO-H-900°C-60dk sentezleri Raman spektrumları	90
Şekil 5.30	MC-MO-H-900°C-240dk sentezleri Raman spektrumları	91

Şekil 5.31	MC-MO-H-1000°C-30dk sentezleri Raman spektrumları	92
Şekil 5.32	MC-MO-H-1000°C-60dk sentezleri Raman spektrumları	93
Şekil 5.33	MC-MO-H-1000°C-240dk sentezleri Raman spektrumları	94
Şekil 5.34	MC-MO-H-800°C-240dk MgCl ₂ mol oranları iki katına çıkarılmış sentezlerin Raman spektrumları.....	95
Şekil 5.35	MC-MO-H-2-4-14-800°C-240dk SEM görüntüeri	
	a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x	97
Şekil 5.36	MC-MO-H-2-4-15-800°C-240dk SEM görüntüeri	
	a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x	98
Şekil 5.37	MC-MO-H-2-5-13-800°C-240dk SEM görüntüeri	
	a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x	99
Şekil 5.38	MC-MO-H-2-5-14-800°C-240dk SEM görüntüeri	
	a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x	100
Şekil 5.39	MC-MO-H-2-5-15-800°C-240dk SEM görüntüeri	
	a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x	101
Şekil 5.40	MC-MO-H-2-6-13-800°C-240dk SEM görüntüeri	
	a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x	102
Şekil 6.1	Sentezlerin numunelerinin verim analizleri a. MC-MO-H-800°C-240dk,.....	
	b. MC-MO-H-900°C-240dk, c. MC-MO-H-1000°C-240dk,	
	d. MgCl ₂ miktarı 2 katına çıkarılmış MC-MO-H-800°C-240dk sentezi.....	106

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1	Klor içerikli magnezyum borat bileşikleri 6
Çizelge 2.1	Magnezyum elementinin fiziksel özellikleri 7
Çizelge 2.2	Bor elementinin atomik yapı, kimyasal ve fiziksel özellikleri. 10
Çizelge 2.3	Bazı değerli Bor Mineral/Bileşikleri 17
Çizelge 2.4	Magnezyum borat özellikleri ve bu özelliklere göre kullanım 25
Çizelge 2.5	Bazı magnezyum borat mineralleri, kimyasal formülleri ve 27
Çizelge 3.1	Derun vd., tarafından yapılan çalışmaların sonucunda elde edilen..... 46
Çizelge 4.1	Reaksiyona giren hammaddelerin oranları 51
Çizelge 5.1	Hammaddeleri XRD analiz Sonuçları 53
Çizelge 5.2	FT-IR ATR inorganik kütüphane sonuçları 54
Çizelge 5.3	800°C'de yapılan sentezler 55
Çizelge 5.4	900°C'de yapılan sentezler 60
Çizelge 5.5	1000°C'de yapılan sentezler 65
Çizelge 5.6	800°C'de MgCl ₂ .6H ₂ O miktarı 2 katına çıkartılarak yapılan 71
Çizelge 5.7	FT-IR pik değerleri ve gerilmeleri 74
Çizelge 5.8	Numunelerin Raman pik değerleri ve gerilimleri 85
Çizelge 5.9	Yüksek skorlu numuneler ve reaksiyonlar..... 96

KLOR İÇERİKLİ MAGNEZYUM BORATLARIN BORİK ASİT KULLANILARAK, KATI-HAL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Kimya Mühendisi Ercüment Ş. GÜREL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Dünya’da çeşitli mineral formları halinde bulunan magnezyum boratlar, temizlik ajanı ve endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır. Magnezyum borat minerallerinin endüstriyel hammadde olarak kullanılabilirliklerini, sahip oldukları çok iyi termal ve mekanik özellikler sağlar. Endüstride yüksek saflıkta bor üretimi pahalı ve zorlu bir süreçtir. Magnezyum borat mineralleri yüksek bor içeriğinden dolayı, dünya pazarında hammadde ihtiyacına cevap verebilecek niteliktedirler.

Magnezyum borat klorür olarak da adlandırılan borasit ($Mg_3B_7O_{13}Cl$) ferroelektrik ve ferromanyetik özellikli sentetik borasit elde etmek için kaynak olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yapısında %62,2 gibi çok yüksek yüzdede B_2O_3 bulundurması da borasit mineralinin önemini arttırmıştır. Dünya üzerindeki rezervleri Orta Avrupa, Rusya, Bolivya ve Çin’de bulunan borasit minerali; deniz suyu, halit ve jipslerin çökmesiyle doğal olarak oluşmaktadır. Oluşan borasit mineralinin sertliği 7-7,5 mohs civarındadır. Genelde kristal halde bulunmaktadır. Ayrıca borasit mineralinin düşük ve yüksek sıcaklıkta ortaya çıkan 2 fazı mevcuttur. Bu fazlardan düşük sıcaklıkta ortaya çıkan fazın ferroelektrik özelliği yüksektir. Çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadığı sürece termal açıdan

kararlı olduğundan dolayı daha fazla tercih edilmektedir. Bunun yanında yapay magnezyum borat sentezlenebilmesi için 3 temel yöntem mevcuttur. Bunlar hidrotermal, termal ve mikrodalga yöntemleridir. Borasit dışında Shabinit ($Mg_5(BO_3)Cl_2(OH)_5 \cdot 4(H_2O)$) ismi verilen ve yapısında kristal su bulunduran klor içerikli magnezyum borat minerali de mevcuttur. Ancak bor içeriği bakımından çok zayıf olduğundan ve yapısında su bulundurduğundan dolayı fazla tercih edilmemektedir.

Yapılmış olan bu tez çalışmasında magnezyum klorür $MgCl_2$, Magnezyum oksit (MgO) ve borik asit (H_3BO_3) kullanılarak katı-hal (termal) yöntemi ile klor içerikli magnezyum borat üretimi amaçlanmıştır.

Yapılan sentezler ve sentezlenen numunelerin XRD, FT-IR ve Raman analizleri sonucunda borasit kristal skor olarak en yüksek olduğu reaksiyonun MC-MO-H-800°C-240dk kodlu reaksiyon olduğu gözlenmiştir. Bundan yola çıkılarak aynı reaksiyon magnezyum klorür mol oranını 2 katına çıkartılarak tekrar edilmiştir. Elde edilen sonuçların olumlu olduğu görülmüştür ve bu çalışma için optimum reaksiyon olduğu belirlenmiştir. XRD piklerinin kimlik doğrulaması sonucunda, tüm reaksiyon sıcaklıklarında 01-073-2107 referans koduna sahip borasit mineralinin oluştuğu görülmüştür. Yapılan SEM analizleriyle de optimize reaksiyondan elde edilen numunelerin nano boyutta olduğu belirlenmiştir. En son olarak reaksiyon verimlerinin % 80'in üzerinde olduğu hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum Borat, Magnezyum Klorür, Bor, Termal Sentez, Borasit.

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CHLORIDE CONTAINING
MAGNESIUM BORATE, USING BORIC ACID WITH SOLID STATE SYNTHESIS**

Chemical Engineer Ercument Sakir GUREL

Department of Chemical Engineering

M.Sc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Emek MOROYDOR DERUN

Magnesium borate minerals, which occur in various forms over the world, are used as cleaning agents and industrial raw materials. Due to their stronger thermal and mechanical properties, they can be used in industry as raw materials. Production of pure boron is hard and expensive process. Because of the high boron content, magnesium borate minerals are to meet the needs of raw materials in world market.

Boracite ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$), which is called magnesium borate chloride mineral, used as the source for obtaining synthetic boracite with ferro electric and ferromagnetic properties. In addition a very high percentage of %62,2 possession of B_2O_3 structure of the mineral increased the importance of boracite. Boracite which has reserves in Central Europa, Russia, Bolivia and China, consist of natural sea water and gypsum precipitation. Formed boracite mineral hardness is about 7 to 7,5 mohs. It is usually found in crystalline form. Boracite mineral is low and high temperatures the result in 2 phases. These phases occur at lower temperatures higher than the phase ferroelectric

property. Unless it runs at very high temperatures are preferred because it is more thermally stable. In addition, three basic methods are available for artificial obtained in magnesium borate. These are hydrothermal, thermal and microwave methods. Except boracite, there is hydrate magnesium chloride mineral which is called shabinite ($\text{Mg}_5(\text{BO}_3)\text{Cl}_2(\text{OH})_5 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$). However, it is not preferred because of its crystal water in its structure.

In this study, it is aimed to synthesize of magnesium borate chloride with thermal method. Magnesium chloride, magnesium oxide and boric acid are the raw materials

According to the results of XRD, FT-IR and Raman Spectroscopy analysis, the highest score of boacite is seen at the code of reaction conditions in MC-MO-H-800°C-240min. In a similar way, same reaction repeated at the mole ratio of magnesium chloride raised to 2 times. Compatible results are obtained. XRD results show that boracite mineral with the reference code "01-071-750" is synthesized. According to the SEM surface photos of optimized products, synthesized minerals are found in nano scale. At the end, calculated reaction efficiency is higher than 80 percentage.

Keywords: Magnesium Borate, Magnesium Chloride, Boron, Thermal Synthesis, Boracite.

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Magnezyum borat mineralleri diğer bor minerallerine göre son on yılda dikkatleri üzerine çekmiştir. Bor minerallerinin sahip oldukları özelliklerin yanında magnezyum borat mineralleri, anti-korozif özelliğe sahiptirler. Yalıtım malzemesi olarak kullanılabilmeleri, yüksek mukavemete ve yüksek ısı direncine sahip olmaları magnezyum borat minerallerinin önemini arttırmaktadır. Magnezyum borat mineralleri sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi olarak kullanılabilirler; düşük molekül ağırlıkları ve hem doğal olarak hem de sentetik olarak kolayca elde edilebilmelerinden dolayı, endüstri ve araştırmacılardan büyük ilgi görmektedirler. Magnezyum borat minerallerinin içerdikleri bor elementinin yanında magnezyum elementini de içermeleri tarım sektöründe de zirai ilaç olarak kullanılabilmesini sağlamıştır. Magnezyum borat mineralleri içerdikleri bor elementinin atomik özelliklerinden dolayı nötron ve gama ışınlarına karşı dayanıklı malzeme üretimine elverişlidir.

Bir magnezyum borat minerali olan borasit minerali de genel olarak Almanya, Rusya, Bolivya ve Çin'deki bor madenleri ve göl yataklarından çıkarılır. Diğer bor minerallerine göre %62,2 gibi çok yüksek B_2O_3 yüzdesine sahip olması borasit mineralinin önemini bir hammadde olarak arttırmaktadır. Bunun yanında borasit minerali deterjan endüstrisinde kullanılır. Borasit mineralinin kullanışlı bir mineral olması ve sanayide yarar sağlaması da mineralin bir artısıdır. Magnezyum borat mineralleri, magnezyum ve klor kaynağı olarak da kullanılabilir.

Genel olarak kullanılan magnezyum boratlar üç farklı yöntemle üretilir. Bunlar termal, hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemleridir. Termal (katı-hal) sentez yönteminde reaksiyonu oluşturacak hammaddeler toz haline getirilir. Yüksek sıcaklık koşullarında ürün sentezlenir. Hidro-termal (sıvı-hal) sentez yöntemi, hammaddelerden sıvı ortam içerisinde sentez prensibine dayalıdır. Hidrotermal sentez yönteminde düzgün tek kristal yapı elde edilebilmektedir. Son olarak mikrodalga sentez yöntemi kullanılır. Bu sentez yönteminde hammaddeler mikrodalga ışınları yardımıyla reaksiyona girerler. Ancak mikrodalga yönteminin dezavantajı, yüksek ölçekli reaksiyonlarda başarı ile kullanılamamasıdır.

Obut'un (2007) yaptığı çalışmada yüksek güçte öğütülmüş $MgO:B_2O_3$ karışımı 1:0,125, 1:0,25, 1:0,5, 1:1, 1:2 oranlarında karıştırarak, 500-900°C reaksiyon sıcaklıklarında magnezyum borat elde edilmeye çalışılmıştır. Çalışma sonuçlarında elde edilen numunelerin XRD paternlerine göre magnezyum borat oluşumunun $MgO:B_2O_3$ 1:0,5 oranında başladığını ve sonra daha gelişmiş ve hidratlı magnezyum borat fazlarının elde edildiği belirtilmiştir. Yine aynı şekilde elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçlarına göre 900°C'de $MgO:B_2O_3$ 'ten 1:0,5 ve 1:2 oranlarında hidratlı olmayan $Mg_2B_2O_5$ fazının elde edildiği görülmüştür [1].

Dosler vd., (2004) yaptıkları çalışmada çift aşamalı reaksiyonda $Mg_2B_2O_5$ ve $Mg_3B_2O_6$ minerallerini elde etmeyi amaçlamışlardır. Çalışmalarında, MgO ve H_3BO_3 hammaddelerini kullanmışlardır. Reaksiyon öncesinde hammaddeler 3 mm çaplı ZrO_2 ile partikül çapı 1 μm çapa düşecek şekilde öğütülmüştür. İki aşamalı reaksiyonun ilk aşamasında 600-1200°C sıcaklıkta 600 dakika, ikinci aşamada ise $Mg_2B_2O_5$ ve $Mg_3B_2O_6$, 1250-1280°C ve 1200-1300°C sıcaklıklarda sentez yapılmıştır. Reaksiyonun ilk aşamasında elde edilen numunelerin B_2O_3 kaybı göz önünde bulundurularak magnezyum borat hesabı yapılmıştır. Reaksiyonlar sonucunda çalışmada 900°C'de $Mg_3B_2O_6$ bileşiğinin baskın faz olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla beraber 1000°C'ye çıkıldığı zaman ana fazın $Mg_2B_2O_5$ bileşiğine geçtiği görülmüştür [2].

Zhang vd., (2006) yaptıkları çalışmada Bor elementi ve MgO (Magnezyum Oksit) hammaddelerini kullanmışlardır. İlk aşamada B:MgO oranı 1:1 olarak karışım hazırlanıp 8 saat boyunca inert argon ortamında öğütülmüştür. Daha sonra ise kuartz bot içinde

yatay ocağa konulmuştur. Ar/H₂O karışımli gaz ile ocak 1100°C sıcaklığa kadar ısıtılıp 90 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Daha sonra elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerine göre, kemer görünümlü 100-300 nm uzunluğunda ve birkaç mikrometre genişliğinde ürün saptanmıştır. Ürünlerin EDS mikroanalizleri sonunda yaklaşık Mg:B:O atomları oranının 1:0,7:2 olduğu görülmüştür. Bu oranının Mg₃B₂O₆ magnezyum borat bileşiğinin kimyasal yapısına çok benzer olduğu ifade edilmiştir [3].

Ellsfah vd., (2007) daha önce yapılmış çalışmaların dışında yeni magnezyum kaynağı olarak Mg(OH)₂ ve H₃BO₃ hammaddelerini kullanarak nano boyutta magnezyum borat üretimi gerçekleştirmişlerdir. İlk önce ince toz haline öğütölüp homojen olarak karıştırılan hammaddeler, 900°C sıcaklıkta 3 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçlarına göre 70-120 nm gibi değişen çap aralığında nanoboyutta magnezyum borat elde edildiği tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda da elde edilen borat mineralinin Mg₂B₂O₅ olduğu tespit edilmiştir [4].

Güler vd., (2009) yaptıkları çalışmada hem termal hemde mikrodalga yöntem kullanılarak magnezyum borat sentezlemeyi amaçlamışlardır. Termal sentez aşamasında, sırasıyla MgO (Magnezyum Oksit) ve H₃BO₃ hammddeleri 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 ve 1:6 oranlarında homojen şekilde karıştırılarak, 500°C reaksiyon sıcaklığı ile sentezlenmiştir. Daha sonra 100°C sıcaklık farkıyla denenerek 900°C sıcaklığa kadar reaksiyona sokulmuştur. Mikrodalga sentez aşamasında ise Mg(NO₃).6H₂O (Magnezyum Nitrat Hekzahidrat), H₃BO₃ (Borik Asit) ve MgO (Magnezyum Oksit) termal sentez aşaması ile aynı oranlarda hazırlanarak 750 watt mikrodalga ışını altında 10 dakika boyunca tutularak reaksiyona sokulmuşlardır. Elde edilen numunelerin analizleri sonucunda termal sentez ile üretilen numunelerin 500°C sıcaklıkta reaksiyonun başlamadığı, 600°C sıcaklıkta reaksiyonun yetersiz olduğu ve 700°C sıcaklıkta ise kristallenmenin başladığı tespit edilmiştir. 900°C sıcaklıkta ise yüksek saflıkta Mg₂B₂O₅ bileşiği elde edilmiştir. Mikrodalga sentez ile üretilen numunelerin analiz sonucunda amorf oldukları anlaşılmıştır [5].

Li vd., (2010) yaptıkları çalışmada, başlatıcı hammadde olarak kullanılan MgO ve B₂O₃ bileşiklerinin aksine MgCl₂.6H₂O ve NaBH₄ kullanmışlardır. 0,1 mol MgCl₂.6H₂O ve 0,2 mol NaBH₄ karışımı oluşturularak 5-20 mm çaplı 250 ml zirkonyum dioksit içinde öğütülmüştür. Elde edilen numunelerin reaksiyondan sonraki SEM görüntülerinden, yumak şeklinde kristallerin kaybolduğu ve sopa görünümlü kristallerin yarıçapının 200 nm ve genişliğinin 4-5 µm olduğu gözlemlenmiştir. Bu sopa görünümlü kristallerin Mg₂B₂O₅ olduğu anlaşılmıştır. Son ürün olarakta Mg₂B₂O₅ ve MgB₄O₇ karışımı elde edildiği analizlerden saptanmıştır [6].

Zeng vd., (2008) hidrat magnezyum boratı 1:2 oranında grafit tozuyla karıştırıp 5MPa basınçta pelet haline getirilmiştir. Bu peletler 1000-1300°C sıcaklıklar arasında 10°C/dakika hızla ısıtılmıştır. Oluşan ürün alkolle ultrasonik banyoda çözülmüş ve nano boyuttaki Mg₂B₂O₅ tanecikleri elde edilmiştir [7].

Girgin vd., (2009) yaptıkları çalışmada pigment eldesine yönelik kobalt içerikli magnezyum borat elde etmeyi hedeflemişlerdir. MgO (Magnezyum Oksit), H₃BO₃ (Borik Asit) ve Co(II)(NO₃)₂.6H₂O (Magnezyum Nitrat Heptahidrat) hammaddeleri kullanılmıştır. Reaksiyonlar sonucunda farklı oranlarda kobalt içeren m-Mg₂B₂O₅, t-Mg₂B₂O₅, Mg₃B₂O₆ ve MgB₄O₇ elde edilmiştir. Bu numunelerin yanında renk kıyaslamalarında kullanılabilmesi amacıyla stokiometrik olarak daha fazla miktarda kobalt içeren Co_{0,5}Mg_{0,5}B₄O₇ (%14,97 Co) ve CoMg₂B₂O₆ (%26,17 Co) bileşikleri üretilmiştir. Bu magnezyum boratlar ise katkısız, %0,1 ve %1 oranlarda olmuştur. Elde edilen numunelerin analizlerinde %1'e kadar kobalt katkılı numunelerde kayda değer bir değişiklik olmazken, bu miktarın üzerindeki numunelerde kobalt içeriğinin yükselmesinden dolayı renk değişimi gözlenmiştir [8].

Derun vd., (2012) yaptıkları çalışmada mikrodalga sentez yöntemi kullanılmıştır. Sırasıyla MgO (Magnezyum Oksit) ve H₃BO₃ (Borik Asit) hammaddeleri öğütülerek 75µm altında partikül boyutuna indirilmiştir. Molar olarak 1:4 oranında karıştırılarak, 100 bar basınçta 2 dakika preslenmiş ve pelet haline getirilmiştir. Bu peletler 270 watt mikrodalga ışını altında 6, 8, 10 ve 12 dakika reaksiyona sokulmuşlardır. Reaksiyon sonucunda elde edilen numunelerin analizleri yardımıyla 270 watt ve 8 dakikalık

numunelerin sonuçlarının çok iyi olduklarını görmüşlerdir. Ayrıca 270 watt ve 8 dakikada elde edilen numunelerin XRD kristal skorlarının 52 olduğu belirtilmiştir [9].

Yapılan literatür taraması sonucunda magnezyum boratlar ile ilgili başarılı çalışmalara rastlanmıştır. Ancak klor içerikli magnezyum boratlara ait bir veriye rastlanmamıştır. Yapılacak olan bu çalışmada klor içerikli magnezyum borat bileşiğiyle ilgili üretim metodu geliştirilecek ve literatürdeki boşluk doldurulmaya çalışılacaktır.

1.2 Tezin Amacı

Dünya bor rezervinin %72'si gibi büyük bir kısmının Türkiye'de olması nedeniyle, bor ekonomisinin yüksek olduğu bilinmektedir. Ancak magnezyum borat minerallerinin bu ekonomideki payının çok az olduğu görülmektedir.

Diğer bor mineralleri gibi spesifik özelliklere sahip olmasına rağmen magnezyum borat mineralleri ile ilgili çalışmalara yeni başlanılmıştır. Yüksek B_2O_3 yüzdesine sahip olan, Almanya, Rusya, Bolivya ve Çin'deki kaynaklardan temin edilen klor içerikli magnezyum boratın sentezine yönelik ise yapılmış kayda değer çalışma bulunamamıştır. Bu çalışmada, termal sentez yöntemiyle $MgCl_2$ (Magnezyum Klorür Hekzahidrat), MgO (Magnezyum Oksit) ve H_3BO_3 (Borik Asit) klor içerikli magnezyum borat sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Termal yöntem üzerine yapılan literatür çalışmaları göz önüne alındığında, magnezyum boratların kristallenmesi $700^\circ C$ 'de başladığı görülmüştür. $800-900^\circ C$ civarında yüksek kristallik elde edildiği görülmüştür. Bu sıcaklıklarda teorik reaksiyon verileri göz önüne alındığında ise sırasıyla Cl (Klor), Mg (Magnezyum) ve B (Bor) atomik oranının 1:5:14 olduğu görülmüştür. Bu sebeple bu orana yakın olan 10 adet oran seçilmiştir. Bunun yanında literatürde yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, termal sentez yöntemiyle magnezyum borat sentezinde 0,5 ve 6 saat arası reaksiyon süreleri denendiği görülmüştür. Bu çalışmaların sonuçlarına göre ise 30, 60 ve 240 dakika reaksiyon sürelerinde sentezler denenmiştir.

Ürünlerin sentezinin ardından karakterizasyon işlemleri için XRD (X Işını Kırınımı), FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), Raman ve SEM (Taramalı Elektron

Mikroskobu) teknikleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar ve sonuç kısmında bu tekniklerle elde edilen analiz sonuçlarına geniş yer verilmiştir.

1.3 Hipotez

Borat mineralleri, sahip oldukları önemli özellikleri sayesinde endüstriyel alanda stratejik öneme sahip hale gelmiştir. Türkiye’de bulunan dünya bor rezervinin %72’lik parçası ve genel anlamıyla bor ekonomisi göz önüne alındığı zaman magnezyum borat minerallerinin bu pazarda çok küçük bir payı olması üzerinde durulması gereken bir konu olmuştur. Ayrıca klor içerikli magnezyum boratın %62,2 gibi yüksek B_2O_3 içeriği olmasına rağmen, yapılmış kayda değer hiçbir çalışma bulunmamaktadır.

Türkiye’de bulunan magnezyum boratlar inderit ve kurnakovit yapısındadır. Dünya çapında bakıldığı zaman (Çizelge 1.1) ise Amerika, Bolivya, Fransa, Almanya, İngiltere, Rusya, Kazakistan ve Çin’de de magnezyum borat minerallerinin rezervleri görülmektedir. Klor içerikli magnezyum borat minerali rezervleri dikkate alındığında ise Almanya, Rusya, Çin, Kazakistan ve Bolivya’da bulunduğu görülmektedir. Bu çalışmanın amaçları, öncelikle doğal olarak elde edilen klor içerikli magnezyum borat için sentetik olarak bir üretim metodu geliştirmek ve gelecekte yapılacak çalışmalar için bir mihenk taşı oluşturabilmektir. Bunun yanında magnezyum borat mineralleri için yeni çalışmalara yol açabilmek, ülkemizde magnezyum borat minerallerinin üretimini arttırmak ve bor ekonomisini yükseltmektir.

Çizelge 1.1 Klor içerikli magnezyum borat bileşikleri [10]

Mineral Adı	Mineral Formülü	Mineralin Çıkartıldığı Yer
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	Almanya, Rusya, Çin
Shabyinit	$Mg_5(BO_3)(Cl, OH)_2 \cdot 4H_2O$	Rusya
Karlit	$Mg_7(BO_3)_3(OH, Cl)_5$	Fransa

BÖLÜM 2

MAGNEZYUM VE BOR ELEMENTLERİ

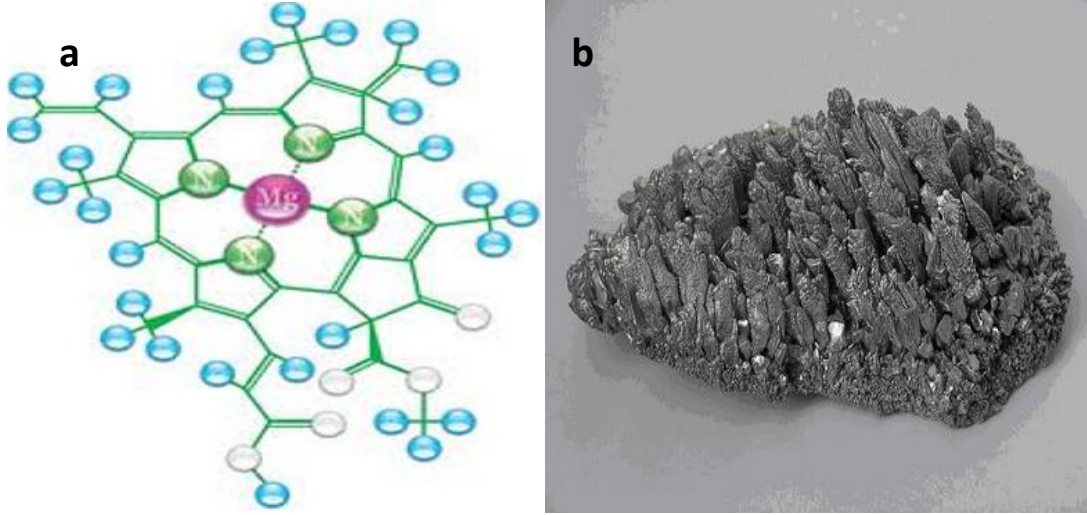
2.1 Magnezyum

Magnezyum (Mg) elementi bilinen en hafif metallerden biri olmasıyla beraber gümüş beyazlığında bir elementtir. Magnezyum elementine ait 20°C sıcaklıktaki fiziksel özellikler Çizelge 2.1’ de verilmiştir [11].

Çizelge 2.1 Magnezyum elementinin fiziksel özellikleri [11]

Atom Numarası	12
Atom Ağırlığı (g/mol)	24,312
Ergime noktası (°C)	650
Kaynama noktası (°C)	1103±8
Yoğunluk (g/cm ³)	1,738
Elektrik iletkenliği (m/K)	22,2
Isıl iletkenlik (W/m.K)	154
Özgül ısı kapasitesi (J/kg.K)	1047
Ort. ısıl gen. kats.(μm/(m.°C)) (0-100°C)	26

Toprakta en çok bulunan elementler içinde, magnezyum elementi 8. sırada yer almaktadır. Çoğunlukla iki mineral halinde bulunmaktadır. Bunlar magnezit ($MgCO_3$) ve dolomit $MgCa(CO_3)_2$ bileşikleridir. Öteki mineralleri magnezyum klorürler, magnezyum sülfatlar ve magnezyum silikatlar olarak bulunmaktadır [11].



Şekil 2.1 a. Magnezyum atomunun şematik gösterimi [12], b. Magnezyum metali [11]

1695 yılında İngiliz botanikçi Nehemiah Grew, epsom tozu adı altında o zamanlar bilinmeyen bir metal olan magnezyum sülfatı bulmuştur. 1755 yılında Joseph Black tarafından İngiltere’de bulunan bor elementinin elde edilmesiyle aynı tarih olan 1808’de yine Humphry Davy tarafından saf olarak magnezya ve cıva (II) oksit (HgO) karışımından izole edilerek elde edilmiştir.

Magnezyum büyük ölçüde elektropozitif olduğu için, sıcak suyla hidrojen oluşturacak biçimde tepkimeye girer. Bu tepkime, soğuk suda belli bir ölçüde zayıflar. Cıvayla karıştırıldığında, magnezyum, hem soğuk hem de sıcak suda kolayca ayrışır. Oksijeni normal oranlarda olan bir ortamda, magnezyum metali, kör edici bir ışık ve çok yüksek ısı çıkararak yanar. Bu tepkimede hem magnezyum oksit (MgO), hem de magnezyum nitrür (Mg_3N_2) açığa çıkar. Şiddetli yandığından dolayı magnezyum dikkatle işlem görmesi gereken maddeler sınıfındadır. Bununla birlikte, yanarken çıkardığı ışıktan, yapay ışıklı fotoğraf tekniğinde ve piroteknikte yararlanır. Flash ışığından önce fotoğraf çekilirken ışık kaynağı olarak magnezyum kullanıldığı bilinmektedir. Magnezyum tüm yalın asitlerde kolayca çözünür. Buna karşılık, soğuk baz çözeltilerinde

özünmesi oldukça zordur. Bunun nedeni, koruyucu magnezyum oksitlerin oluşumu olduğu düşünölmektedir.

Magnezyum, ateşe dayanıklılık özelliğıyle, günümüzde erimeyen astarların ve yanmaz kâğıtların yapımında kullanılır. Magnezyum metali, alüminyuma oranla üç kat hafif olduğu için havacılık endüstrisinde, uçak ve füze yapımında kendine yer bulmaktadır. Radar izleme tablolarında, antenlerde, güç devrelerinde, teyp bantlarının makaralarında, plaklarda, el telsizlerinde ve değişik tür şasilerin üretiminde magnezyumdan yararlanılır. Magnezyumun bileşiklerinin özgül ağırlığının düşük olması ve işlenebilir olması magnezyumun kullanımını daha da arttırır [11].

Magnezyum oksit (MgO), magnezyum karbonatın özel potalarda korlaşana kadar ısıtılmasıyla elde edilebilir. Kor halindeki magnezyum oksit, beyaz ve yumuşaktır; ama sıcaklık arttıkça, daha ağır ve daha yoğun bir maddeye dönüşür. Bu maddeye kavrulmuş magnezya adı verilir. Erime derecesi 2800°C olan bu bileşik, çok zayıf ısı iletkenliğine sahip olduğu için, erimez astarların yapımında kullanılmaya elverişlidir.

Magnezyum oksitin sıcak suda çözüldürölmesiyle magnezyum hidroksit [Mg(OH)₂] elde edilir. Bu madde, sulu magnezya adıyla tanınır. Kullanımı yaygın olan bir müshildir. Ancak en önemlisi, metal magnezyumun üretilmesinde ham madde işlevi görür. Magnezyum hidroksit, deniz suyundan ayrıştırıldıktan sonra, kireçle çökeltilir ve magnezyum klorüre dönüştürölür. Daha sonra da, elektroliz yoluyla metal magnezyum elde edilir. Magnezyum klorürün önemi, yalnızca magnezyum üretiminde ara madde işlevi görmesinden değil, çimento üretimindeki rolünden de gelir. Çimento yapımında, magnezyum klorür ile magnezyum oksit birleştirilerek, ürünün sert ve dayanıklı olması sağlanır.

Magnezyum sülfat (MgSO₄), maden sularının buharlaştırılmasıyla elde edilir. Sulu çözeltide, çeşitli hidratlar oluşturur. Bunların en çok bilinenleri 1 ve 7 molekül su kapsayan hidratlı bileşikleridir. Bunlar MgSO₄.H₂O ve MgSO₄.7H₂O'dır.Özellikle MgSO₄.7H₂O bileşigi ilaç ve dokuma sanayilerinde sıkça kullanılır.

Magnezit ve dolomit, magnezyum karbonatın (MgCO₃) doğada bulunan biçimleridir. Dolomit, kalsiyum karbonatın sulu çözeltide, karbon dioksitle kalsinlemesiyle açığa

çıkarılmaktadır. Magnezyum karbonat, kalsiyum karbonattan daha önce çözünerek, daha sonra açığa çıkarılan magnezyum bikarbonat'ı $[Mg(HCO_3)_2]$ oluşturur.

Magnezyum bitki klorofilinin yeşil rengi veren yapıtaşı olduğundan dolayı doğal yaşamın sürebilmesi için önemli bir malzemedir. Bu özelliğinden dolayı yeşil rengi veren pigment olarak kullanılabilir [11].

2.2 Bor

Periyodik tablonun 5A grubunda bulunan bor (Çizelge 2.2) elementinin tarihte ilk defa Babiller tarafından kullanıldığı bilinmektedir. Bor elementi atom numaraları 10 ve 11 olan iki farklı izotoptan oluşmaktadır. Genelde dünyanın oluşmu sırasındaki sıcaklıktan dolayı bor elementi ve mineralleri yer kabuğuna yakın yerlerde, kayalarda ve sularda bulunur. Topraktaki içeriği 10-20 ppm arasında değişmekte olan bor, Amerika kıtasından Orta Asya'ya kadar uzanan bölgelerde yüksek oranda bulunur. Kayalarda ve denizlerde de bu oran sırasıyla 0,5-0,2 ppm değerlerine düşmektedir [14], [15].

Çizelge 2.2 Bor elementinin atomik yapı, kimyasal ve fiziksel özellikleri [14], [15].

Atomik Yapı Özellikleri	
Atomik Çap (A)	1,17
Atomik Hacim (cm^3/mol)	4,6
Kristal Yapı	Rombohedral
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2 2s^2 2p^1$
İyonik Çap (A)	0,23
Yüksüz Halde Elektron Sayısı	5
Nötron Sayısı	6

Çizelge 2.2 Bor elementinin atomik yapı, kimyasal ve fiziksel özellikleri (devamı) [14], [15]

Kimyasal Özellikleri	
Elektrokimyasal Eşdeğer (g/amp-h]	0,1344
Elektronegativite (Pauling)	2,04
Füzyon Isısı (kJ/mol)	50,2
İyonizasyon Potansiyeli (1. , 2. ve 3.)	8,298, 25,154 ve 37,93
Fiziksel Özellikler	
Atomik kütlesi (g/mol)	10,811
Kaynama Noktası (K, °C, F)	4275, 4002, 7236
Termal Genleşme Katsayısı (cm/°C(0°C))	0,0000083
Elektriksel Kondüktivite (cm ⁻¹)	1,0.E ⁻¹⁶
Termal Kondüktivite (W/cmK)	0,274
Yoğunluk (g/cm ³ (300K))	2,34
Görünüş	Sarı-Kahverengi Kristal
Elastik Modülü (GPa ⁻¹)	320
Atomizasyon Entalpisi (kJ/mol (25°C))	573,2
Füzyon Entalpisi (kJ/mol)	22,18
Buharlaşma Entalpisi (kJ/mol)	480
Mohs Sertliği (mohs)	9,3
Vickers Sertliği MN/m ²	49000
Buharlaşma Isısı (kJ/mol)	489,7
Ergime Noktası (K, °C, F)	2573, 2300, 4172
Molar Hacmi (cm ³ /mol)	4,68
Spesifik Isı (J/gK)	1,02

Bor elementi (Şekil 2.2) doğada saf halde bulunmadığından, bileşik ve mineraller halinde bulunur. Bu bileşik ve minerallerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu yatakları, daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak ve hidrotermal aktivitenin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır. Özellikle Türkiye, dünya bor rezervinin çok büyük bir miktarını elinde bulundurduğundan dolayı yüksek stratejik öneme sahiptir [9], [14], [15].

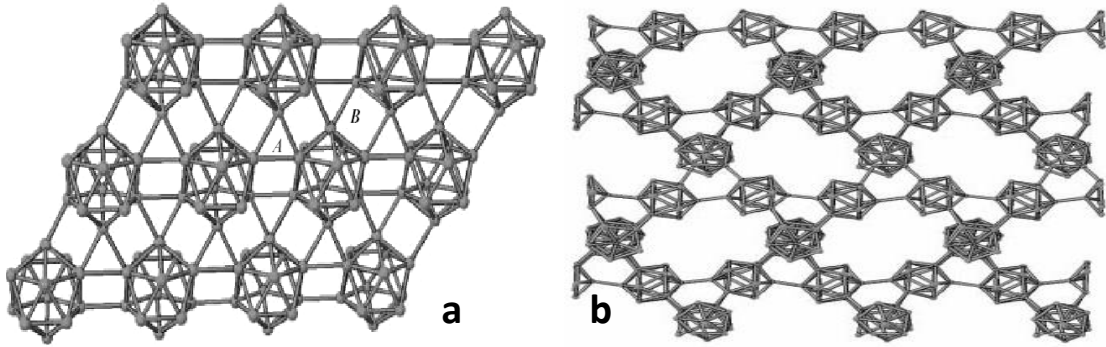


Şekil 2.2 Bor elementi [18]

Bor elementinin sahip olduğu izotoplar; ^{10}B ve ^{11}B dir. Bunlar yüzdece doğada sırasıyla 18,8 ve 81,2 oranında bulunurlar. Spin halde çekirdeğe sahip olan bor izotopları nükleer manyetik rezonans araştırmalarında kullanılırlar. Bu sebepten dolayı bor elementinin radyoaktif izotopları da mevcuttur. Bunlar; ^{8}B ve ^{12}B 'dirler. ^{10}B elektronları çok iyi absorbladığından nükleer kontrol çubuğu ve kılıfı olarak kullanılabilir. Mikronluk tel parçaları haline getirilmiş bor elementi, plastik ve metallere mukavemeti arttırması için eklenilerek kullanılmaktadır. Aynı şekilde roket yapımında da kullanılabilir. Bor ve bor bileşikleri bor elementinin atomik özellikleri sayesinde yarı iletken malzeme olarak transistör, diyot gibi elektriksel makine parçalarının yapımında kullanılır [14], [15].

Bor minerallerinden olan boraks ilk olarak milattan önce 4000 yıl önce Babiller tarafından ithal edilip madencilikte kullanılmıştır. Mısırlılar tarafından mumyalamanın yanısıra tıp ve metalurji alanında kullanmışlardır. Bununla birlikte eski Yunan ve Romalılar tarafından temizlik maddesi olarak kullanılmışlardır. Bor bileşiklerinin ilk defa Tibet Gölü'nden çıkarıldığı bilinmektedir. M.S. 875 yılında ilk defa Araplar tarafından ilaç olarak kullanılmıştır. Bu tarihten sonra elementer bor elde edilmeye çalışılmıştır. 1808 yılında Gay Lussac, Baron Louis Thenard ve Sir Humphry Davy tarafından %50

saflıkta elde edilmiştir. Ancak %99 saflıkta kristalize bor ilk defa 1909 yılında elde edilebilmiştir. Birisi amorf ve altısı kristalin polimorf olarak alloptropik formlarda bulunur. Bor elementi 1200°C'de alfa rombohedral, 1500°C'de ise beta rombohedral yapıya dönüşür. Tüm bor çeşitleri ergime noktasına kadar ısıtılıp sonra kristalleşmeye bırakılırsa beta rombohedral oluşur [16], [17].

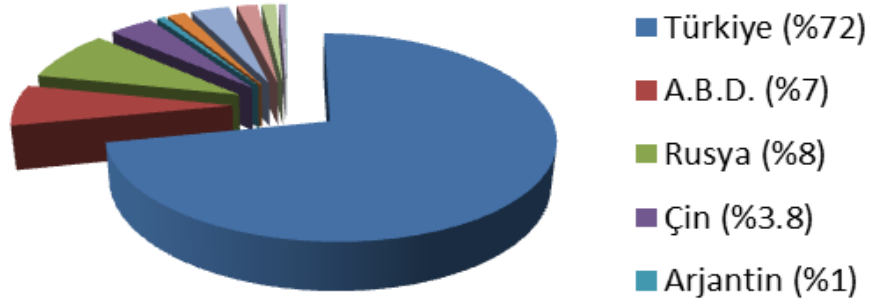


Şekil 2.3 a. Alfa rombohedral bor elementi atomları, b. Beta rombohedral bor elementi atomları [17].

2.2.1 Bor Elementinin Ticarileştirilmesi ve Dünyadaki Konumu

1852 yılında ilk defa boraks madenciliği Şili'de başlamıştır. O tarihlerde, Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye başlatılmasıyla ABD, Dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Bor madeninin kullanım alanının genişlemesi, ülkeleri yeni hammadde arayışlarına itmiştir. Bu da Türkiye, Rusya, Arjantin ve Çin gibi ülkelerin bugünkü Dünya bor piyasasının oluşmasında etkin rol oynamasını sağlamıştır.

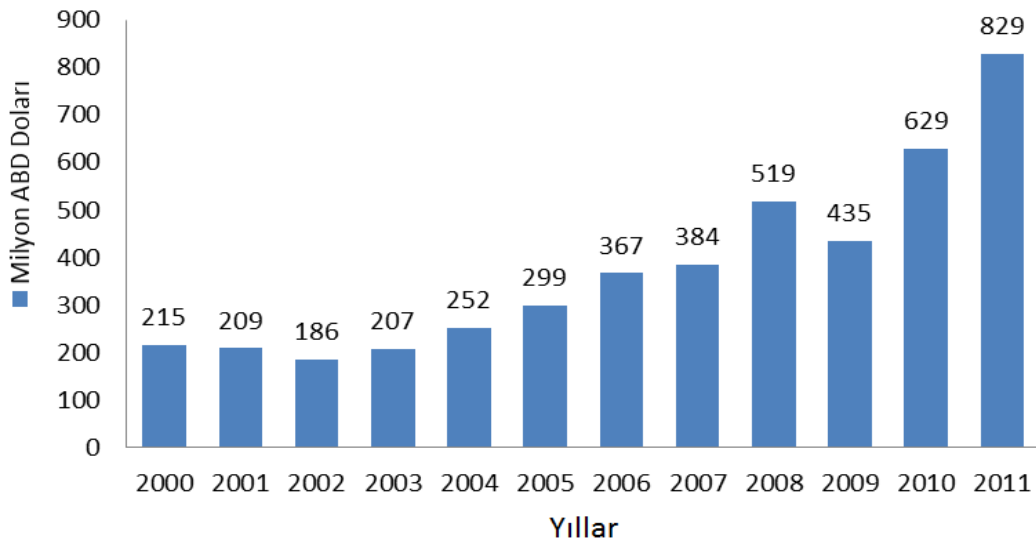
Türkiye'de bor cevherlerinin ilk olarak romalılar tarafından keşfedildiği tahmin edilmektedir. Gerçek anlamda bor madenciliği, 1861 yılında Balıkesir'de başlamış ve 1978 yılına kadar yerli-yabancı özel şirketlerin faaliyetinde sürdürülmüştür. 1983 yılında yürürlüğe giren yasayla beraber, bor madenlerinin işletim hakkı Etibank tarafından devletin eline geçmiştir. 1998 yılında Etibank, yeniden yapılandırılarak Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Eti Holding A.Ş.) adını almıştır [16].



Şekil 2.4 Dünya bor rezervi dağılımı [16]

Türkiye’de, ticari değeri olan bor madenine, ilk olarak Balıkesir ilinin Susurluk ilçesinin Sultançayır bölgesinde rastlanmıştır. Türkiye’de ilk ticari faaliyetin, 1861 yılında çıkartılan "Maadin Nizamnamesi" uyarınca 1865 yılında “Desmaures Company” adlı bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir. Bu şirketin kurulmasının ardından İtalyan-İngiliz ortaklığıyla kurulan “Cove-Hansun Company” adlı şirket, yönetimi devralarak Türkiye’deki çalışmalara devam etmiştir. 1872 yılında Nevada Kaliforniya’da bor madeni türlerinden olan üleksit cevheri ve 1881 yılında Death Valley’de boraks cevherinin bulunmasıyla tüm dünyada, bor madeninin kullanım alanı ve önemi artış göstermiştir. Bu dönemde, yeni bor kaynakları araştırılmaya ve yatırım projeleri geliştirilmeye başlanmıştır ki, Türkiye elinde bulundurduğu rezervi ile önemli bir bor hammadde pazarı olarak dünya çapında tercih edilir hale gelmiştir. 1899 yılında kurulan Amerika Birleşik Devletleri (ABD) şirketi olan “US Borax Consolidated Incorporated Company” (US Borax), Türkiye’de yapılan bu yatırım projeleri dahilinde, Türk borlarını işlemeye başlamıştır. US Borax, 1899 yılında Desmaures Company’ye ait sahaları da satın alarak daha geniş bir alanda madencilik faaliyetlerine atılmış ve şirket ünvanında değişiklik yaparak, “Türk Boraks A.Ş.” adıyla faaliyetine devam etmiştir. O yıllarda Türk Boraks A.Ş. hisselerinin, % 94’ü US Borax’a, % 4’ü İngiliz ortaklara ve % 2’si de Türk ortaklara aitti. 1935 yılında Maden Teknik Arama Enstitüsü (MTA) ile Etibank’ın kurulması ve 2.Dünya Savaşı’ndan sonra arama faaliyetlerinin yoğunlaşması ile birlikte Türkiye’de 1950 yılında Bigadiç’te, 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa’da ve 1956 yılında Emet’te bor madeni yatakları bulunmuştur. Türkiye’nin bor madeninin rezervinde önemli bir kaynak olarak tanınmasının ardından, 1958 yılında Emet bor madeni yataklarının işletim hakkı Etibank’a geçmiş ve böylece, Türkiye’de devlet, ilk olarak bor

madeni ekonomisine müdahale eder hale gelmiştir. İlerleyen yıllarda US Borax, Kırka bölgesindeki tıkalı yataklarını yerli-yabancı özel madencilerden satın almaya başlamış ve Türkiye bor piyasasında haksız rekabet oluşturarak tekel haline getirmiştir. Bu duruma karşı yapılan devlet müdahaleleri sonucunda, Türkiye’deki bor madenleri, “bor madenlerinin yabancı devletler/şirketler tarafından araması ve işlenmesini yeniden düzenlemek ve bu varlığın Türk ulusunun sahibi olduğunu kesinleştirmek” amacıyla, 04.10.1978 tarih ve 2172 Sayılı Kanunla, “devlet eliyle işletilecek madenler” kapsamına alınmış olup, 2840 Sayılı Kanun ve 3213 sayılı Maden Kanununa ek ve değişiklik getiren 5177 sayılı Kanunun 49. maddesine istinaden, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Eti Holding A.Ş.) tarafından işletilmekte, üretilmekte ve pazarlanmaktadır [16].



Şekil 2.5 Türkiye'nin 2000-2011 yılları arasında yıllara göre değişen bor hasılatı [18]

2.2.2 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kristal bor, önemli ölçüde hafif, çizilmeye karşı dirençli, sert ve ısı mukavemeti yüksektir. Oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Ancak yüksek sıcaklıklarda iyi bir iletkenidir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyuta küçültülmüş amorfik bor kolaylıkla reaksiyona girerken kristalin bor reaksiyona girmez. Bor elementi yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek ana ürün olarak borik asit ve diğer bor bileşiklerini oluşturabilir. Bor elementi yanıcıdır. Ancak tutuşma sıcaklıkları yüksektir. Bununla beraber yanma sonucunda kolaylıkla ayrılacak katı

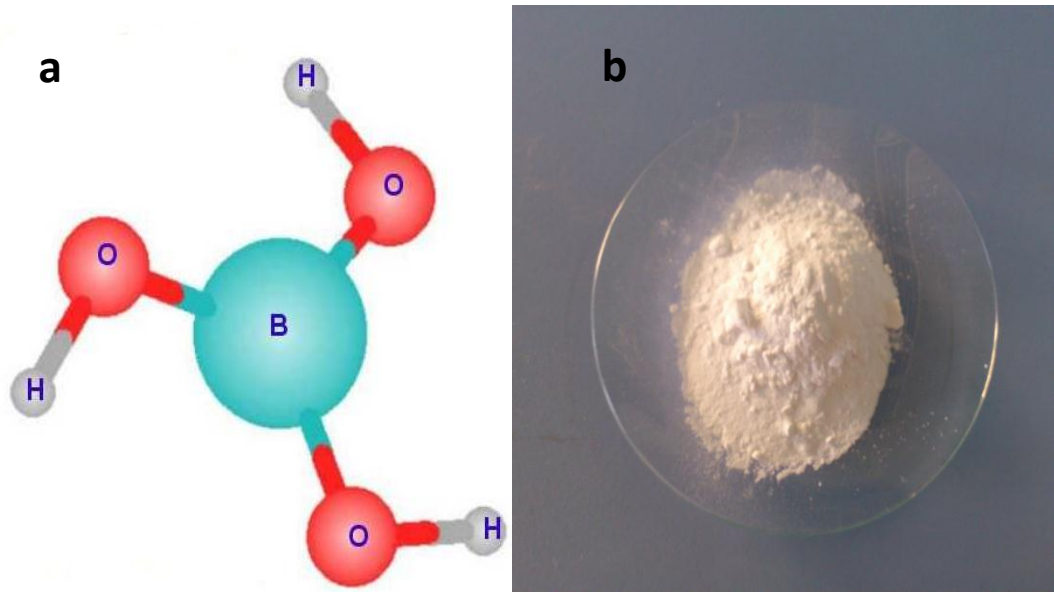
ürün eldesi ve çevreye zararlı emüsyon vermemesi gibi özelliklerden dolayı yakıt hücresi olarak kullanılabilmektedir.

Bor elementinin kristal hali ise normal sıcaklıklarda su, hava, hidroklorik / hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermektedir. Sadece yüksek sıcaklıkta nitrik asit içerisinde borik aside dönüştürülebilirler [14], [17].

2.3 Bor Oksit (B_2O_3)

Bor oksit (B_2O_3) bileşiği bor elementinin oksitlenmiş hali ve tabiatta bulunan en yüksek bor oranına sahip bileşiğidir. 1937 yılına dek sadece camsi hali bilinmekteydi. Çünkü bor oksiti kristallendirmek çok güçtür. Günümüzde bor oksit, bor elementinin havada ya da oksijen oranı yüksek bir atmosferde ısıtılmasıyla oluşur. Ancak bor doğada serbest halde bulunmadığından bor oksit, borik asidin (H_3BO_3) dehidrasyonu ile hazırlanır. Borik asit iki defa dehidrasyona reaksiyonununa sokularak önce metaborik asit daha sonra ise bor oksit oluşturulur.

Borik asit aynı zamanda borasis asit, ortborik asit ya da acidyum boryum adıyla bilinir. İlk olarak Wilhelm Homberg tarafından sülfürik asidin yan ürünü olarak bulunmuştur. Borik asidin hammaddesi olan boraksın en geniş rezervi Türkiye’de bulunmaktadır. Bunun yanında Türkiye’de kolemanitten elde edilir [15-17].



Şekil 2.6 a. Borik asit molekülünün şematik gösterimi [19], b. Bor oksit

2.4 Bor Mineralleri

Doğal olarak oluştuğu kanıtlanmış olan 208 adet bor minerali bulunmaktadır. Bunlardan sadece 10 adedi Uluslararası Mineraloji Birliği Tarafından (IMA) tanımlanmamıştır. Doğada yaygın olarak bulunan ve ticari değeri yüksek olan (Çizelge 2.3) bor mineralleri İtalya, Amerika-Kaliforniya'nın çeşitli bölgeleri, Rusya-Tibet'te ve Türkiye'de bulunmaktadır.

Çizelge 2.3 Bazı değerli Bor Mineral/Bileşikleri [15]

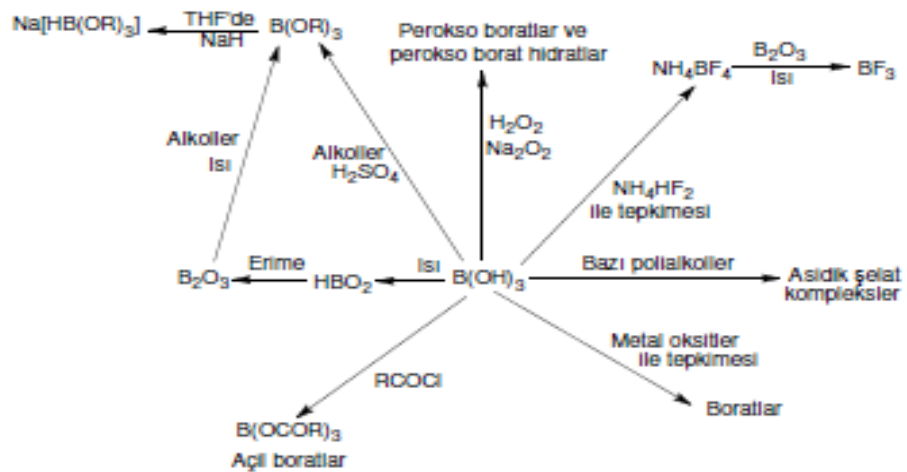
Mineral/Bileşik Adı	Kimyasal Formül	B ₂ O ₃ içeriği, %
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,50
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	48,80
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,00
Kolemanit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,80
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,00
Bor Oksit	B ₂ O ₃	100,00
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,60
Susuz Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69,12
Borik Asit	H ₃ BO ₃	56,40
Sodyum Perborat Tetrahidrat	NaBO ₃ .4H ₂ O	23,45
Sodyum Perborat Monohidrat	NaBO ₃ .H ₂ O	34,88

2.4.1 Bor Bileşik ve Minerallerinin Kullanım Alanları

Çok geniş bir kullanım alanına sahip bor, bor bileşik ve minerallerinin kullanımında sadece %10 kadar kısmında bor içeriği doğrudan kullanılmaktadır. Kalan kısmı ise tekrar

bor ürünü elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Bor ve bor ürünlerinin kullanıldığı sanayileri aşağıda sıralanmıştır.

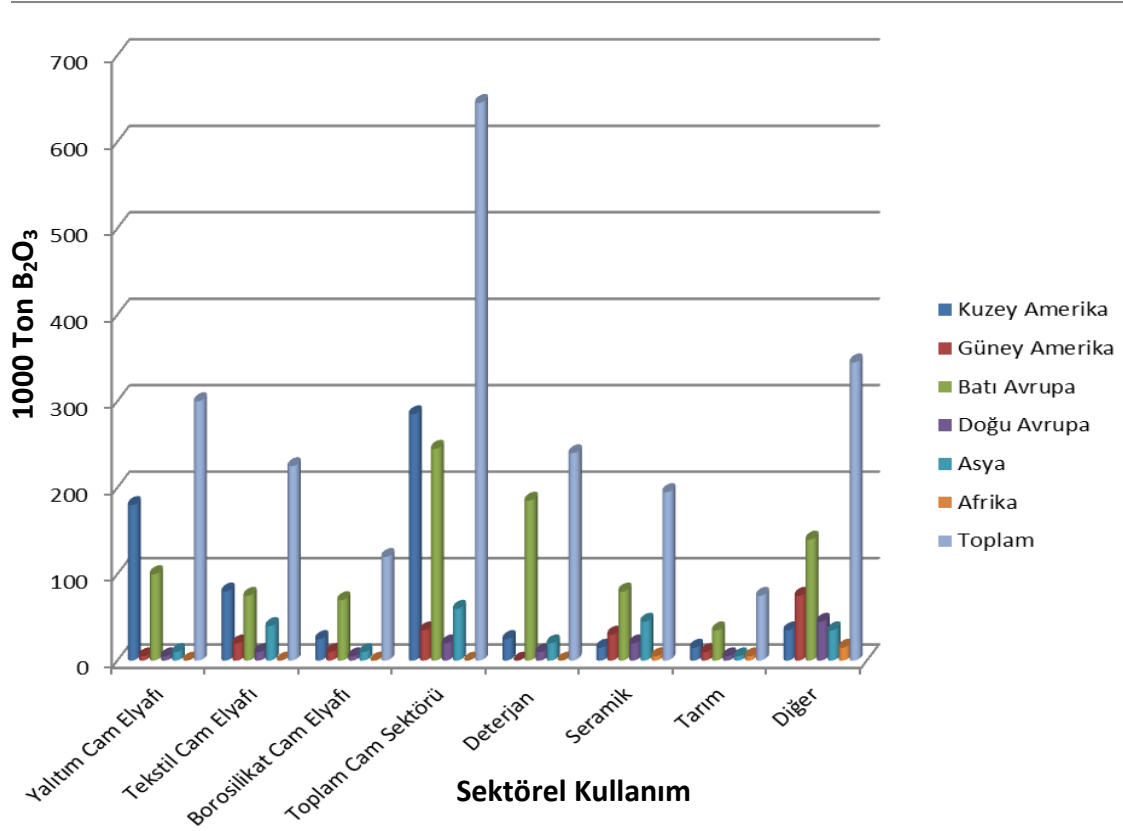
- Cam Sanayii
- Seramik Sanayii
- Temizleme ve Beyazlatma Sanayii
- Yanmayı Önleyici-Geciktirici maddeler
- Tarım
- Metalurji
- Nükleer
- Tıp
- Diğer kullanım alanları [14-18].



Şekil 2.7 Bazı borik asit ve bor oksit reaksiyonları [17]

Bor oksit ve borik asit hammadde direk kullanılmalarının yanında, diğer bor minerallerine de kolayca dönüştürülüp kullanılabilirler. Şekil 2.7’de bor oksit ve borik asit bileşiklerinin diğer bor minerallerine dönüştürülürken girdiği bazı reaksiyonlar verilmiştir.

Avrupa, Asya ve Amerika’nın bor ve bor ürünleri kullanım oranları (Şekil 2.8) sektörden sektöre değişebilmektedir. Avrupa en çok bor tüketimini deterjan ve sabun sanayisinde gerçekleştirmiştir. Bununla beraber Amerika’da fiberglass ve izolasyon sanayinde, Japonya’da ise tekstil ve yine fiberglass sanayinde kullanılmaktadır [16-18].



Şekil 2.8 Kıtalaraya göre bor bileşik ve minerallerinin kullanımları [16]

Bor mineralleri lastik sektöründe dayanıklılığı sağlayıcılığı, hafifliği ve düşük fiyatı sayesinde kullanılır. Yine aynı şekilde mukavemeti ve inertliği gibi özelliklerinden dolayı plastik sektöründe de kullanılmaya başlanmıştır. Bu sebepten uçak endüstrisinde de çelik veya diğer ağır metaller yerine bor mineralleri ile dayanımı yükseltilmiş plastikler kullanılmaya başlanmıştır. Dayanımı arttırma işlemi için genel olarak rafine kolemanit kullanılmaktadır. Fiber optik kablolarda %6 H_3BO_3 içeriği vardır. Camın ısıya dayanımını, cam üretimi sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonunun (kristallenmeye eğilim) önlenmesini sağlayan bor mineralleri aynı zamanda yansıtma, kırma ve parlama özelliklerini de artırmaktadır. Bor cam malzemesini aside ve çizilmeye karşı korur. Cam eriyiğinin %0,5 ile %0,23'ü B_2O_3 'ten oluşmaktadır. Pyrex camlarda %13,5 B_2O_3 bulunmaktadır. Cam üretiminde hammaddelere genellikle boraks, kolemanit, borik asit halinde karışım ilave edilir. Otomobiller, fırınlar, çamaşır makinası gibi yerlerde bu tür camlar tercih edilmektedir.

Temizlik maddeleri genelde klor ve peroksit içerdiğinden dolayı deterjanların içeriği genellikle %20-25 oranında sodyum perborattır. Bu sebepten sodyum perborat bileşiğinin %90 gibi büyük bir kısmı temizlik sektöründe kullanılır.

Bor, tarımda gübre, herbisit, pestisit ve algisit dallarında kullanılmaktadır. Ayrıca sulu bakır metaborat kereste ve diğer selülozik maddelerde fungusit olarak kullanılmaktadır. Böcekleri kerestelerden uzaklaştırabilmek için borik asit veya boraks pentahidrat banyosu gerekmektedir. Bor bitkilerin beslenmesi açısından hayati rol oynar. Çünkü bor şekerin hücre zarından geçişine yardımcı olur[14-18].

Genel açıdan bor mineralleri 4 farklı grupta değerlendirilebilir. Bunlar;

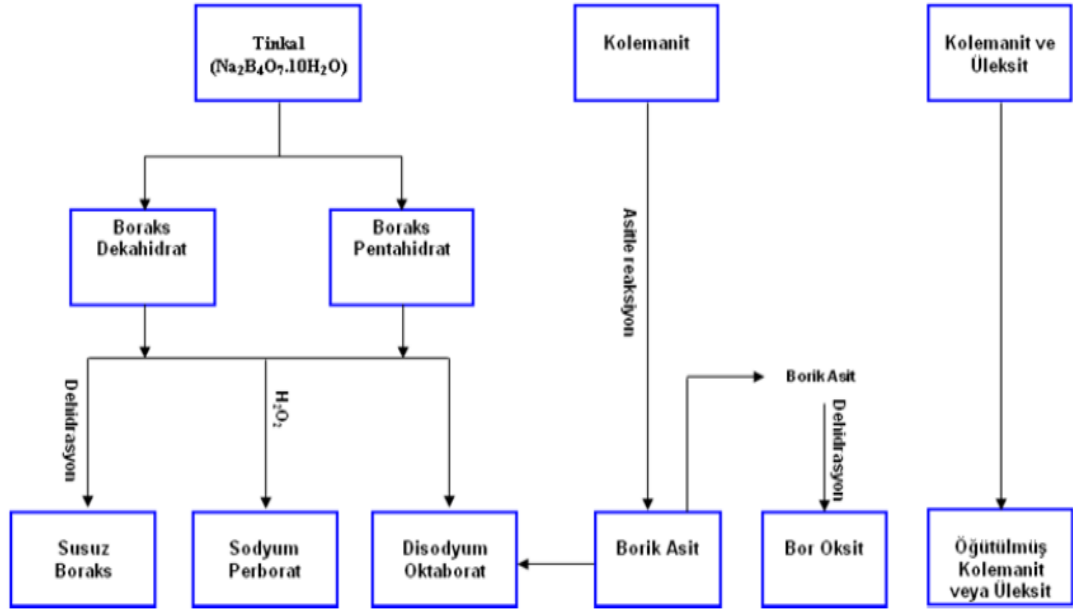
- Sodyum Boratlar
- Kalsiyum Boratlar
- Sodyum/Kalsiyum Boratlar
- Magnezyum Boratlar'dır [9].

2.5 Sodyum Boratlar

Sodyum bileşikleri yüzyıllardan beri insanlar tarafından kullanılmıştır. Sodyum, bilinen maddelerin neredeyse en eskisidir. Eski metinlerde sözedilen sodyum karbonat 2000 yıl önce kimyacılar tarafından incelenmiştir. İbraniler, sodyum karbonatın mikrop kırıcı özelliklerini bularak yara pansumanlarında ateş düşürücü olarak kullanmışlardır.

1790'da İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy, sodyum oksiti (Na_2O) karbonla ısıtarak önce sodyum metalini elde etmiştir. Daha sonra sodyum üzerine çalışmalarına devam ederek 1807'de erimiş sodyum hidroksitten, elektroliz yoluyla sodyum elementini üretmiştir. En önemli sodyum mineralleri: Kriyolit, boraks ve sodyum sülfattır [19].

Sodyum borat minerallerinden kullanımı en yaygın olanlar tinkal, kolemanit ve üleksittir. Bu mineraller diğer sodyum borat minerallerinin eldesinde çok fazla kullanılır. Tinkal, kolemanit ve üleksit minerallerine ait reaksiyonlardan bazıları Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 Tinkal, kolemanit ve üleksit mineralleri ve bazı reaksiyonları[20]

2.5.1 Boraks (Tinkal) (Na₂B₄O₇·10H₂O)

Dünya üzerinde en çok bilinen bor minerali olan ve genellikle tuz oranı yüksek göl sularının buharlaşmasıyla oluşan boraks minerali tabiatta genelde saf haliyle renksiz ve parlak halde bulunur. Safsızlıkları nedeniyle ise pembe, sarı ve gri renklerde bulunabilir. Monoklinik kristal yapıya sahip olan boraks, 2-2,5 mohs sertliğine ve 1,7 g/cm³ yoğunluğuna sahiptir. Boraks minerali %36,5 gibi yüksek bor içeriği ile bilinen bir mineraldir. Su ile bağ oluşturma ve ayrışma yeteneği yüksek olan boraks minerali, tinkalkonit (Na₂B₄O₇·5H₂O) mineraline kolayca dönüştürülebilir [15], [18].



Şekil 2.10 Boraks (Tinkal) mineralinin görünüşü [21]

2.5.2 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Boraks gibi monoklinik yapıya sahip olan kernit mineralinin ve yoğunluğu $1,95\text{g/cm}^3$ ve mohs sertliği üçtür. Renksiz, saydam ve iğne biçimli kristallerden oluşan yapıya sahiptir. Boraks ile birlikte topraktan çıkartılır. Boraksa göre daha yüksek bor içeriği sebebiyle bu mineralden daha değerlidir [14], [15].

2.6 Kalsiyum Boratlar

Kalsiyum periyodik cetvelin toprak alkali metaller sınıfında bulunan ve atom numarası 20 olan elementtir. Bunun yanında hem dünyada en fazla bulunan ve hem de suda en çok çözülmüş halde bulunan elementler sıralamasında beşinci sıradadır [21].

2.6.1 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Bor içeriği %50,8 olan ve monoklinik sistemde kristallenen kolemanit bir kalsiyum borat hidratıdır. Prizmatik kristaller halinde veya masif agregatlar halinde bulunur. Mohs sertliği 4-4,5, ve yoğunluğu $2,42\text{ g/cm}^3$ 'tür. Camsı parlaklığa sahiptir. Yüksek sıcaklıktaki klorlu asitte erir ve borik asiti oluşturur. Türkiye'de en fazla bulunan bor minerali kolemanittir. Üleksit, üzerine meteorik suların etkisiyle bozuşup ayrılmış ve kolemanit oluşmuştur [14], [21].



Şekil 2.11 Kolemanit mineralinin görünüşü [21]

2.6.2 Pandermit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Pandermit minerali beyaz renktedir ve kireç taşına benzer. Triklitik kristal sistemdedir. Düzenli olmayan yığınlar halinde bulunan pandermit mineralinin sertliği 3-3,5 mohs ve yoğunluğu $2,42 \text{ g/cm}^3$ olarak bilinir. Pandermit minerali %49,84 B_2O_3 içerir. Aynı zamanda pandermit minerali suda çözünmez. Ancak asit çözeltilerinde kolayca çözülür. Kül ve jips yataklarının yanı sıra sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökeltilerde aragonit minerali ile birlikte bulunur [10], [16], [21].



Şekil 2.12 Pandermit mineralinin görünüşü [21]

2.7 Sodyum-Kalsiyum Boratlar

2.7.1 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Tabiatta kristal halinde nadir bulunan, karnabahar veya lifsi şekilde bulunan üleksit mineralinin bor içeriği %43'tür Kalsiyum ve sodyum içerdiği için bu elementlerin bileşik ve minerallerine dönüştürülebilir. Bu sebepten dolayı ticari açıdan önemi olan bir mineraldir. Pandermit gibi triklitik kristal sistemine sahiptir. Sertliği mohs ölçeğiyle 2,5 mohs ve yoğunluğu $1,95\text{-}2 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Sıcak suda sodyum elementi soda bileşiği oluşturarak ayrışır. Boraks, Halit (NaCl), kolemanit ve bazı kalsiyum boratlar üleksitten oluşmuşlardır. İlk bulunuşu 1870 yılına dayanan üleksit mineraline “pamuk topu” ismi verilmiştir. Ayrıştırıldığı zaman jips ve kolemanite kolayca dönüşebilmektedir [15], [21].



Şekil 2.13 Üleksit mineralinin görünüşü [21]

2.7.2 Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

B_2O_3 içeriği %49,6 olan probertit minerali, kernit yataklarında kolemanit ve üleksit ile beraber bulunur. Sarımsak ve parçalı beyaz şeklinde ışınal ve lifsi kristaller şeklinde oluşmuştur. Probertit mineralinin kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. Buna rağmen kristal halde nadir bulunur. Sertliği 3,5 mohs ve yoğunluğu ise $2,14 \text{ g/cm}^3$ olarak bilinir [21].



Şekil 2.14 Probertit mineralinin görünüşü [21]

2.8 Magnezyum Boratlar

Magnezyum borat mineralleri, Sodyum, Kalsiyum ve Sodyum/Kalsiyum boratlar gibi bilinen bor minerallerinin aksine son on yılda yaygınlaşmışlardır. Magnezyum borat minerallerinin bu yaygınlaşmasında sahip oldukları düşük molekül ağırlıkları, yüksek bor içerikleri ve yüksek mekanik mukavemeteleri gibi borat minerallerinin özelliklerine sahip olmaları etkili olmuştur. Bu özelliklere ilave olarak korozyon dirençleri ve

elastikiyet katsayılarının yüksektir. Düşük sürtünme katsayısına sahip olmaları, yarı iletken özellik göstermeleri ve magnezyum içermeleri sayesinde endüstri ve araştırmacıların dikkatini çekmiştir [9]

Çizelge 2.4 Magnezyum borat özellikleri ve bu özelliklere göre kullanım alanları [1], [9], [10], [15]

Magnezyum Borat Özelliği	Magnezyum Boratların Özelliklerine Göre Kullanım Alanları
Yüksek Elastikiyet Katsayısı	• Otomotiv Sanayii • Polipropilen, ABS, Polyester Katkı Maddesi
Paslanmaya Karşı Direnç	• Uçak ve Gemi Boyalarında Korozyon Önleyici Katkı • Paslanmaya Dirençli Toz Boya Üretimi • İzolasyon Malzemesi Üretimi
Katalizör	• Taşıt Egzoz Monolitlerinde Hidrokarbon Katalizörü
Yüksek Bor İçeriği	• Nötron ve Gama Radyasyonuna Dayanıklı Malzeme • Radyasyona Duyarlı Borlu Çelik Üretimi
Yarı İletken Özelliği	• Diyot ve Transistör Üretimi • Süper İletken Magnezyum Diborür Üretimi • Alaşım Üretimi
Magnezyum İçeriği	• Zirai Böcek İlaçları Üretimi
Düşük Sürtünme Katsayısı	• Endüstriyel Yağlarda Sürtünme Azaltıcı • Deterjan Endüstrisi
Yüksek Mukavemet	• Seramik Endüstrisi • Çimento veYapı Kimyasalları Endüstrisi • Darbeye Dayanıklı Malzeme Üretimi
Termoluminesans Malzeme	• Na, Dy, Tm, Mn, ve/veya Tb Aktivasyonu
Düşük Molekül Ağırlığı	• Hafif Material

Çizelge 2.4 Magnezyum borat özellikleri ve bu özelliklere göre kullanım alanları
(devamı) [1], [9], [10], [15]

Magnezyum Borat Özelliği	Magnezyum Boratların Özelliklerine Göre Kullanım Alanları
Yüksek Isı Dayanımı	• Isıya Duyarlı Renk veren Mürekkep Üretimi • Oto Tamir Boyalarında Sıcaklığa Direnci Arttırıcı • Alev Geciktirici Katkı Maddesi Olarak • Kordiyerit Monolit Üretimi • İzolasyon Malzemesi Üretimi

Türkiye’de genellikle Eskişehir-Kırka bölgesinde bulunan magnezyum borat mineralleri doğal ve sentetik olarak kolayca elde edilebilmeleriyle de büyük ilgi görmüştür. Aynı zamanda bor içerdiklerinden dolayı nötron ve gama radyasyonuna dayanımlarında yüksektir. Magnezyum içeriğinden dolayı hammadde olarak kullanılması oldukça yaygındır. Çizelge 2.5’te bazı önemli magnezyum borat mineralleri formülleri ve önemli olarak değerlendirilmelerindeki en büyük unsur olan içerdiği Bor elementi yüzdeleri verilmiştir [21], [22].

Çizelge 2.5 Bazı magnezyum borat mineralleri, kimyasal formülleri ve yüzdece Bor elementi içerikleri [21], [22]

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	%B	%B ₂ O ₃
Admontit	MgB ₆ O ₁₀ .7(H ₂ O)	17,28	55,60
Borosit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	19,30	62,20
Floroborit	Mg ₃ (BO ₃)(F,OH) ₃	6,41	18,28
Halurgit	Mg ₂ B ₄ O ₅ (OH) ₄ .7(H ₂ O)	19,25	62,00
İnderit	MgB ₃ O ₃ (OH) ₅ .5(H ₂ O)	11,59	37,32
Kanavesit	Mg ₂ (CO ₃)(HBO ₃).5(H ₂ O)	4,18	13,47
Kotoit	Mg ₃ B ₂ O ₆	11,35	36,54
Kurnakovit	MgB ₃ O ₃ (OH) ₅ .5(H ₂ O)	11,59	37,32
Mcallisterit	Mg ₂ B ₁₂ O ₁₄ (OH) ₁₂ .9(H ₂ O)	16,88	54,35
Pinnoit	MgB ₂ O ₄ .3(H ₂ O)	13,19	42,46
Preobrazhenskit	Mg ₃ B ₁₁ O ₁₅ (OH) ₉	20,33	65,47
Shabinit	Mg ₅ (BO ₃)Cl ₂ (OH) ₅ .4(H ₂ O)	2,65	8,52
Suanit	Mg ₂ B ₂ O ₅	14,39	46,34
Aksait	MgB ₆ O ₇ (OH) ₆ .2(H ₂ O)	19,12	61,57

2.8.1 Kurnakovit, İnderit ve İnderborit

Dünyada en çok bulunan başlıca magnezyum borat mineralleri admontit, mcallisterit ve aksaittir. Magnezyum borat minerallerinden Türkiye’de en çok bulunanlar ise Kurnakovit (Mg₂B₆O₁₁.15H₂O) ve nderittir (2MgO.3B₂O₃.15H₂O). Kurnakovit ilk defa

1940 yılında Godlevski Batı Kazakistan bölgesinde daha sonra da Kaliforniya'daki inderborat yataklarında Fondel ve Morgan tarafından 1956 yılında bulunmuştur[23].



Şekil 2.15 a. İnderit minerali, b. Kurnakovit minerali [20]

İnderit ve Kurnakovit minerallerinin Türkiye'deki rezervleri Sarıkaya bölgesinde bulunmaktadır. $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ mineralinin iki ayrı polimorfları olan kurnakovit minerali triklinik, inderit minerali ise monoklinikaldır. Özellikle kurnakovit, Sarıkaya yataklarında boraks ve üleksitten sonra en çok rastlanan mineraldir. Ayrıca yatakların tavan ve kenar kısımlarında yoğunlaştığı görülmektedir. Bununla birlikte Sarıkaya yataklarının etrafındaki volkanik faaliyetlerinin göl sularını magnezyumca zenginleştirmesinden sonra inderit ve kurnakovit olarak çökmesidir. Göl sularının içinde bulunan Ca^{++} iyonlarının yardımıyla inderborit ($\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oluşmuştur.

İnderborit minerali monoklinik bir mineraldir. Çözeltiler içinde kolayca $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bileşiğine parçalanabilir. 3,5 mohs sertliğine sahiptir. Yapısında hem magnezyum hemde kalsiyum molekülleri bulunduğundan önemli bir borat minerali olmuştur [23].



Şekil 2.16 İnderborit minerali [24]

2.8.2 Admontit ($\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Kimyasal bileşimi $\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olan admontit minerali (OH^-) gruplarına sahip olduğu için genellikle alçı yataklarında bulunur. Mohs skalasına göre 2-3 sertliği olan Admontit minerali monokliniktir. Buna ilaveten kritel gelişimi tamamlanmamış hidratlı bir mineral olan admontit camsı parlaklıkta ve saydamdır [21], [22].

2.8.3 Makalisterit ($\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

Kimyasal bileşimi $\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olan ve dünya rezervleri gözönüne alındığı zaman önemli bir magnezyum borat minerali olan makalisterit ismini keşfeden James Franklin McAllister'den almıştır. Trigonal kafes sistemine sahip olan makalisteritin sertliği 2,5 mohs ve yoğunluğu $1,867 \text{ g/cm}^3$ 'dür [21].



Şekil 2.17 Makalisterit minerali [20]

2.9 Klor İçerikli Magnezyum Borat ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$)

Yüksek B_2O_3 yüzdesi ile dünyanın dikkatini çekmiş olan borasit mineralinin, genel olarak 25 izomorf minerali vardır. Bunlar formül olarak $\text{Me}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ şeklindedir. Formülde Me ile gösterilmiş element Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn elementleri, X ile gösterilmiş kısım ise genelde Cl, Br ve I halojenlerinden oluşmaktadır. Ayrıca borasit genelde uzun zaman önce göl yataklarına çökmüş 20 ppm civarında anhidrit, gipsyum ve 10 ppm halit bileşiklerinin zamanla birikimlerinden oluşmuştur. Doğal olarak iki fazda klor içeriğine sahip olabilen magnezyum borat minerali vardır. Bunlar 1950 yılında mor rengi sayesinde bulunan ericaite $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ ve 1992 yılında Kanadalı mineralojist Lowell T. Trembath tarafından bulunan ve ismini alan trembatit $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ mineralidir [24].

Klor içerikli magnezyum boratın diğer adıyla borasitin dünya rezervlerinin büyük kısmı Çin ve Almanya'daki tuz göllerindedir. Bu iki ülkenin ardından Rusya, Avustralya, Bolivya, Kanada, Kolombiya, Çin, Fransa, Kazakistan, Polonya, İngiltere ve ABD'de borasit yatakları mevcuttur. Borasit ilk defa 1789 yılında Almanya-Lüneburg'dan gelen örneklerle tanımlanmıştır. 1917 yılında da Çin'de Gobi çölünde kolemanit ve üleksitle beraber bulunmuştur [10], [22], [25].

Borasit minerali suda az derecede çözünür. Bunun yanında HCl içinde yavaşça ama tam olarak çözünür. $2,91$ ile $3,0 \text{ g/cm}^3$ arasında yoğunluğa sahiptir. Mohs skalasına göre 7-7,5 arasında yüksek sertlik derecesine sahiptir. Borasit minerali düşük ve yüksek sıcaklık fazları olmak üzere iki fazda bulunabilir. Yüksek sıcaklıkta kübik yapıdadır. Aynı zamanda bu kübik yapıda izometrik formda bulunur. Sıcaklık düşürüldüğünde dış görünüşünde değişiklik olmaz. Orthorhombik faza geçer. İzometrik formdaki kristaller sabit kaldığından dolayı mineralojistler tarafından pseudomorp veya pseudokübik faz olarak adlandırılırlar. Bu faz borasit mineralinin oda sıcaklığında kararlı halde kaldığı tek fazdır. Ayrıca borasit minerali bu fazda ferroelektrik özelliklere sahiptir [24-26].

Borasit minerali sanayide klor, magnezyum ve bor içeriğinden dolayı birçok alanda kullanıma sahiptir. Özellikle temizlik malzemesi üretiminde kullanılır. Aynı zamanda ferroikborasit adını alan $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ üretiminde kullanılır. Endüstride de oldukça yararlı bir hammaddedir [22].

Borasitin dışında shabinit ($Mg_5(BO_3)Cl_2(OH)_5 \cdot 4(H_2O)$) ismi verilen başka bir klor içeren magnezyum borat minerali mevcuttur. Ancak bor içeriği bakımından çok zayıf olduğundan ve yapısında su bulunduğundan dolayı fazla tercih edilmemektedir [10], [25], [26].



Şekil 2.18 Borasit minerallerin çıkarıldığı yerler, a.Büyük Britanya, b. Almanya, c. Büyük Britanya Boulby madeni, d. Almanya Kalkberg madeni, e. Bolivya, f. Almanya Kalkberg madeni (farklı faz) [26]

MAGNEZYUM BORAT ÜRETİM METODLARI VE LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALARI

3.1 Magnezyum Borat Üretim Metodları

Magnezyum boratlar doğada bulunmalarının yanı sıra sentetik olarak kolayca üretilirler. Bu özelliğinden dolayı magnezyum borat üretim metodları üzerine çok sayıda çalışma ve araştırma mevcuttur. Bu çalışmaların ana amacı ise düşük maliyet, kolay, yüksek saflıkta ve ayrı bir ayırma prosesi olmadan ürün elde etmektir. Genel olarak üretim metodları aşağıdaki şekilde 3'e ayrılır. Bunlar ;

- Hidrotermal (Sıvı Hal) Sentez
- Termal (Katı Hal) Sentez
- Mikrodalga Enerji Yöntemi ile Sentez şeklinde sıralanabilir [17].

3.1.1 Hidrotermal (Sıvı Hal) Sentez

Hidrotermal sentez, normal koşullarda çözünmeyen hammaddeleri tekrar kristallendirmek veya kristal halde ürün elde etmek amacıyla başvurulan bir metoddur. Hidro-termal sentez, sıvı ortamda, sıvının kaynama noktasının altında reaksiyonları kapsar. Bu şekilde kristallenmeyi sağlayan en genel düzenleyici, yüksek çözünürlük bölgesinden düşük çözünürlük bölgesine materyalin geçişine yardım eden sıcaklık eğilimidir. Ayrıca genellikle çözücü olarak saf su kullanılmasından dolayı tercih edilen bir metoddur.

Yüksek kalitede tekli kristal haldeki bileşikler sentezlemek için hidrotermal sentez mükemmel bir metottur. Ayrıca yüksek boyutlu kristal elde etmek için de çok kullanılan bir metottur. Sentetik kuartz bu metodla üretilir. Hidrotermal metotla sentezlenmiş birçok kromat, fosfat, borat ve borfosfatın tekli kristal bileşikleri vardır.

Hidrotermal metodun sol-jel metoduna göre daha ekonomiktir. Düşük fazda doğrudan kristal üretilebilmeye imkan tanınması ve geçiş elementlerini elde ederken oluşan oksidasyon reaksiyonlarında kullanılabilmesi gibi avantajlarından dolayı tercih edilen bir yöntem olmuştur. Dezavantajları ise pahalı otoklav gerektirmesi ve kristal büyümesinin reaksiyon esnasında gözlenememesidir [17].

3.1.2 Termal (Katı-Hal) Sentez

Termal (katı-hal) sentezleri, katı fazın kompozisyonunda, atomik düzeninde veya fazında değişimin olduğu reaksiyonları kapsar. Termal (katı-hal) genellikle reaksiyonlar ekzotermiktir. Bu sentez yönteminde reaksiyonun oluşmasının sebebi reaktanlar ve reaksiyon ürünleri arasındaki Gibbs enerjisinin farkıdır. Katıların etkileşimleri, katının yapı kusurlarına bağlıdır. Katı-hal sentezlerde reaktanların yapı kusurları önemli rol oynarlar. Katı hal reaksiyonları gaz ve sıvı faz reaksiyonlarından daha zordur.

Teknolojik olarak çok önemli olan katı hal reaksiyonları, toz reaktifler arasında meydana gelir. Gaz ve sıvı reaktanlı reaksiyonların aksine katı haldeki maddelerin molekülleri hareketsizdir. Bir veya her iki kristalin ısıtılması halinde, bozunma sebebiyle ürün oluşturmak üzere gaz faz açığa çıkabilir. Katı-hal sentez yönteminde tanecik boyutunun oldukça fazla önemi vardır. Teknolojik önemi olan katı hal reaksiyonlarında tanecik boyutu dağılımı, yoğunluğu, gözenekliliği ve reaktiflerin buhar basınçları oldukça önemli rol oynar [17].

3.1.3 Mikrodalga Enerji Yöntemi ile Sentez

İlk olarak İkinci Dünya Savaşı sırasında, radarlarda kullanılmaya başlanan mikrodalga ışını geliştirilerek hızlı sentez amacıyla artarak kullanılmaktadır. Sadece küçük ölçekteki

reaksiyonlara uygulanabildiğinden dolayı endüstriyel boyutta ölçek büyötmeye ihtiyaç duyulmaktadır.

Mikrodalga enerji kullanımı seramik malzemelerin özelliklerini geliştirmede yaygın olarak sürmektedir. Kısa zamanda farklı yapıların elde edildiğı bu metot ile geliştirilen yeni ürün, homojen düzgünlüğe sahiptir. Mikrodalga ışıını ile ısıtma katı-hal sentez yönteminden farklıdır. Mikrodalga işlemdede mikrodalga enerji deşarjı, yüksek sıcaklıklığa sahip bir plazma oluşturur. Böylece dikkat çekici bir parçalanma ve yeniden bir araya gelme işlemini gerçekteşir. Ayrıca mikrodalga enerji ile yürütölen bazı reaksiyonlar, katı-hal sentez yöntemi uygulanan reaksiyonlara oranla daha hızlı yürürler.

Mikrodalga, dalga boyları 30 cm'e uzanan elektromanyetik radyasyonlardır. Mikrodalga frekansları 0.3-300 GHz aralığındadır. Mikrodalga spektrumun büyük bir bölümü iletişim prosesleri için kullanılır. Sadece 900 MHz merkezinde dar frekans aralığı reaksiyonlar için kullanılır. Bu frekans aralığı ise 2.45 GHz mikrodalga ısıtma proseslerine izin vermektedir [17].

3.2 Literatürdeki Termal Sentez Yöntemi Kullanılarak Yapılmış Çalışmalar

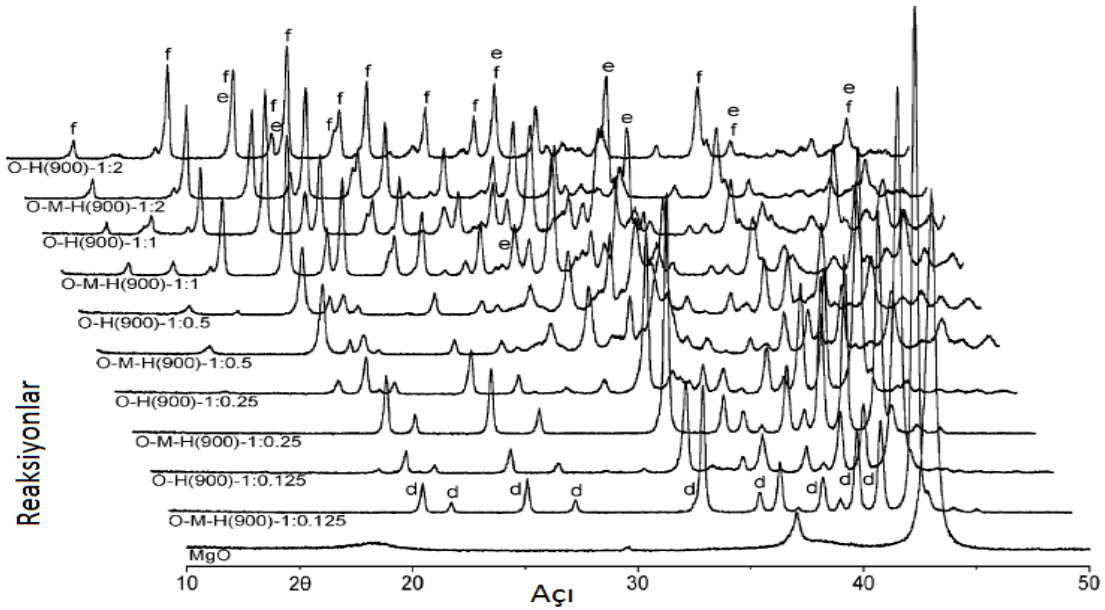
Termal yöntem ile magnezyum borat minerallerinin sentezlenmesi ile ilgili bazı önemli çalışma ayrıntılarıyla incelenmiştir.

3.2.1 Yüksek Güçte Öğölütölmüş MgO-B₂O₃ ve MgO-B(OH)₃ Karışımlarından Magnezyum Borat Termal Sentezi

Obut A. tarafından yapılan bu çalışmada numunelerin yüksek güçte öğölütölmesinin katı-hal sentezine etkisi üzerine çalışmışlardır. Çalışmada MgO-B₂O₃ ve MgO-B(OH)₃ karışımları MgO:B₂O₃ oranları 1:0,125, 1:0,25, 1:0,5, 1:1, 1:2 şeklinde ayarlanılarak 500 ve 900°C arasında sıcaklıklarda sentez yapılmıştır.

Çalışmada yapılan sentezler sonunda elde edilen XRD paternlerinin yorumlarına göre, reaksiyonların hepsinin tamamlanamadığı vurgulanmıştır. Bununla beraber sadece yüksek güçte öğölütölmüş MgO ve B₂O₃ arasında bir etkileşim görölmemiştir. MgO-B(OH)₃ karışımlarında reaksiyonun MgO:B₂O₃ 1:0,5 oranında başladığı ifade edilmiştir.

Borik asit oranının artışıyla birlikte daha kararlı magnezyum borat hidrat elde edildiği vurgulanmıştır.



Şekil 3.1 Obut tarafından yapılan çalışmada sentezlenen numunelerin XRD paternleri. (d. $Mg_3B_2O_6$, e. $Mg_2B_2O_5$, f. MgB_4O_7) [1]

Çalışmada elde edilen XRD paternlerinden (Şekil 3.1) yorumlanan bir diğer sonuca göre, hidratlı magnezyum borat oluşumundan dolayı yüksek güçte öğütülmüş $B(OH)_3$ moleküllerinin B_2O_3 moleküllerine göre MgO molekülleriyle daha reaktif olduğu vurgulanmıştır. Bunun sebebinin, $B(OH)_3$ molekülünün B_2O_3 molekülünün yapısına göre daha zayıf olan hidrojen bağlarıyla bir arada tutulmasıdır.

Çalışmada elde edilen numunelerin XRD analizlerine göre $900^\circ C$ 'de $MgO:B_2O_3$, 1:0,5 ve 1:2 oranlarının reaksiyonlarının sonucunda hidratlı olmayan $Mg_2B_2O_5$ fazının elde edildiği görülmüştür [1].

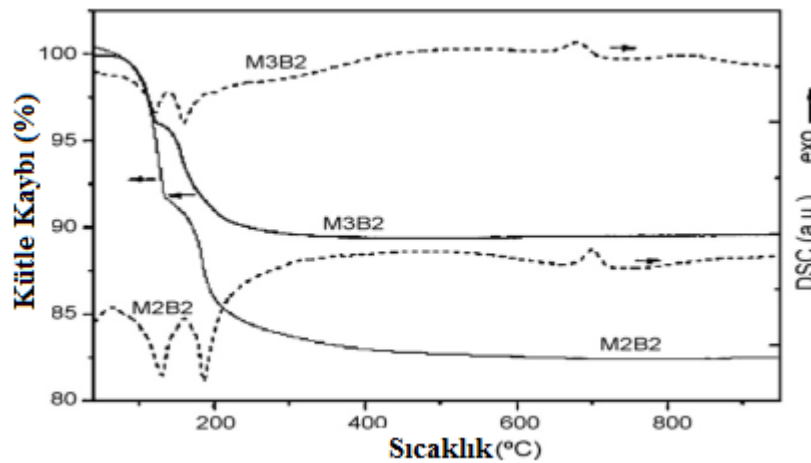
3.2.2 $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ Seramiklerinin Üretimi ve Mikrodalga Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Dosler vd. yaptıkları bu çalışmada $Mg_2B_2O_5$ ve $Mg_3B_2O_6$ magnezyum borat bileşiklerini termal reaksiyon ile elde etmeye amaçlamışlardır. Bu malzemeleri elde ederken MgO ve B_2O_3 hammaddelerini kullanmışlardır. Reaksiyondan önce hammaddeleri aktifleştirmek için $600, 900, 1000, 1100, 1200^\circ C$ 'de, 10 saat boyunca ön reaksiyona

sokmuşlardır. Daha sonra sırasıyla $Mg_2B_2O_5$ ve $Mg_3B_2O_6$ minerallerini sentezleme için, 1250-1280°C ve 1200-1300°C reaksiyon sıcaklıklarında deneyler yapmışlardır.

Reaksiyona başlamadan önce hammaddeler 12 saat boyunca 500°C ve 100°C de kurutulmuştur. Ön senteze başlamadan önce hammaddeler aseton ve 3 mm çaplı zirkonyum oksit ile ortalama boyut 1 m civarına düşecek şekilde 2 saat karıştırılmıştır. Ön sentezlemeler sonucunda numunelerde ölçülen B_2O_3 kaybının $Mg_2B_2O_5$ için %14, $Mg_3B_2O_6$ için ise %11 civarında olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak 900°C civarında $Mg_3B_2O_6$ bileşiğinin baskın faz olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla beraber 1000°C civarına çıktığı zaman faz üstünlüğünün bu sefer $Mg_2B_2O_5$ bileşiğine geçtiği görülmüştür. İki magnezyum borat bileşiği için de sinterleşme sıcaklığının 1200-1300°C arasında çeşitli sıcaklıklarda başladığı gözlemlenmiştir [2].



Şekil 3.2 Dosler vd., tarafından yapılan çalışmada elde edilen numunelerin termal analizi [2]

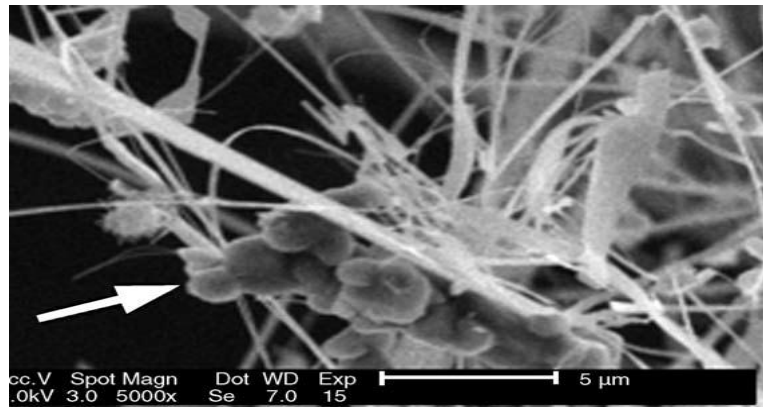
3.2.3 Tek Kristal Halde ve Nano Boyuttaki Magnezyum Boratın ($Mg_3B_2O_6$) Yapısı ve Oluşumu

“Nanowire” ve “nanotube” gibi tek boyutlu (1D) malzemelerin başarı ile sentezlenmesinin ardından bu malzemeler optik, elektrikli, termoelektriksel özellikleri ve nano cihazlardaki potansiyel kullanım alanlarından dolayı çok ilgi görmüşlerdir.

Zhang vd., yaptıkları çalışmada %99,8 saflıkta bor elementi ve %99 saflıkta MgO bileşiği kullanmışlardır. Kullanılan bor elementi için 4 nm, MgO bileşiği için ise 30-40 nm partikül boyutları seçilmiştir. İlk olarak bor ve MgO oranı 1:1 olarak karışım hazırlanıp 8 saat boyunca inert argon ortamında öğütülmüştür. Daha sonra ise kuartz bot içine konulup aynı şekilde ocağa konulmuştur. Ar/H₂O karışımlı gaz yardımıyla ocak 1100°C sıcaklığa kadar ısıtılıp 90 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Son olarak sıcaklık kademeli bir şekilde oda sıcaklığına düşürülmüştür. Elde edilen beyaz pamuğa benzer ürün yüzeydeki gri tozların üzerinde gözlenmiştir.

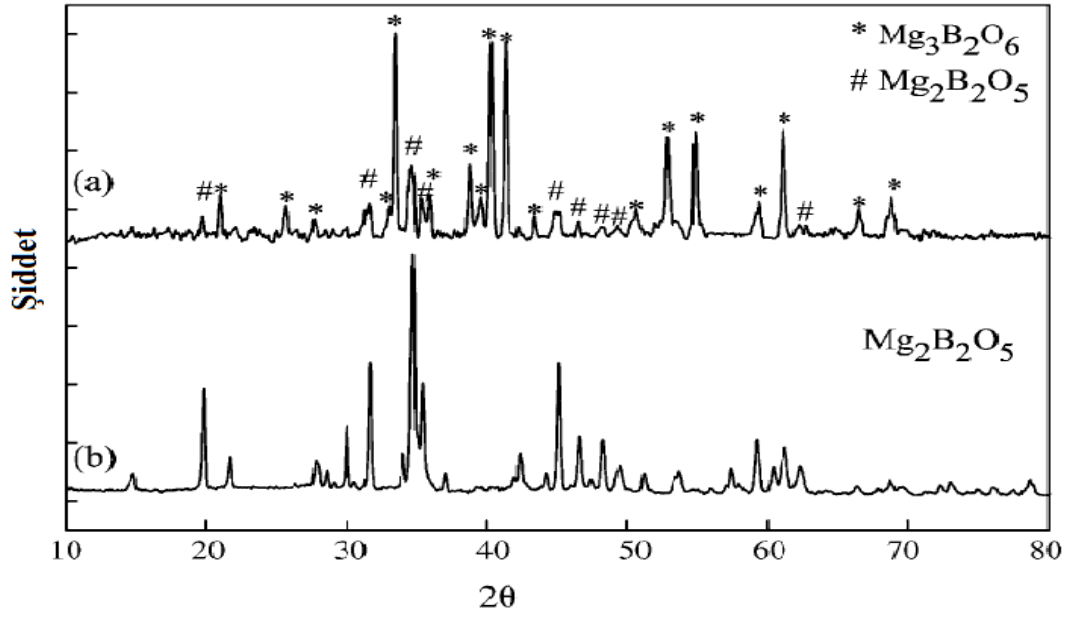
Taramalı elektron mikroskobu analizlerine göre kemer görünümlü 100-300 nm uzunluğunda ve birkaç mikrometre genişliğinde ürünler saptanmıştır. Bu nanokemerlerin çoğunun üniform uzunluk ve yapıya sahip olduğu, aynı zamanda esnek olduğu da tespit edilmiştir.

EDS mikroanalizleri sonunda Mg:B:O atomları oranının yaklaşık 1:0,7:2 olduğu görülmüştür. Bu oranında Mg₃B₂O₆ magnezyum borat bileşiğinin kimyasal yapısına çok benzer olduğu düşünülmüştür.



Şekil 3.3 Zhang vd., tarafından yapılan çalışmada elde edilen numunelerin SEM görüntüsü [3]

Reaksiyon sonunda oluşan gri tozların ve üzerindeki beyaz pamuğumsu ürünün XRD analizlerine göre triklinik Mg₂B₂O₅ safsızlıklarını da içerdiği saptanmıştır. Sadece beyaz ürünün, Şekil 3.4' te gösterilen XRD analiz sonuçlarından ise kristalize halde Mg₃B₂O₆ bileşiği olduğu saptanmıştır [3].



Şekil 3.4 Zhang vd., tarafından yapılan çalışmada elde edilen numunelerin X-ışını kırınım paterni [3]

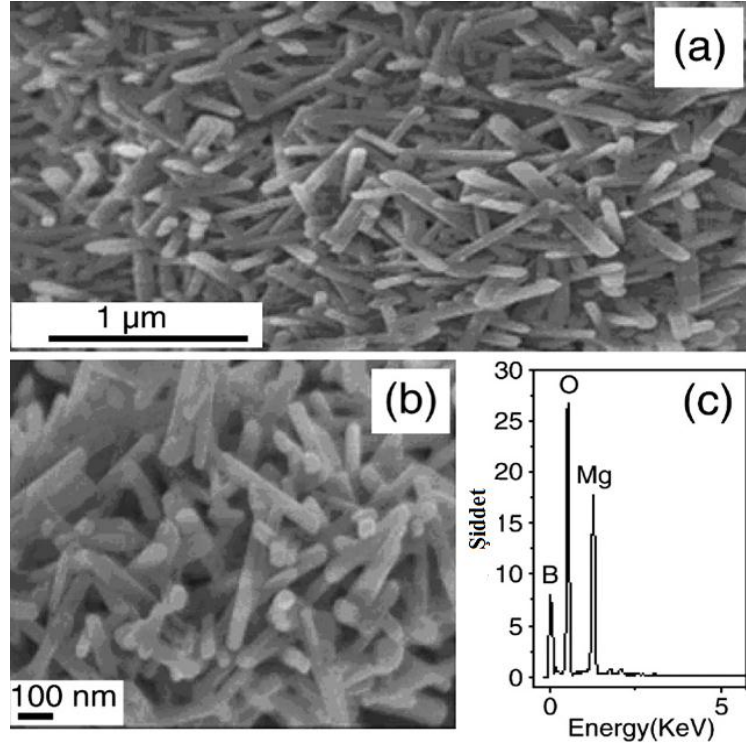
3.2.4 Nano Boyutta Magnezyum Borat Üretimi

Elssfah vd. yaptıkları çalışmada son yıllarda büyük önem kazanan nano boyuttaki malzemelerden yola çıkarak, nano boyutta magnezyum borat sentezi üzerine çalışmışlardır.

Yapılan çalışmada hammadde olarak $Mg(OH)_2$ ve H_3BO_3 kullanmışlardır. 233,36 mg $Mg(OH)_2$ ve 370,89 mg H_3BO_3 maddeleri karıştırılarak öğütülmüşlerdir. Bu malzemeler $900^\circ C$ ve 3 saat boyunca reaksiyona sokulmuşlardır. 3 saatlik reaksiyonun sonucunda ise $Mg_2B_2O_5$ elde edilmiştir.

SEM görüntülerinden yüksek çoğunlukta tek boyutlu kristaller elde edildiği görülmüştür. SEM görüntülerinin yakınlaştırılmış hallerinden ise 80nm gibi üniform yarıçapa sahip ve 2 μm genişliğinde krsitaller görülmüştür.

EDX mikroanalizlerine göre ise bu kristallerin kimyasal içeriğinin Mg, B ve O elementlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. EDX spektrumlarına göre Mg:B:O atomlarının oranları ise 1:1:2,46 olduğu saptanmıştır. Bu oranında $Mg_2B_2O_5$ magnezyum borat bileşiğinin atomik Mg:B:O oranı olan 1:1:2,5 oranına çok yakın olduğu görülmüştür.



Şekil 3.5 Elssfah vd. tarafından yapılan çalışmada elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (a,b) ve EDS mikroanaliz spektrumu (c) [4]

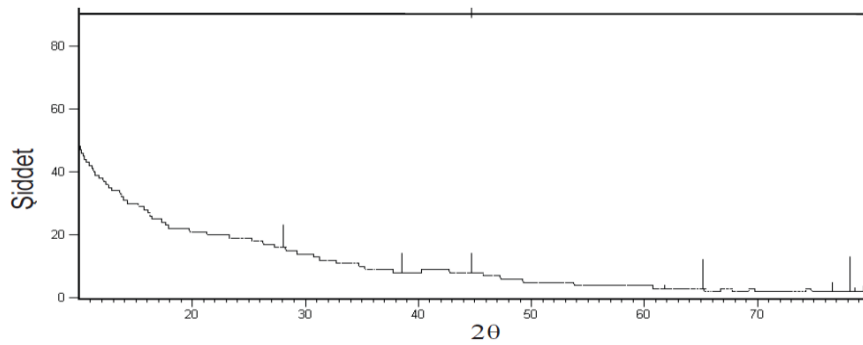
Çalışmada belirtilen önemli başka bir konu ise, 800°C ve altındaki sıcaklıklarda elde edilen nano boyuttaki magnezyum boratların amorf fazda olmalarıdır. 1000°C ve üzerindeki sıcaklıklarda elde edilen magnezyum boratların yapısı, sopaya benzer, kısa ve yüksek yarıçaplıdır. Bunun yanında çalışmada bahsedilen bir konu da H_3BO_3 miktarının değiştikçe reaksiyonu etkilediğidir. Diğer bir deyişle bahsedilmek istenen H_3BO_3 miktarının 500mg'a çıkartılmasıyla nano boyutta magnezyum borat elde edilemeyebileceği ihtimalidir.

Sonuç olarak $Mg(OH)_2$ ve H_3BO_3 hammaddelerinden, katalizör kullanılmadan TEM ve SEM analizlerine göre 70-120 nm çaplı nano boyutta magnezyum borat elde edilmiştir [4].

3.2.5 $Mg_2B_2O_5$ ve $Mg_3(BO_3)_2$ Bileşiklerinin Katı-hal ve Mikrodalga Yöntemle Sentezleri ve Karakterizasyon Çalışmaları

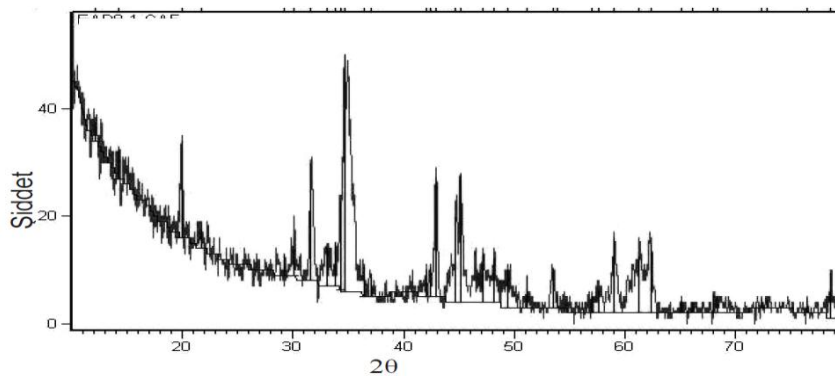
Güler H. vd. tarafında yapılan çalışmada, mikrodalga enerji ve termal sıcaklıktan yararlanarak, endüstriyel kullanım alanları bulunan magnezyum borat bileşiklerinin katı-hal reaksiyonları ile sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Termal sentez ile yapılan çalışmalarda hammadde olarak sırasıyla MgO (Magnezyum Oksit) ve H_3BO_3 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 ve 1:6 oranlarında homojen şekilde karıştırılarak 500-600-700-800-900°C reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyona sokulmuştur. Mikrodalga sentez ile yapılan çalışmalarda ise $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Magnezyum Nitrat Heptahidrat) ve H_3BO_3 (Borik Asit) birebir daha önceki sentez ile aynı oranlarda hazırlanarak 10 dakika boyunca 700 watt mikrodalga ışını altında reaksiyona sokulmuştur. Sentezlenen numunelerin karakterizasyonu için XRD ve FT-IR karakterizasyon metodlarından yardım kullanılmıştır.



Şekil 3.6 1:3 mol oranı ve 700 watt mikrodalga ışını altında yapılan sentezin XRD paterni [5]

Şekil 3.6 'da görülen mikrodalga sentez ile üretilen numunelerin analizi sonucunda amorf fazda oldukları belirlenmiştir. Bu sebepten dolayı mikrodalga sentez ile üretilen numunelerin karakterizasyon çalışmaları yapılamamıştır.



Şekil 3.7 1:1 mol oranı ve 800°C reaksiyon sıcaklığında yapılan sentezin XRD paterni [5]

Termal sentez ile elde edilen numunelerin analizleri sonucunda, termal sentez ile üretilen numunelerin 500°C sıcaklıkta reaksiyonun başlamadığı, 600°C sıcaklıkta

reaksiyonun yetersiz olduğu ve 700°C sıcaklıkta ise kristallenmenin başladığı tespit edilmiştir. 900°C sıcaklıkta ise yüksek saflıkta $Mg_2B_2O_5$ bileşiği elde edilmiştir [5].

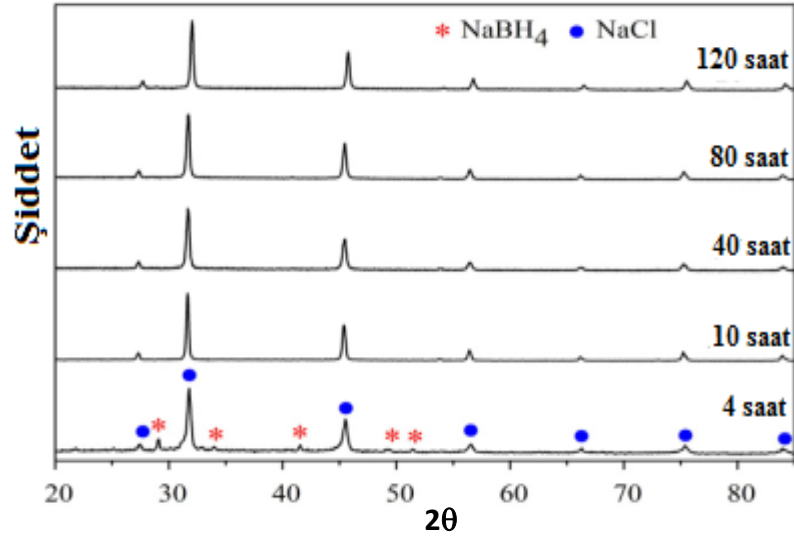
3.2.6 Mekanik-Kimya ve Sinterleme Yöntemlerini Kullanarak Nano Boyutta $Mg_2B_2O_5$ Sentezlenmesi

Li vd., yaptıkları çalışmada, çoğu çalışmada başlatıcı hammadde olarak kullanılan MgO ve B_2O_3 bileşiklerinin aksine, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $NaBH_4$ kullanılmıştır. 0,1 mol $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve 0,2 mol $NaBH_4$ karışımı oluşturularak, 5-20 mm çaplı 250 ml zirkonyum dioksit içinde öğütülmüştür. Bu kısımda ise zirkonyum dioksit ve toz karışımının ağırlıkça oranı 10:1 ve sistemin dönme hızı ise 300 rpm olarak ayarlanmıştır. Öğütülmüş numuneler 4, 10, 40, 80, 120 saat öğütmeli olarak 5 farklı kategoriye ayrılmışlardır.

120 saatlik toz karışımı kuartz bota konularak yatay tüp şekilli ocağa yerleştirilmişlerdir. Ocağın sıcaklığı 2°C/dakika’lık artışla 800°C olarak ayarlanmıştır. 800°C sıcaklıkta 2 saat sabit kaldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur.

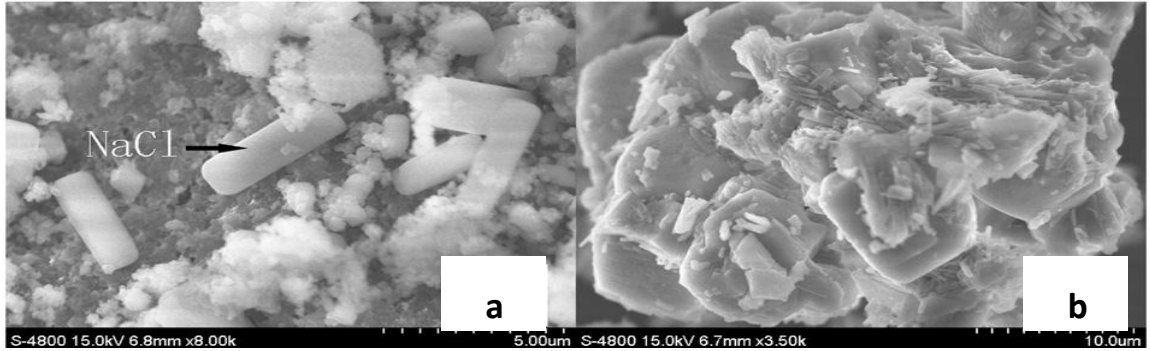
4 saat öğütülmüş numunelerin XRD analizinden ana fazın NaCl olduğu ve az bir kısım $NaBH_4$ olduğu saptanmıştır. NaCl bileşiğinin oluşum sebebine ise başlatıcı hammaddelerin girdiği yerdeğıştirme reaksiyonu olduğu yorumu yapılmıştır. 4 saatten 120 saate kadar olan öğütme süresindeki numunelerin XRD analizlerinde ise reaksiyondan arta kalan az miktarda $NaBH_4$ bileşiğinin vermiş olduğu pikin giderek azalıp kaybolduğu belirtilmiştir. Ancak her hangi bir Mg-B-O sistemine ait pikin görölmediği de not edilmiştir.

120 saat öğütülmüş numunelere ait olan SEM görüntülerine göre, sopa şeklinde 1,5 μm çapında ve 3-4 μm genişliğinde kristal numuneler elde edildiği saptanmıştır. Elde edilen ürünlerin yumağımsı kristaller halinde olduğu da saptanmıştır. 120 saat öğütülmüş numunelerin reaksiyondan sonraki SEM görüntülerine göre ise yumak şeklinde kristallerin kaybolduğu ve sopa görünümlü kristallerin yarıçapının 200 nm ve genişliğininde 4-5 μm olduğu gözlemlenmiştir. Bu sopa görünümlü kristallerin $Mg_2B_2O_5$ olduğu ve reaksiyondan önce Mg-B-O oryantasyonunun tam oluşmadığı, reaksiyondan sonra ise yapılan analizlerden reaksiyonda oluştuğu yorumu yapılmıştır. Son ürün olarakta $Mg_2B_2O_5$ ve MgB_4O_7 karışımı elde edildiği analizlerden saptanmıştır.



Şekil 3.8 Li vd., tarafından yapılan çalışmada elde edilen numunelerin X-ışını kırınım paternleri [6]

Son olarak Li vd. bu yeni metodun sadece düşük maliyetli ve çevresel değil, diğer metal boratların araştırılması ve üretimi için de oldukça etkili bir yol olabileceğini belirtmişlerdir [6].



Şekil 3.Yüksek güçte öğütme işlemi sonunda elde edilen numunelerin SEM analizleri, a. NaCl, b. Magnezyum borat [6]

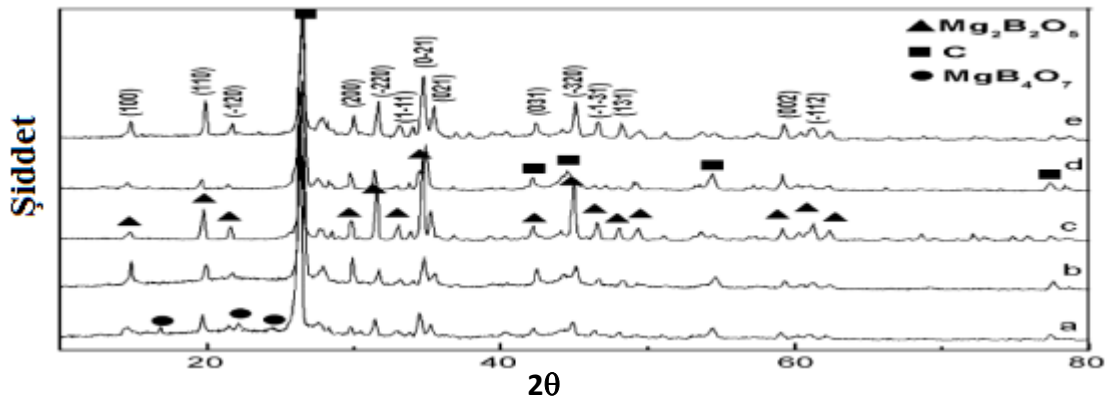
3.2.7 Magnezyum Borat (Mg₂B₂O₅) Nano Partiküllerinin Sentezi, Oluşum Mekanizması ve Yağlanma Özelliklerinin İncelenmesi

Zeng vd. tarafından yapılan bu çalışmada son yıllarda optik, manyetik ve elektriksel özellikleri ile ön plana çıkan nano malzeme üretiminden esinlenerek yeni bir yöntem olan Mg(BO₂)₂ ve toz halinde grafitten nano boyutta magnezyum borat elde etmeyi hedeflemişlerdir.

Çalışmada %99,9 saflıkta hidrat haldeki $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 200°C 'de kurutulduktan sonra toz haldeki grafit ile molar oranı 1:2 olacak şekilde karışım haline getirilmişlerdir. Bu karışım 24 saat boyunca agat havanda öğütülüp 5 MPa basınç altında 8 mm çaplı tabletler haline getirilmişlerdir.

Reaksiyon kısmında ise vakumlu ocağa konulan tabletler 0,1Pa basınç ve $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla, $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ sıcaklığa kadar ısıtılıp 1 saat boyunca o sıcaklıkta tutulmuştur. Aynı zamanda basınç uygulanmayan karışım numunesi, karşılaştırma yapabilmek amacıyla aynı şartlarda reaksiyona sokulmuştur.

Sentezlenen numunelerin XRD karakterizasyonları sonucunda 1000°C sıcaklıkta MgB_4O_7 ürününün oluştuğu, diğer sıcaklıklarda ise $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ürünün baskın faz olduğu tespit edilmiştir [7].

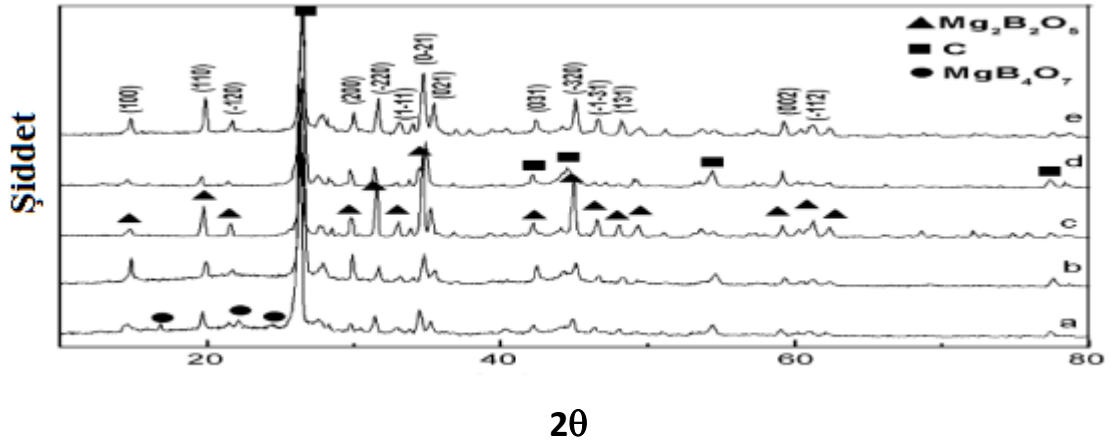


Şekil 3.10 $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ (a), (b), (c), (d) ve toz haline getirilmiş 1200°C (e) sıcaklıklarda sentezlenen numunelerin XRD paternleri [7]

3.2.8 Kobalt İçeren Magnezyum Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu

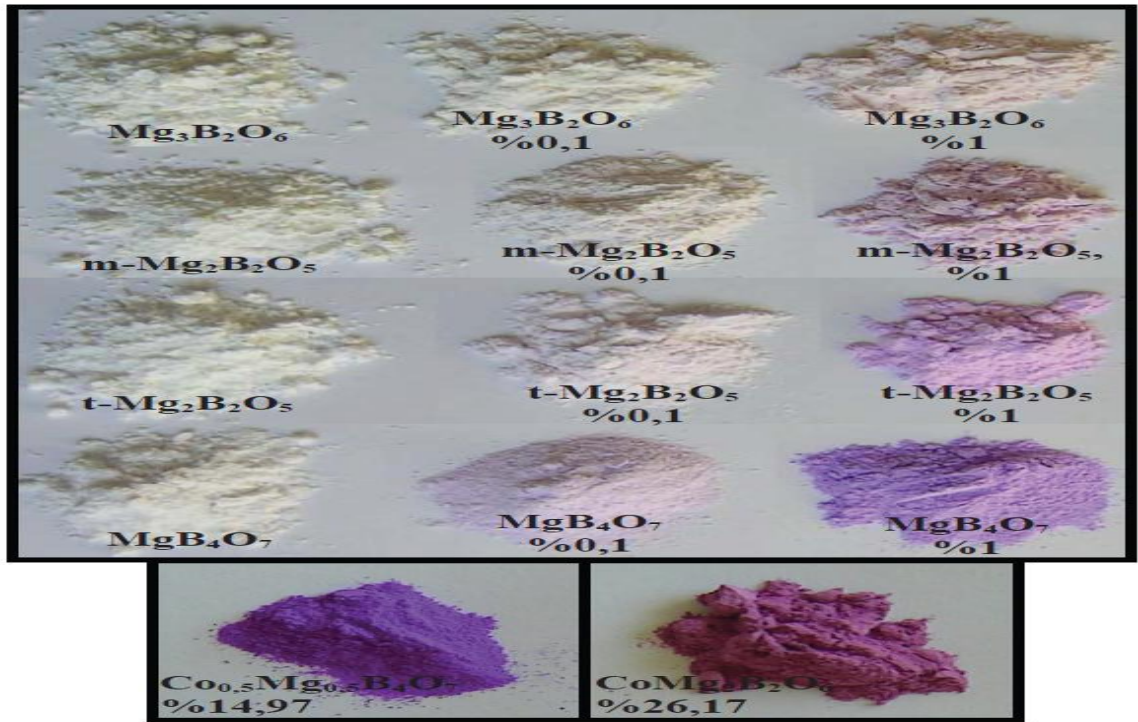
Girgin vd., MgO (Magnezyum Oksit), H_3BO_3 (Borik Asit) ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ kobalt(II) nitrat hegzahidrat kullanılarak, katı-hal ve yüksek sıcaklık tepkimeleri ile farklı oranlarda kobalt içeren m- $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, t- $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve MgB_4O_7 bileşikler sentezlenmiştir. Çalışmanın asıl amacı pigment elde etmektir.

Elde edilen numuneleri kobalt içeriği bakımından, katkısız, %0,1 ve %1 katkılı olarak 3'e ayırarak renk kıyaslaması yapılmıştır. Ayrıca çalışmada, bu numunelerin yanında renk kıyaslamalarında kullanılabilmesi amacıyla stokiyometrik olarak daha fazla miktarda $\text{Co}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{B}_4\text{O}_7$ (%14,97 Co) ve $\text{CoMg}_2\text{B}_2\text{O}_6$ (%26,17 Co) ürettiğiştir.



Şekil 3.11 Sentezlenen numunelerin XRD paternleri [8]

Bu magnezyum boratlar ise katkısız, %0,1 ve %1 oranlarda olmuştur. Elde edilen numunelerin analizlerinde %1'e kadar kobalt katkılı numunelerde kayda değer bir renk değişimi görülmemiştir. %1 ve daha fazla kobalt katkılı numunelerde renk değişimi gözlenmiştir [8].

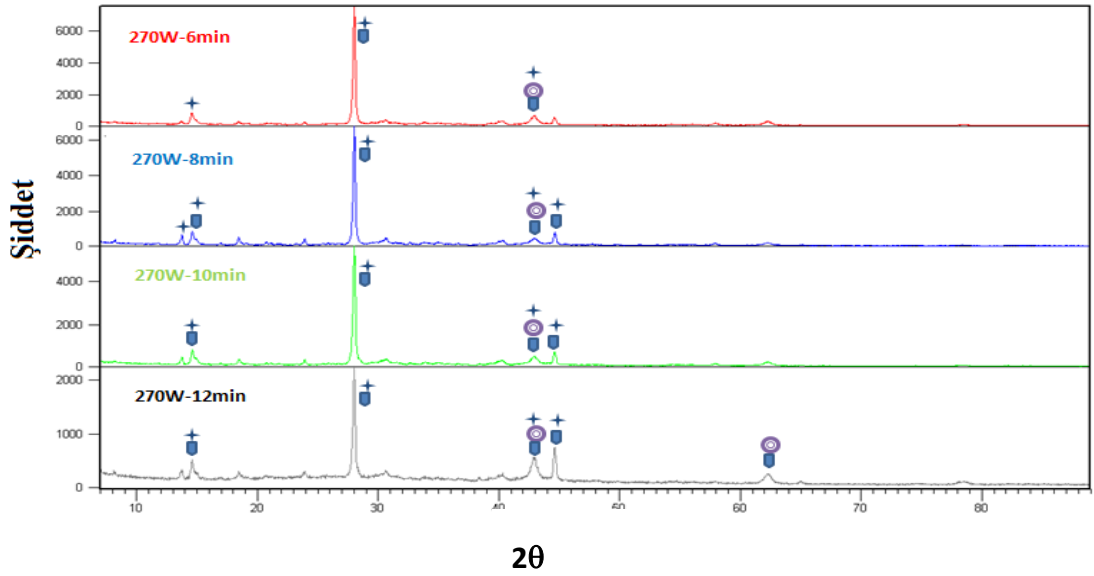


Şekil 3.12 Sentezlenen numunelerin renk kıyaslaması [8]

3.2.9 270W Mikrodalga Işını Destekli, Katı-hal Metoduyla Magnezyum Borat Hidrat Sentezi

Derun vd., yaptıkları çalışmada, hammadde olarak MgO (Magnezyum Oksit) ve H_3BO_3 (Borik Asit) kullanarak 270 watt ve MgO: H_3BO_3 , 1:4 oranında mikrodalga ışın maruziyet sürelerini değiştirerek magnezyum borat hidrat sentezlemeyi hedeflemişlerdir.

Toz halinde karıştırılmış hammaddeler 100 bar altında, 2 dakika boyunca presslenerek pellet haline getirilmiştir. Daha sonra MgO: H_3BO_3 , 1:4 oranındaki bu pelletler 270 watt mikrodalga ışını altında 6, 8, 10 ve 12 dakika tutulmuştur. X-ışını kırınım ve FT-IR analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.13 6-12 dakika numunelerinin XRD paternleri [9]

Elde edilen numunelerin XRD analizlerine göre en yüksek kristal skorunun 270 watt ve 8 dakikalık reaksiyonda elde edildiği görülmüştür. Bu ışın gücü için 8 dakika reaksiyon süresinin optimum reaksiyon süresi olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca reaksiyon sonucu elde edilen magnezyum boratın da formülünün hidratlı $MgO(B_2O_3) \cdot 3.6H_2O$ bileşiği olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber XRD paterninden elde edilen magnezyum boratların kristal skorları da sırasıyla Çizelge 3.1' de verilmiştir [9].

Çizelge 3.1 Derun vd., tarafından yapılan çalışmaların sonucunda elde edilen
Magnezyum boratların XRD kristal skorları [9]

Reaksiyon	Kristal Skoru (%)	Magnezyum Borat Sembolü
270W-6dk	40	✦
270W-8dk	52	✦
270W-10dk	45	✦
270W-12dk	30	✦

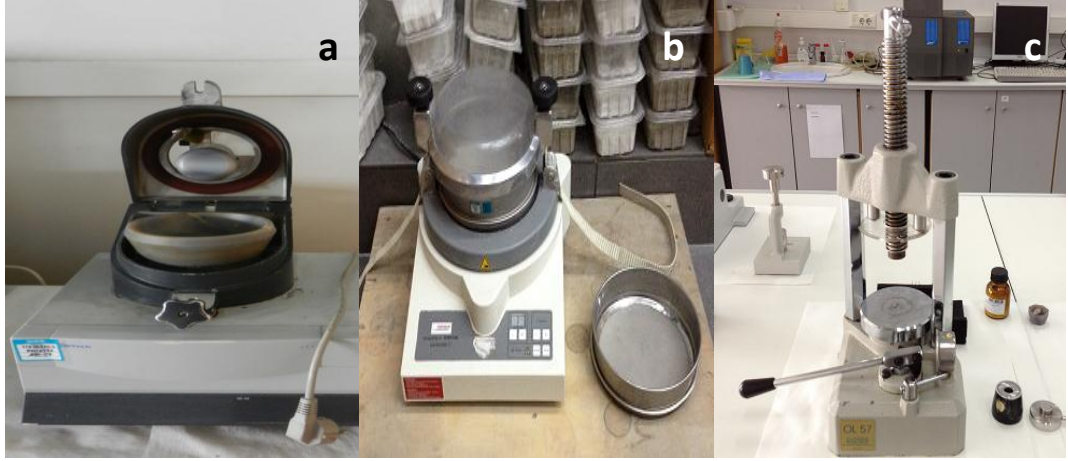
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Hammaddeler ve Ön İşlemler

Yapılan tez çalışmasında hammadde olarak $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Magnezyum Klorür Hekza Hidrat), MgO (Magnezyum Oksit) ve H_3BO_3 (Borik Asit) bileşikleri kullanılmıştır. Klor kaynağı olarak kullanılan $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hidratlı bileşiği ve temel magnezyum kaynağı olarak kullanılan MgO bileşiği Merck (%99,9) kalitesinde temin edilmiştir. Bunun yanında iki hammadde de hiçbir ön işleme tabi tutulmamışlardır.

Bor Kaynağı olarak Kullanılan H_3BO_3 bileşiği ise EtiBank Bandırma Bor ve Asit Fabrikasından temin edilmiştir. H_3BO_3 termal reaksiyonda kullanılacağından önce agat havanda öğütülüp, $75\ \mu\text{m}$ gözenekli elekte elenmiştir (Şekil 4.1). Daha sonra reaksiyon oranları için oluşturulan hammadde karışımları 200 bar basınç altında yüzey alanını arttırmak amacıyla pellet (Şekil 4.2) haline getirilmiştir.

Hammaddeler pelet haline getirildikten sonra Protherm marka, MOS 180/4 model yüksek sıcaklık fırınında (Şekil 4.3) reaksiyona sokulmuştur.



Şekil 4.1 a. Retsch agat havan, b.Fritsch elek, c.Manfredi OL 57 pellet cihazı



Şekil 4.2 Hammadde karışımlarının peletleri



Şekil 4.3 Protherm marka, MOS 180/4 model fırın

4.2 Karakterizasyon Ekipmanları

Yapılan çalışmada hammaddeler ve sentez sonrasında elde edilen numuneler XRD (X-Işını Kırınım), FT-IR (Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrofotometresi), Raman spektrofotometresi ve SEM (Taramalı elektron mikroskobu) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

4.2.1 X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)

MgCl₂.6H₂O, MgO ve H₃BO₃ hammaddelerinin önce Philips PANanalytical marka X-ışını kırınım cihazında (Şekil 4.4) 45kV ve 40mA parametre değerlerinde Cu-K α tüpünde elde edilen X-ray ışınlarıyla kimlik tespitleri yapılmıştır.

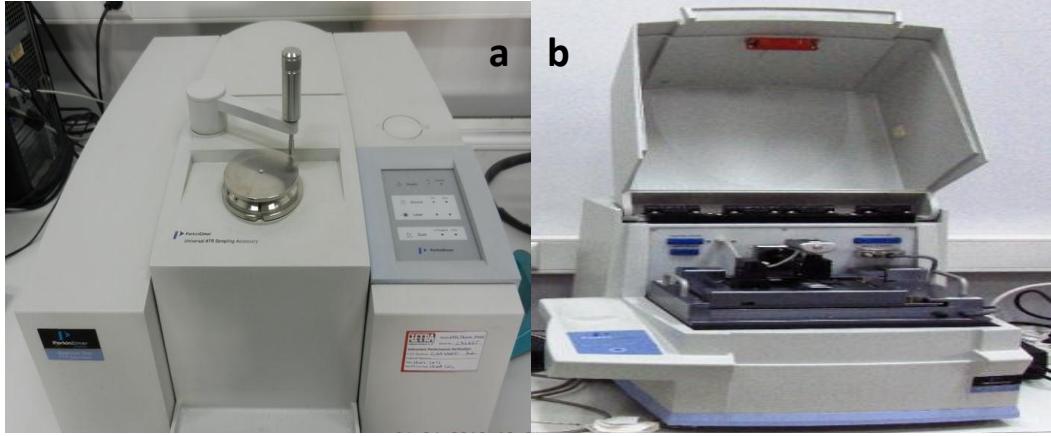


Şekil 4.4 X-ışını kırınım cihazı

4.2.2 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Raman Spektroskopisi

Perkin Elmer, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotmetresi (Şekil 4.5) ile tarama sayısı 4 ve çözünürlüğü 4 cm⁻¹ olarak 1800-650 cm⁻¹ ölçüm aralığında, kızıl ötesi bölge altında kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir. FT-IR analiz sonuçlarını kuvvetlendirmek için aynı numuneler Raman spektroskopisi (Şekil 4.5) tekniği ile Perkin

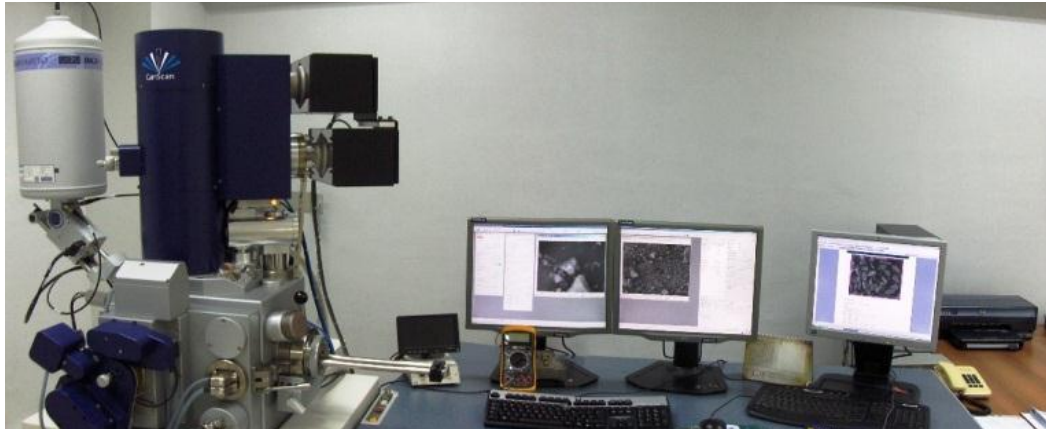
Elmer Brand Raman Spektroskopi cihazında 4 s deney süresi ve 4 deney sayısı ile 1800-250 cm^{-1} ölçüm aralığında analiz edilmiş ve görünür bölge altında kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir.



Şekil 4.5 a. FT-IR spektroskopisi, b. Raman spektroskopisi

4.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Son olarak hammaddelerin SEM cihazında yüzey morfolojileri belirlenmiştir. CamScan Apollo 300 field-emission taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) (Şekil 4.6) ile yapılan analizler 20 kV'de gerçekleştirilmiştir. Geri Saçılmalı Elektron (Back Scattering Electron-BEI) cihazı detektör olarak seçilip, yapılan analizlerde büyütme oranları olarak 10000x, 5000x ve 1000x seçilmiştir.

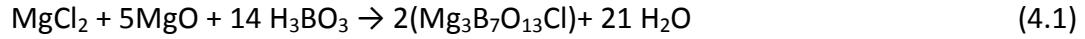


Şekil 4.6 Taramalı Elektron Mikroskobu

4.3 Termal (Katı-Hal) Prosesi ile Üretim

4.3.1 Reaksiyon Oranları ve Parametreleri

Deneylerde kullanılan $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO , ve H_3BO_3 hammaddelerinin mol oranları öncelikle 900°C ve 1 saat reaksiyon şartlarında, eşitlik 4.1'deki reaksiyon baz alınarak belirlenmiştir.



4.1 nolu reaksiyondaki stokiometrik orana göre sırasıyla $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO , H_3BO_3 reaktiflerinin molar oranları 1:5:14 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada pratik olması açısından $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{MgO}:\text{H}_3\text{BO}_3$ oranı MC:MO:H şeklinde gösterilmiştir. Teorik oranın dışında 8 adet oran türetilmiştir. Bu mol oranlarının 3 farklı sıcaklık ve 4 farklı sürede elde edilmiştir ve incelenmiştir.

Çizelge 4.1 Reaksiyona giren hammaddelerin oranları

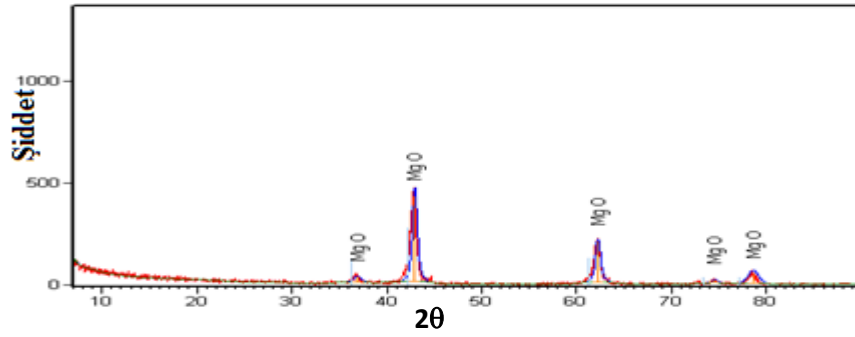
MC (MgCl_2)	MO (MgO)	H (H_3BO_3)	MC:MO:H mol oranı	Reaksiyon Kodu
1	4	13	1:4:13	MC-MO-H-1-4-13
1	4	14	1:4:14	MC-MO-H-1-4-14
1	4	15	1:4:15	MC-MO-H-1-4-15
1	5	13	1:5:13	MC-MO-H-1-5-13
1	5	14	1:5:14	MC-MO-H-1-5-14
1	5	15	1:5:15	MC-MO-H-1-5-15
1	6	13	1:6:13	MC-MO-H-1-6-13
1	6	14	1:6:14	MC-MO-H-1-6-14
1	6	15	1:6:15	MC-MO-H-1-6-15

DENEYSEL SONUÇLAR

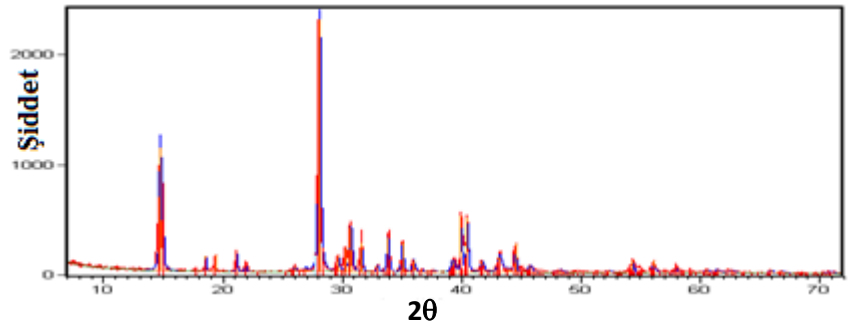
5.1 Hammaddelerin Karakterizasyon İşlemleri

5.1.1 Hammaddelerin XRD Paternleri

MgCl₂.6H₂O, MgO ve H₃BO₃ hammaddelerine ait XRD paternleri Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.1 MgO XRD analizi



Şekil 5.2 H₃BO₃ XRD analiz

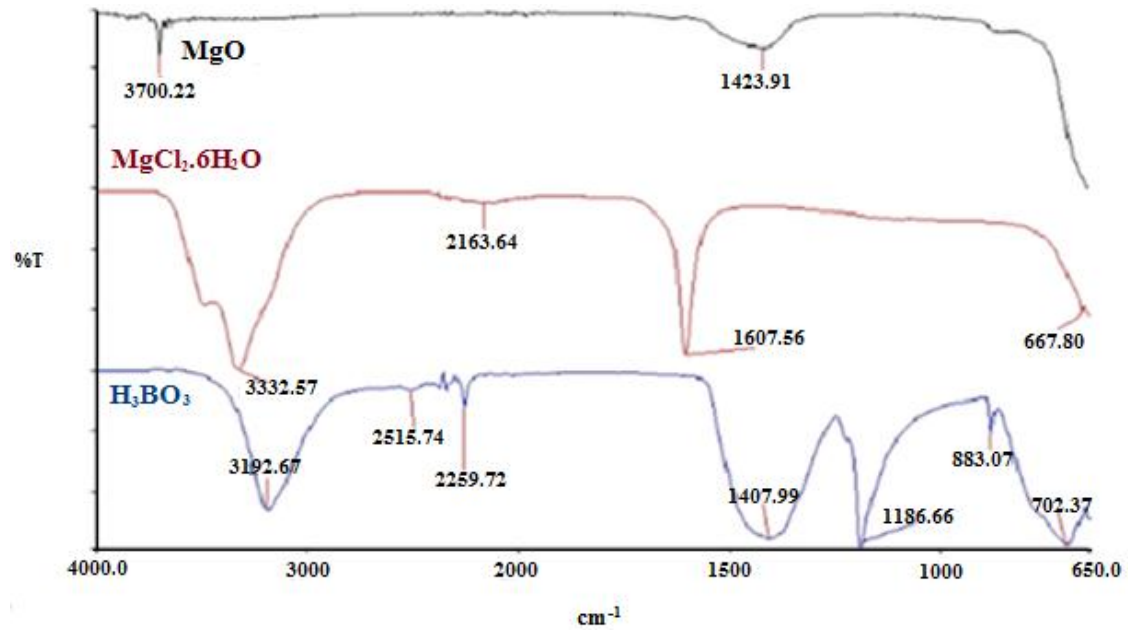
MgO ve H₃BO₃ hammaddelerine ait XRD sonuçlarına (Çizelge 5.1) göre; kullanılan MgO bileşiğinin referans kodu “01-077-2179”, mineral ismi de “Periklase” olarak bulunmuştur. Diğer bir hammadde olan H₃BO₃ bileşiğinin referans kodu ve ismi sırası ile, “01-073-2158” ve “Sassolit” olarak elde edilmiştir. XRD sonuçlarından hammaddelerin saf malzemeler olduğu görülmüş ve doğrulanmıştır.

Çizelge 5.1 Hammaddeleri XRD analiz Sonuçları [10], [28], [29], [30]

Hammadde	Referans kodu	Mineral ismi	Mineral formülü	Skor
MgO	01-077-2179	Periklase	MgO	88
H ₃ BO ₃	01-073-2158	Sassolit	H ₃ BO ₃	62

5.1.2 Hammaddelerin FT-IR Spektrumları ve Karakterizasyonu

Hammaddeler için elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 5.3’te verilmiştir. Ayrıca Çizelge 5.2’de hammaddelerin kristal skorları, kütüphane kodları ve formülleri verilmiştir. Hammaddelerin kütüphaneden alınan kodlarıyla birlikte reaksiyonda kullanımına uygunlukları kanıtlanmıştır.



Şekil 5.3 MgO, H₃BO₃, MgCl₂.6H₂O Hammaddelerinin FT-IR analizi

Çizelge 5.2 FT-IR ATR inorganik kütüphane sonuçları [27], [31]

Skor	Kütüphane Kodu	Mineral Adı	Mineral Formülü
0.941	AI0086	Magnezyum oksit	MgO
0.704	AI0031	Borik asit	H ₃ BO ₃
0.864	AI0084	Magnezyum klorür	MgCl ₂ .6H ₂ O

5.2 Sentezlenen Numunelerin Analizleri

5.2.1 XRD Paternleri ve Yorumları

Bu çalışmada 90 adet sentez yapılmıştır. Bu sentezlerde 18 farklı molar oranda, 3 farklı sürede ve 4 farklı sıcaklıkta reaksiyonlar denenmiştir. Bu reaksiyonlardan elde edilen XRD paternleri ve borasit skorlarının karşılaştırmalı grafiği Şekil 5.4 ve Şekil 5.14 arasında sunulmuştur.

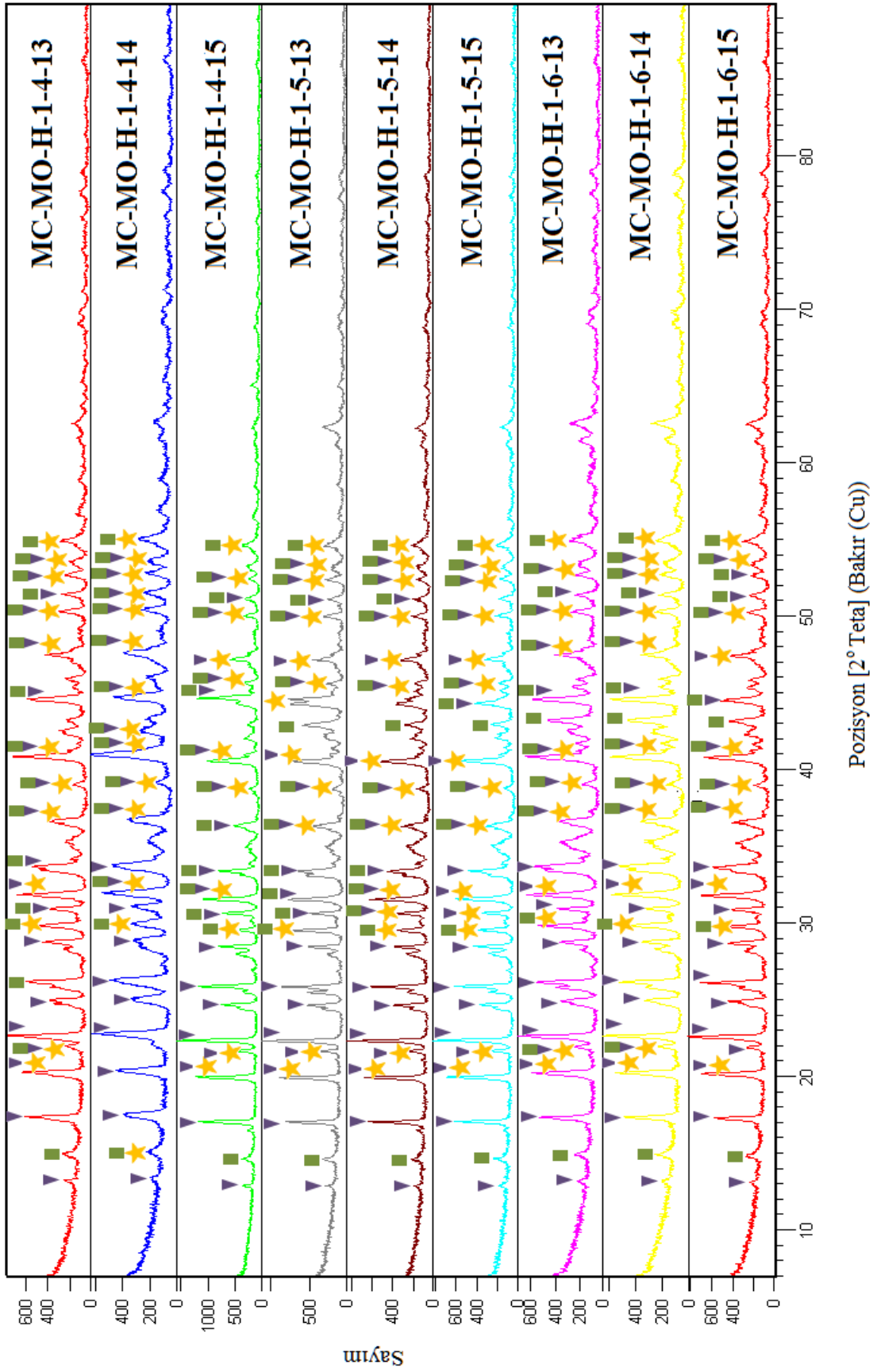
Çizelge 5.3'te verilen bilgilere göre en yüksek 01-073-2107 kodlu borasit mineraline sahip reaksiyonun MC-MO-H-1-5-13-800-30 dk reaksiyonu olduğu görülmektedir. Buna rağmen teorik reaksiyonun katlı oranı olan MC-MO-H-1-5-14-800°C reaksiyonunun skorunun tüm reaksiyon sürelerinde diğer reaksiyonların altında olduğu görülmüştür. Ayrıca MC-MO-H-1-5-13-800-240dk reaksiyonlarının neredeyse tüm skorlarının yüksek olduğu görülmüştür. Bu sıcaklık ve mol oranında üretilen en yüksek skorlu numunenin 80 kristal skoru ile MC-MO-H-1-6-13 ve MC-MO-H-1-6-15 magnezyum borat numuneleri olduğu Çizelge 5.2' de görülmektedir. Ayrıca elde edilen numuneler; magnezyum borat (MgB₄O₇), suanit (Mg₂B₂O₅) ve borasit (Mg₃B₇O₁₃Cl)'dir.

Çizelge 5.3 800°C’de yapılan sentezler

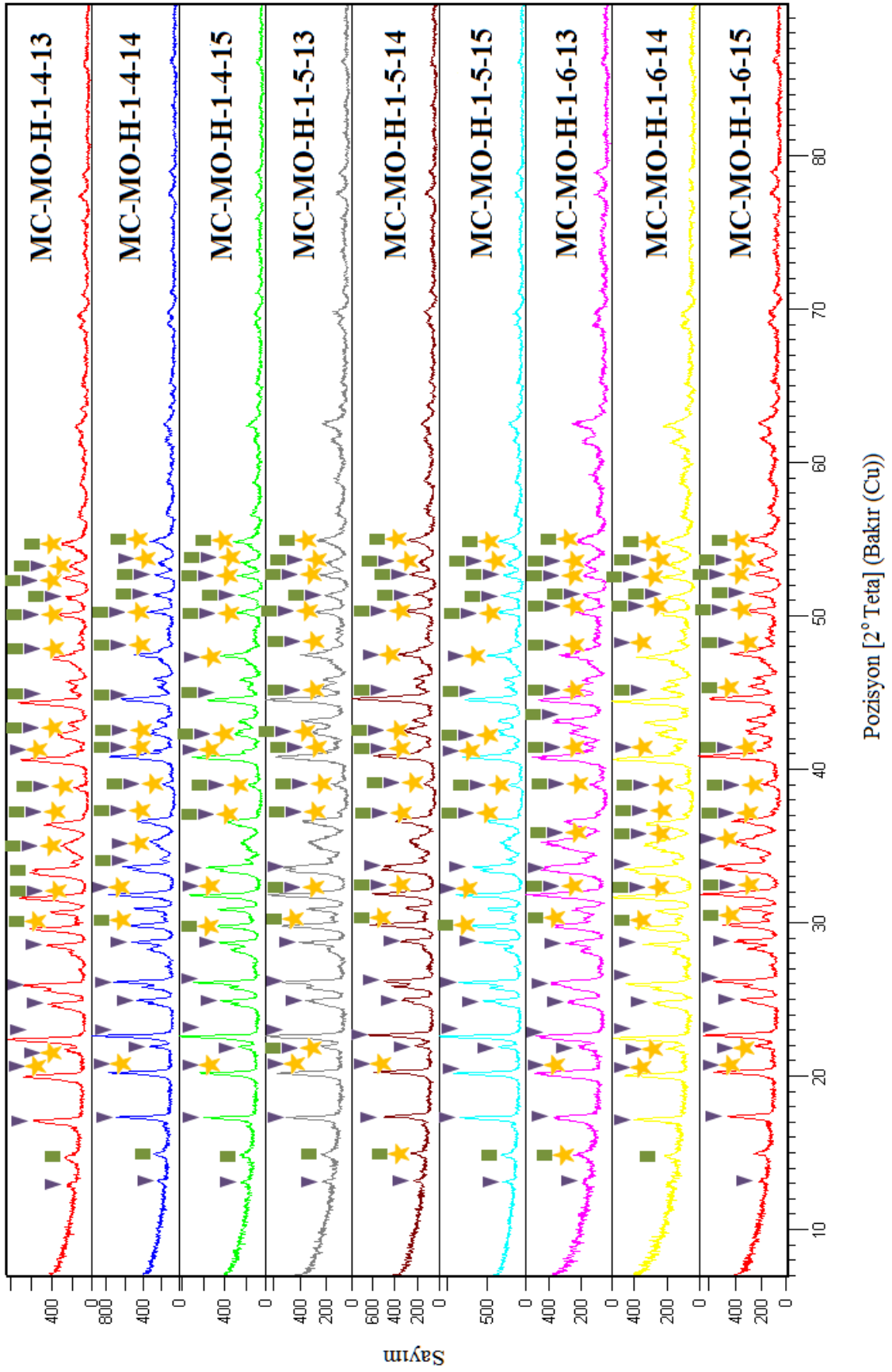
MC-MO-H oranı	800°C Reaksiyon Sıcaklığı					
	Ürün	Pdf No	Sembol	30 dk	60 dk	240 dk
1-4-15	Borasit	01-071-0750	■	58	58	47
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	83	65	83
	Suanit	01-073-2107	★	33	24	32
1-4-14	Borasit	01-071-0750	■	47	54	58
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	66	67	80
	Suanit	01-073-2107	★	35	26	26
1-4-13	Borasit	01-071-0750	■	59	73	65
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	56	81	78
	Suanit	01-073-2107	★	31	33	27
1-5-15	Borasit	01-071-0750	■	54	58	57
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	79	64	78
	Suanit	01-073-2107	★	29	26	28
1-5-14	Borasit	01-071-0750	■	50	60	62
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	78	61	78
	Suanit	01-073-2107	★	30	29	28

Çizelge 5.3 800°C’de yapılan sentezler (devamı)

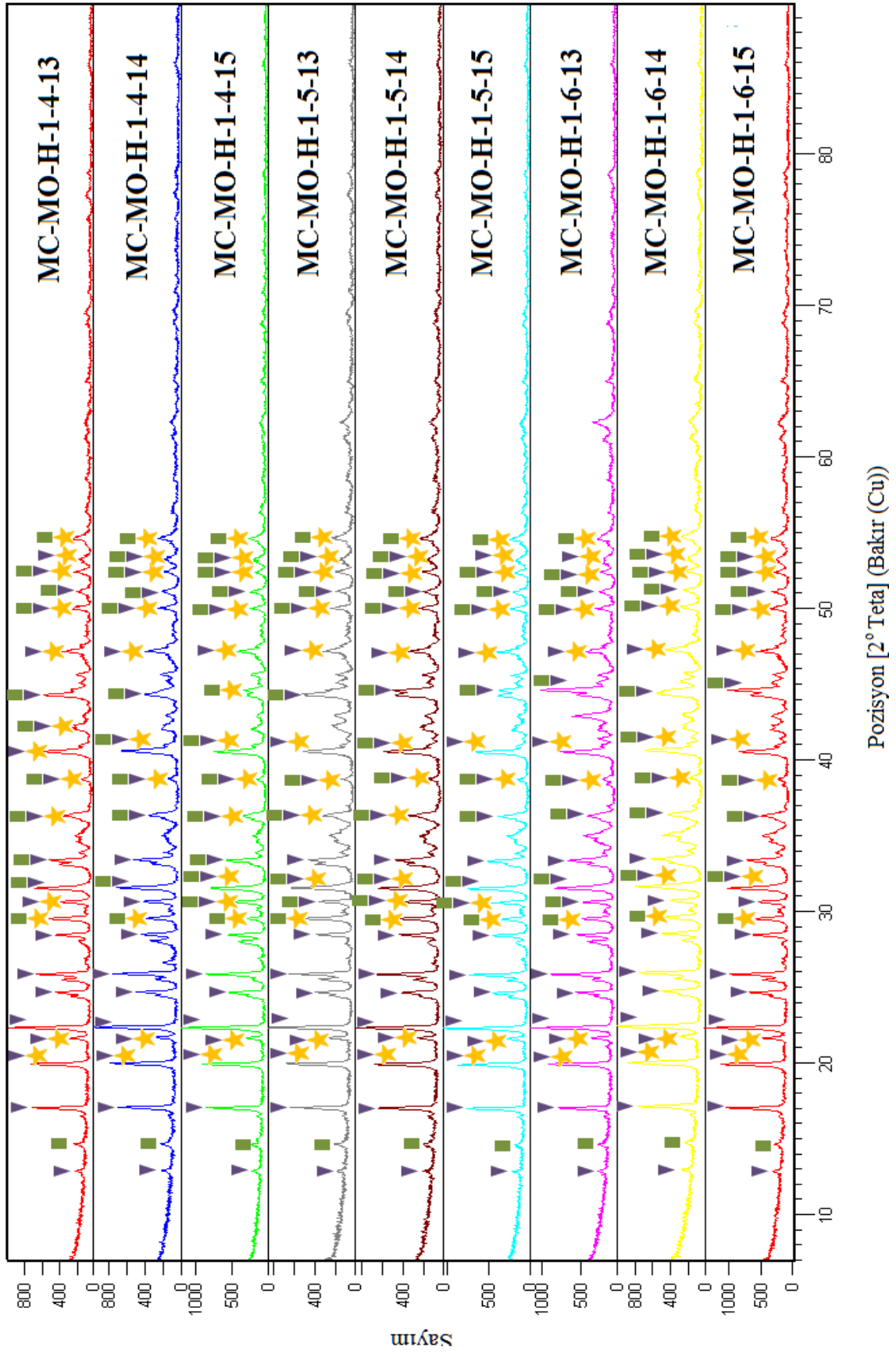
MC-MO-H oranı	800°C Reaksiyon Sıcaklığı					
	Ürün	Pdf No	Sembol	30 dk	60 dk	240 dk
1-5-13	Borasit	01-071-0750	■	66	60	58
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	79	72	77
	Suanit	01-073-2107	★	31	31	28
1-6-15	Borasit	01-071-0750	■	52	57	58
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	74	58	80
	Suanit	01-073-2107	★	32	39	30
1-6-14	Borasit	01-071-0750	■	40	61	59
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	62	73	81
	Suanit	01-073-2107	★	32	32	36
1-6-13	Borasit	01-071-0750	■	53	50	58
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	56	74	80
	Suanit	01-073-2107	★	32	40	30



Şekil 5.4 MC-MO-H-800°C-30dk numunlerinin XRD paternleri



Şekil 5.5 MC-MO-H-800°C-60dk numunelerin XRD paternleri



Şekil 5.6 MC-MO-H-800°C-240dk numunelerinin XRD paternleri

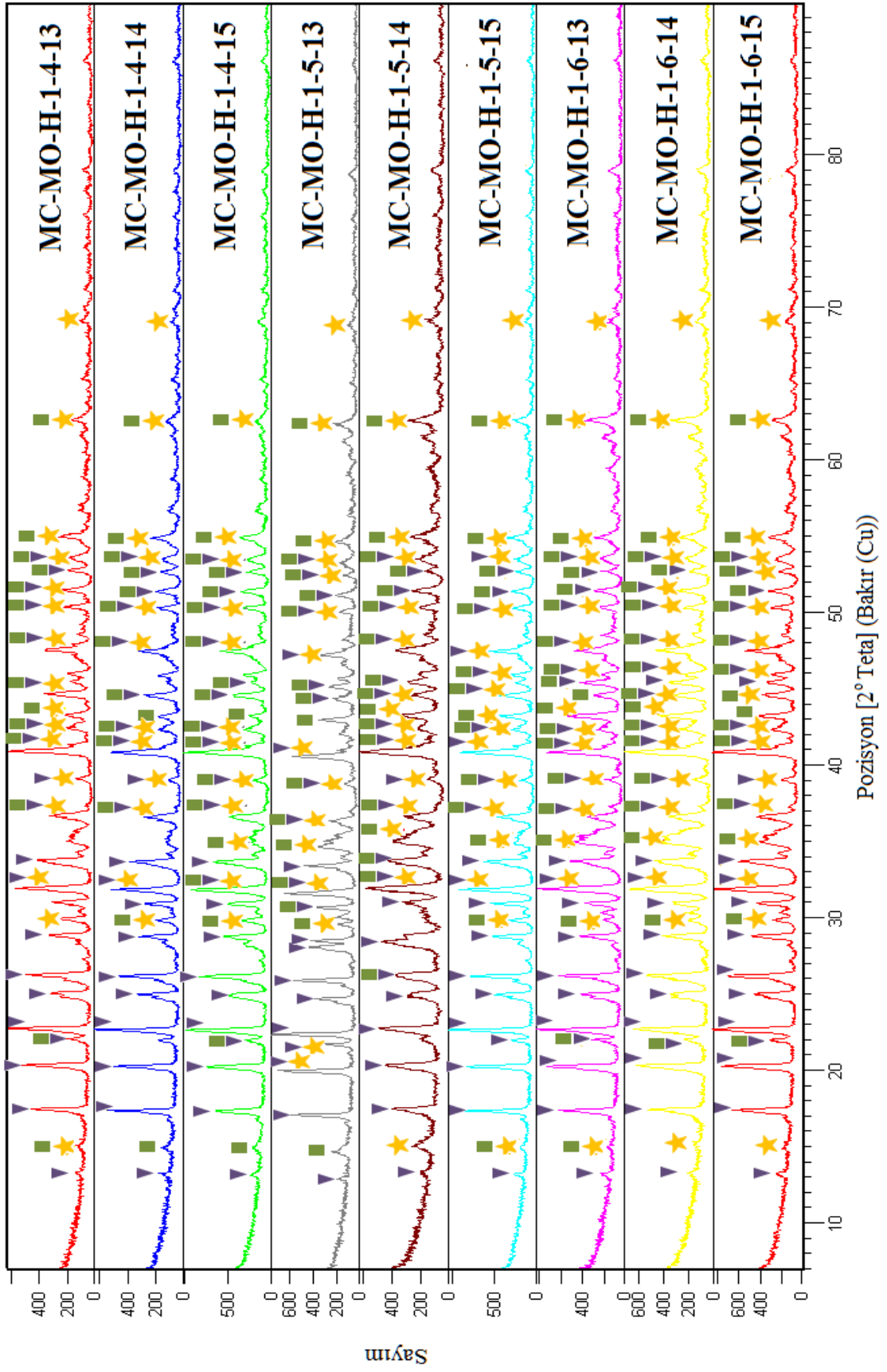
Çizelge 5.4 900°C’de yapılan sentezler

MC-MO-H oranı	900 °C Reaksiyon Sıcaklığı					
	Ürün	Pdf No	Sembol	30 dk	60 dk	240 dk
1-4-15	Borasit	01-071-0750	■	42	38	53
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	72	59	83
	Suanit	01-073-2107	★	41	42	25
1-4-14	Borasit	01-071-0750	■	30	36	56
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	80	78	84
	Suanit	01-073-2107	★	31	36	25
1-4-13	Borasit	01-071-0750	■	28	50	58
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	49	72	85
	Suanit	01-073-2107	★	36	36	30
1-5-15	Borasit	01-071-0750	■	47	39	50
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	66	71	85
	Suanit	01-073-2107	★	34	42	32
1-5-14	Borasit	01-071-0750	■	9	58	50
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	58	75	86
	Suanit	01-073-2107	★	37	43	34

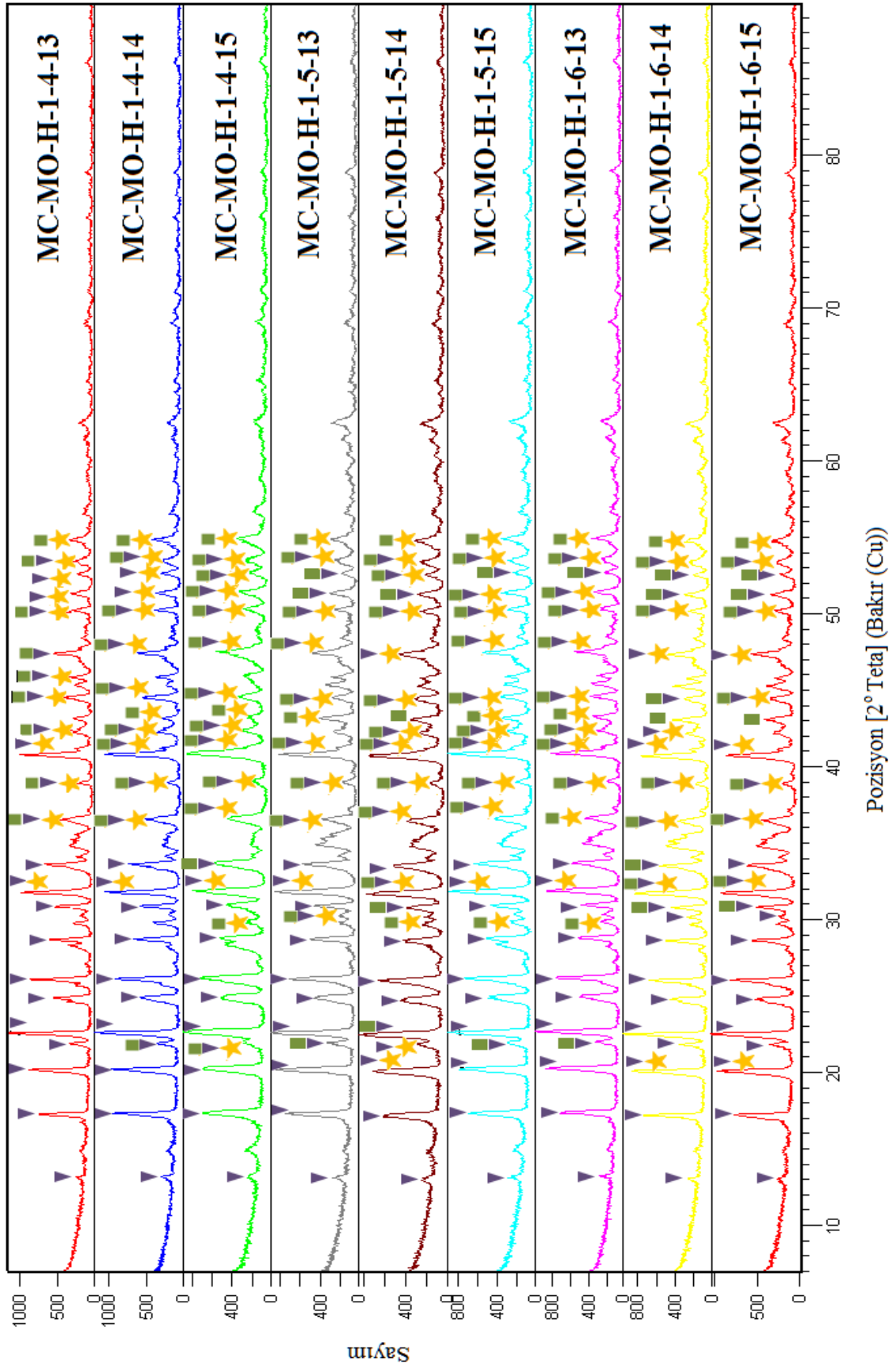
Çizelge 5.4 900°C’de yapılan sentezler (devamı)

MC-MO-H oranı	900 °C Reaksiyon Sıcaklığı					
	Ürün	Pdf No	Sembol	30 dk	60 dk	240 dk
1-5-13	Borasil	01-071-0750	■	50	31	51
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	81	78	81
	Suanit	01-073-2107	★	35	42	27
1-6-15	Borasil	01-071-0750	■	29	51	44
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	46	79	83
	Suanit	01-073-2107	★	37	38	35
1-6-14	Borasil	01-071-0750	■	37	49	47
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	52	80	85
	Suanit	01-073-2107	★	43	38	31
1-6-13	Borasil	01-071-0750	■	27	53	46
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	51	38	83
	Suanit	01-073-2107	★	38	49	31

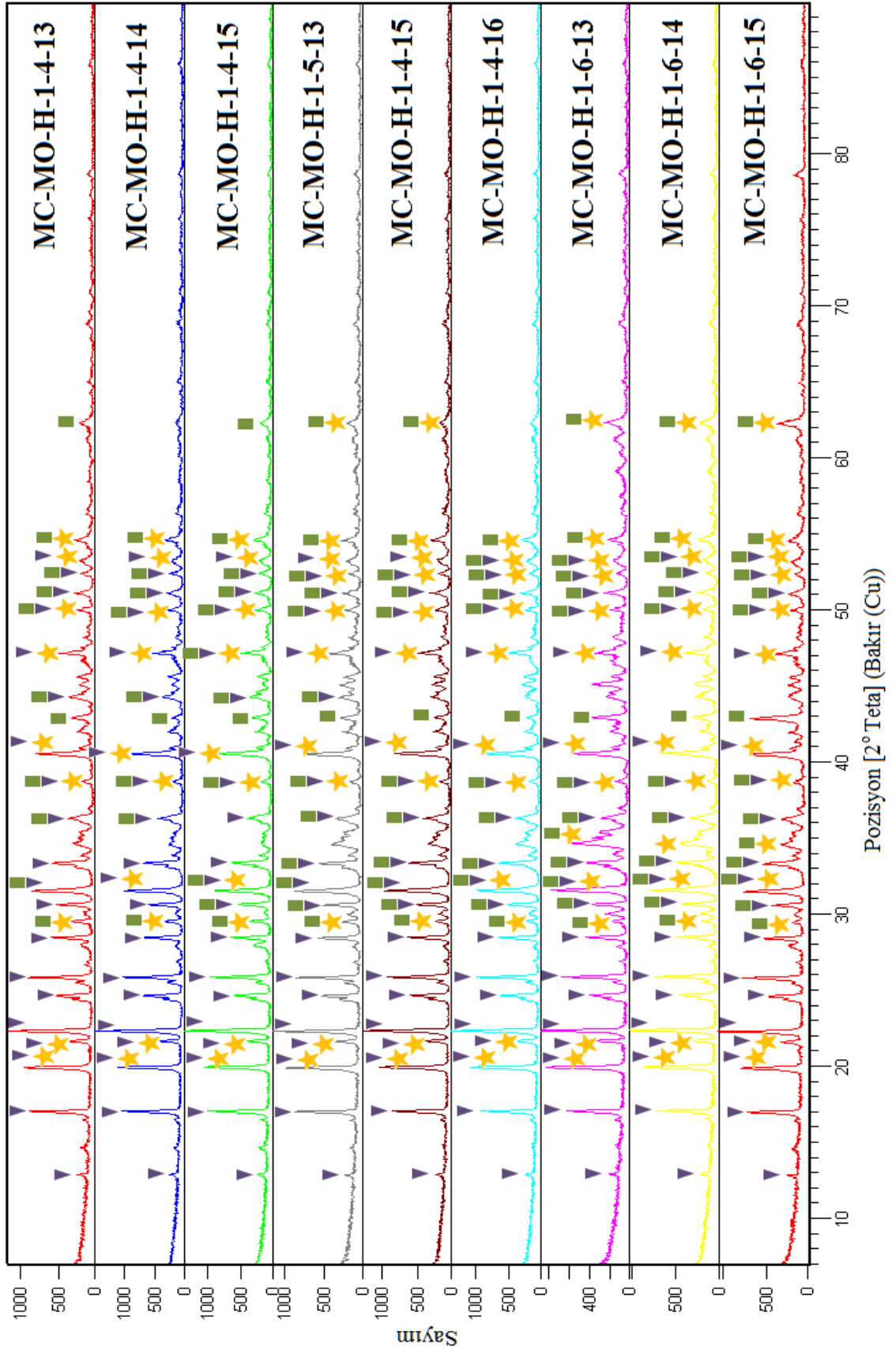
Çizelge 5.4’te verilen XRD skorlarına göre reaksiyon süresi arttıkça kristal skorlarının arttığı gözlenmiştir. Teorik reaksiyon molar oranına sahip MC-MO-H-1-5-14 kodlu reaksiyonların ortalamasının altında olduğu görülmüştür. MC-MO-H-900°C-30dk kodlu reaksiyonlarda elde edilen borasil mineralinin bir kısmının amorf yapıya dönüştüğü düşünülmüştür. Ayrıca MC-MO-H-900°C-240dk reaksiyonunda sentezlenen magnezyum borat ürünlerine ait skorlarının çok yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 5.7 MC-MO-H-900°C-30dk numunelerinin XRD paternleri



Şekil 5.8 MC-MO-H-900°C-60dk numunelerinin XRD paternleri



Şekil 5.9 MC-MO-H-900°C-240dk numunelerinin XRD paternleri

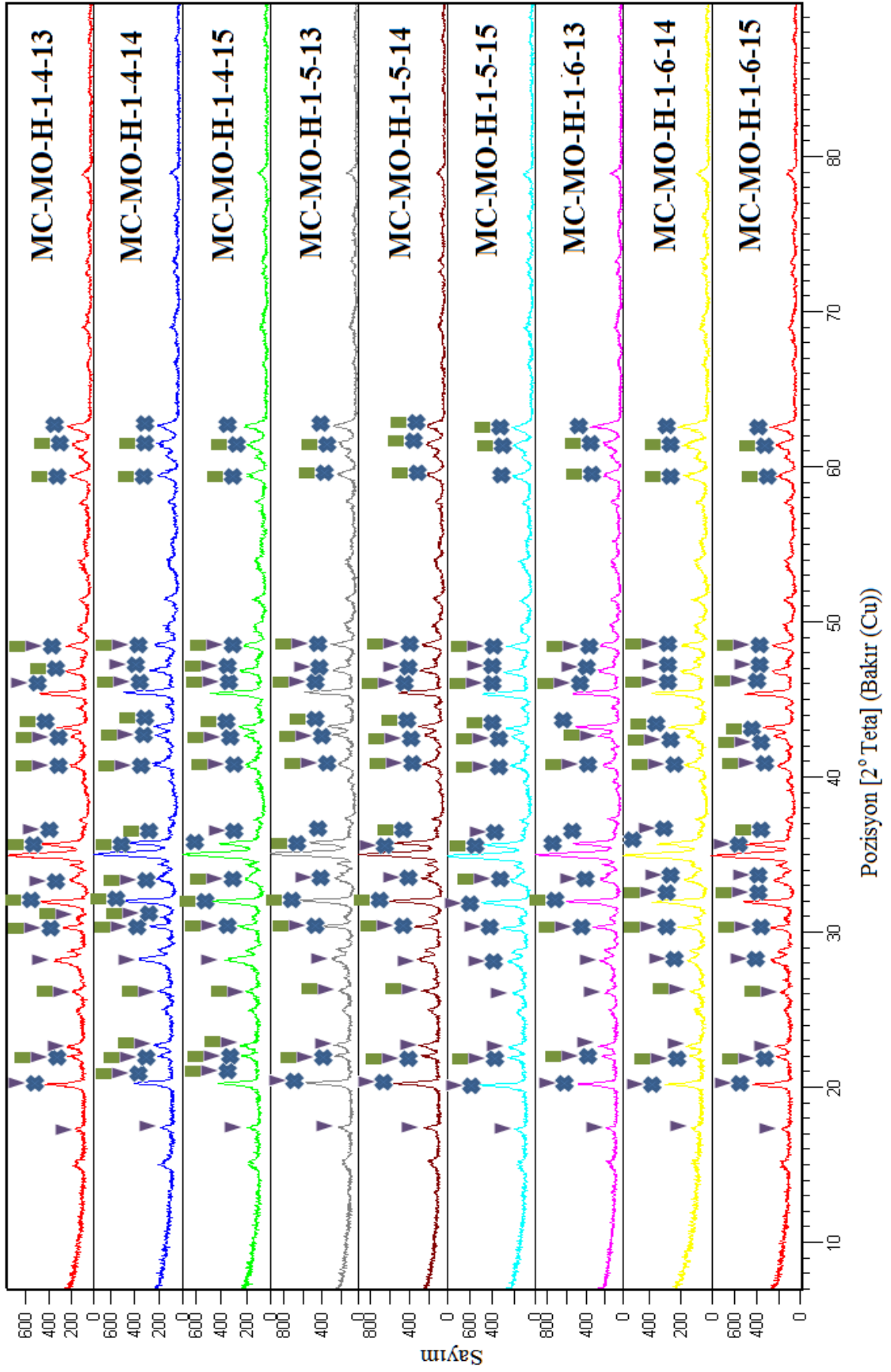
Çizelge 5.5 1000°C’de yapılan sentezler

MC-MO-H oranı	1000 °C Reaksiyon Sıcaklığı					
	Ürün	Pdf No	Sembol	30 dk	60 dk	240 dk
1-4-15	Borasil	01-071-0750	■	6	4	19
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	18	30	27
	Suanit	01-083-0625	✕	52	59	61
1-4-14	Borasil	01-071-0750	■	5	17	20
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	18	51	37
	Suanit	01-083-0625	✕	46	58	61
1-4-13	Borasil	01-071-0750	■	4	17	22
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	34	51	39
	Suanit	01-083-0625	✕	56	67	66
1-5-15	Borasil	01-071-0750	■	14	14	21
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	43	34	36
	Suanit	01-083-0625	✕	58	61	63
1-5-14	Borasil	01-071-0750	■	3	4	18
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	26	38	52
	Suanit	01-083-0625	✕	46	59	68

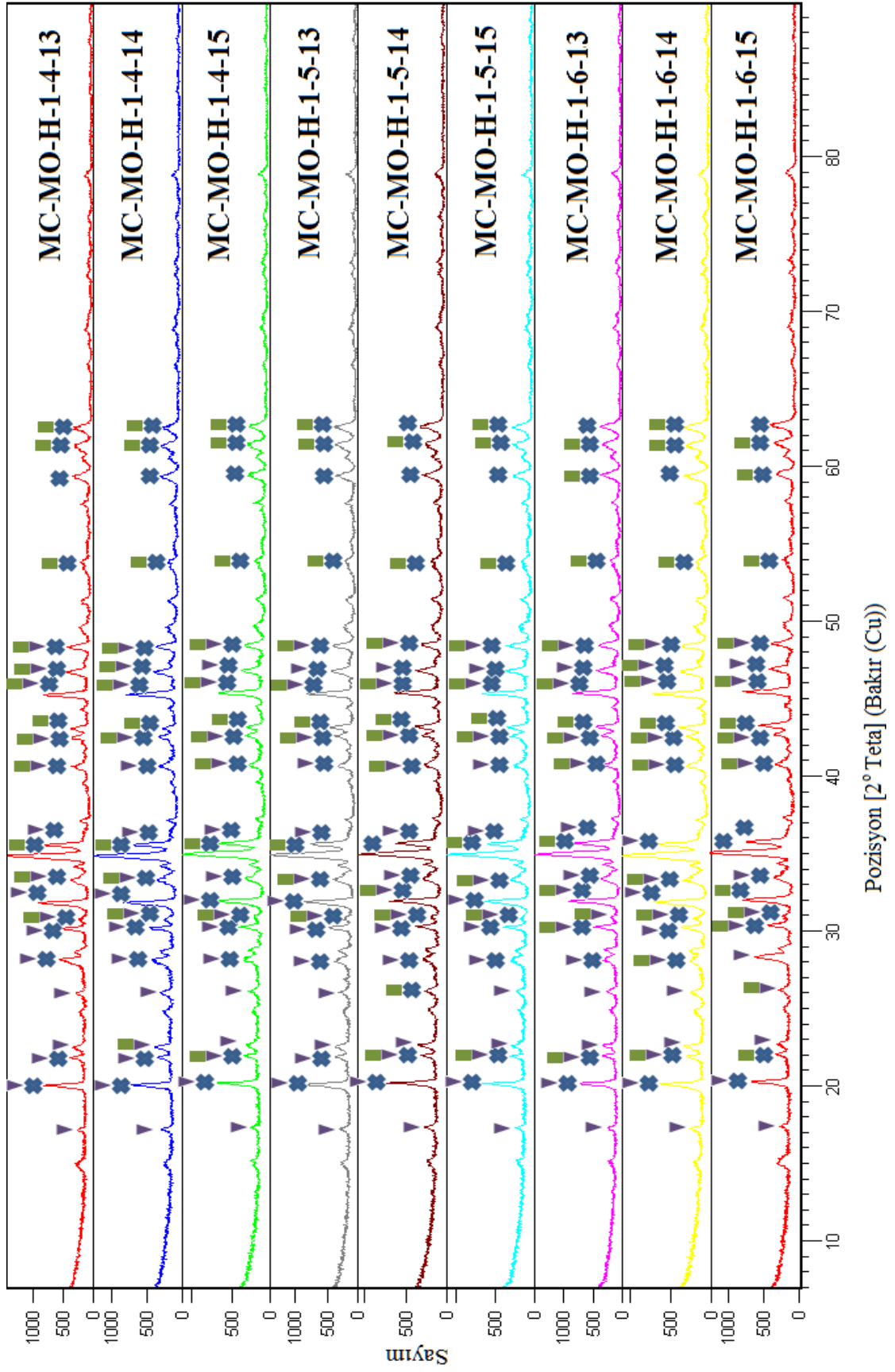
Çizelge 5.5 1000°C’de yapılan sentezler (devamı)

MC-MO-H oranı	1000 °C Reaksiyon Sıcaklığı					
	Ürün	Pdf No	Sembol	30 dk	60 dk	240 dk
1-5-13	Borosit	01-071-0750	■	4	17	20
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	24	46	44
	Suanit	01-083-0625	✕	46	62	69
1-6-15	Borosit	01-071-0750	■	5	6	20
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	30	25	51
	Suanit	01-083-0625	✕	60	54	70
1-6-14	Borosit	01-071-0750	■	5	24	24
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	30	54	60
	Suanit	01-083-0625	✕	54	66	71
1-6-13	Borosit	01-071-0750	■	4	8	13
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	30	53	20
	Suanit	01-083-0625	✕	49	64	66

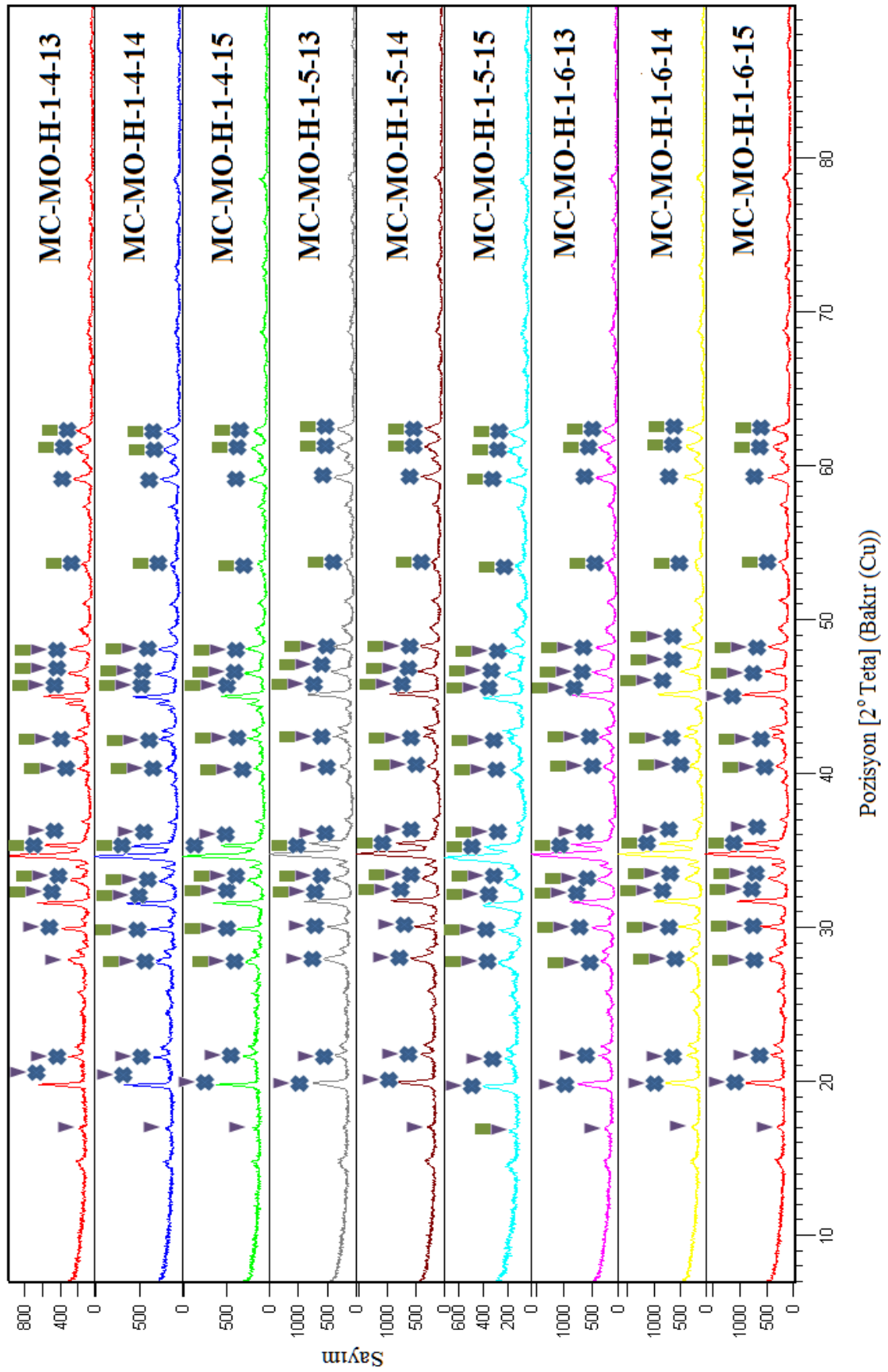
Çizelge 5.5’ te verilen XRD skorlarına göre elde edilen borasit minerallerinin skorları diğer sıcaklıklarda sentezlenen numune skorlarına göre aşırı düşüktür. Bunun nedeni ise 1000°C’deki reaksiyonlarda borasit mineralinin amorf hale gelmesi olarak tahmin edilmiştir. Ayrıca 1000°C’de yapılan reaksiyonlarda en yüksek skorların “01-083-625” kodlu suanit ürününe ait olduğu görülmüştür.



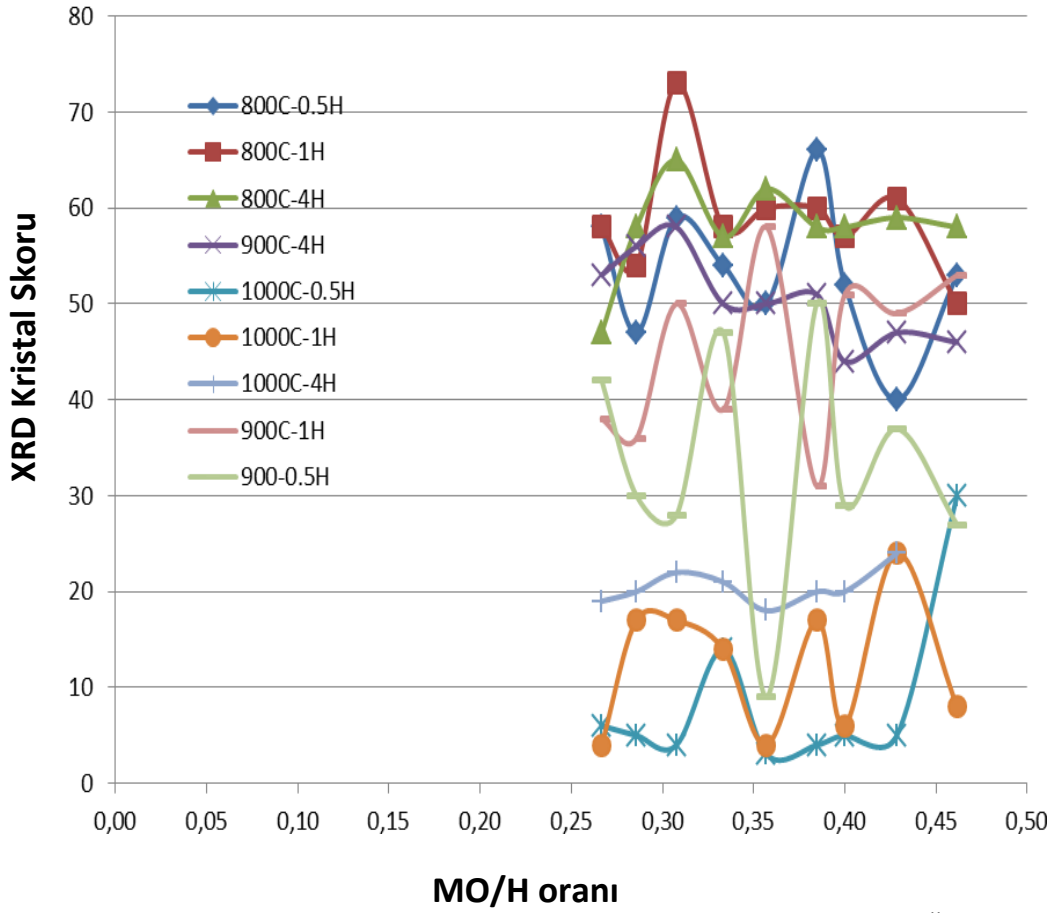
Şekil 5.10 MC-MO-H-1000°C-30dk numunelerinin XRD paternleri



Şekil 5.11 MC-MO-H-1000°C-60dk numunelerinin XRD paternleri



Şekil 5.12 MC-MO-H-1000°C-240dk numunelerinin XRD paternleri



Şekil 5.13 Sentezlenen borasit skorlarının karşılaştırmalı grafiği

Şekil 5.13'te $MgCl_2$ miktarlarının sabit tutulduğu tüm reaksiyonlar borasit skorlarına göre karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu reaksiyonların içerisinde en kararlı sonuçları veren MC-MO-H-800°C-240dk reaksiyonu olmuştur. MC-MO-H-1000°C reaksiyonlarının tümünde skorlar düşüktür. Bunun sebebi ise borasit mineralinin 1000°C sıcaklıkta amorf faza geçmeye başlamasıdır. MC-MO-H-900°C reaksiyonları ise skorları açısından kararsızlardır. En kararlı ve birbirine yakın skorlar MC-MO-H-800°C-240dk reaksiyonundan elde edildiği için aynı reaksiyondaki $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ reaktanının mol oranı 2 katına çıkartılarak sentez yapılmıştır. Yapılan bu sentezin sonuçları Çizelge 5.6 ve Şekil 5.14'te verilmiştir.

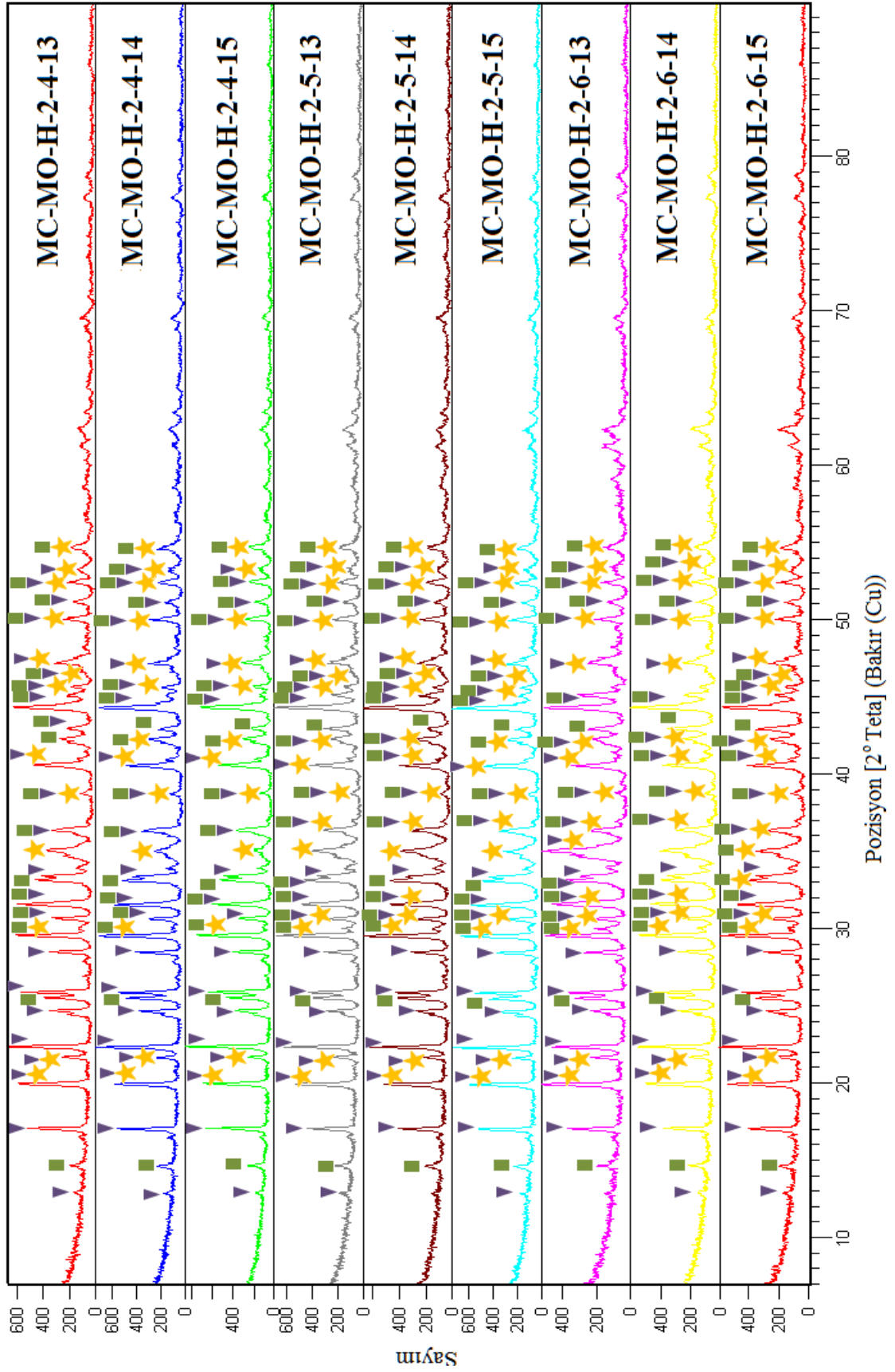
Çizelge 5.6 800°C’de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarı 2 katına çıkartılarak yapılan sentezler

MC-MO-H oranı	800 °C Reaksiyon Sıcaklığı			
	Ürün	Pdf No	Sembol	240 dk
2-4-15	Borasit	01-071-0750	■	68
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	80
	Suanit	01-073-2107	★	26
2-4-14	Borasit	01-071-0750	■	68
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	74
	Suanit	01-073-2107	★	25
2-4-13	Borasit	01-071-0750	■	66
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	80
	Suanit	01-073-2107	★	24
2-5-15	Borasit	01-071-0750	■	69
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	74
	Suanit	01-073-2107	★	27
2-5-14	Borasit	01-071-0750	■	70
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	69
	Suanit	01-073-2107	★	26

Çizelge 5.6 800°C’de MgCl₂.6H₂O miktarı 2 katına çıkartılarak yapılan sentezler (devamı)

MC-MO-H oranı	800 °C Reaksiyon Sıcaklığı			
	Ürün	Pdf No	Sembol	240 dk
2-5-13	Borasit	01-071-0750	■	70
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	75
	Suanit	01-073-2107	★	29
2-6-15	Borasit	01-071-0750	■	66
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	74
	Suanit	01-073-2107	★	31
2-6-14	Borasit	01-071-0750	■	67
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	76
	Suanit	01-073-2107	★	34
2-6-13	Borasit	01-071-0750	■	69
	Magnezyum Borat	00-031-0787	▼	74
	Suanit	01-073-2107	★	34

Çizelge 5.6’da verilen XRD skorlarına göre MgCl₂ reaktanının molar oranının arttırılması elde edilen borasit mineralinin kristal skoruna pozitif etki etmektedir. Bu çalışmada sentezlenen borasit minerallerine ait en yüksek skorlu numuneler bu molar oranda ve reaksiyon şartlarında elde edilmiştir.



Şekil 5.14 MC-MO-H-800°C-240dk numunelerinin XRD paternleri

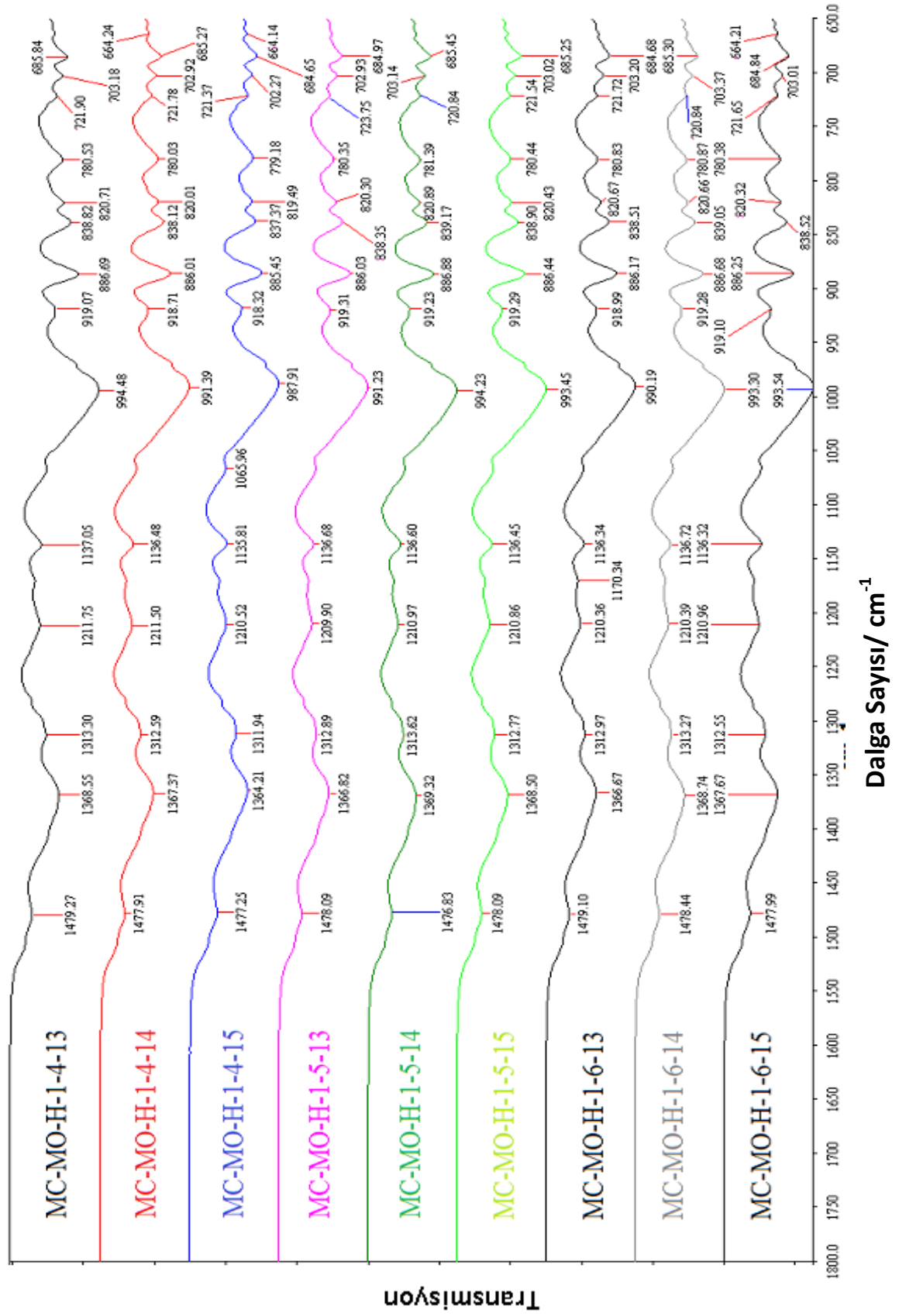
5.2.2 Sentezlenen Numunelerin FT-IR spektrumları

Bu çalışmada sentezlenen numunelere ait FT-IR spektrumları Şekil 5.15 ve Şekil 5.24 arasında yer almaktadır. Spektrumlardan okunan piklerin değerlendirilme yöntemi ise Çizelge 5.7’de verilmiştir.

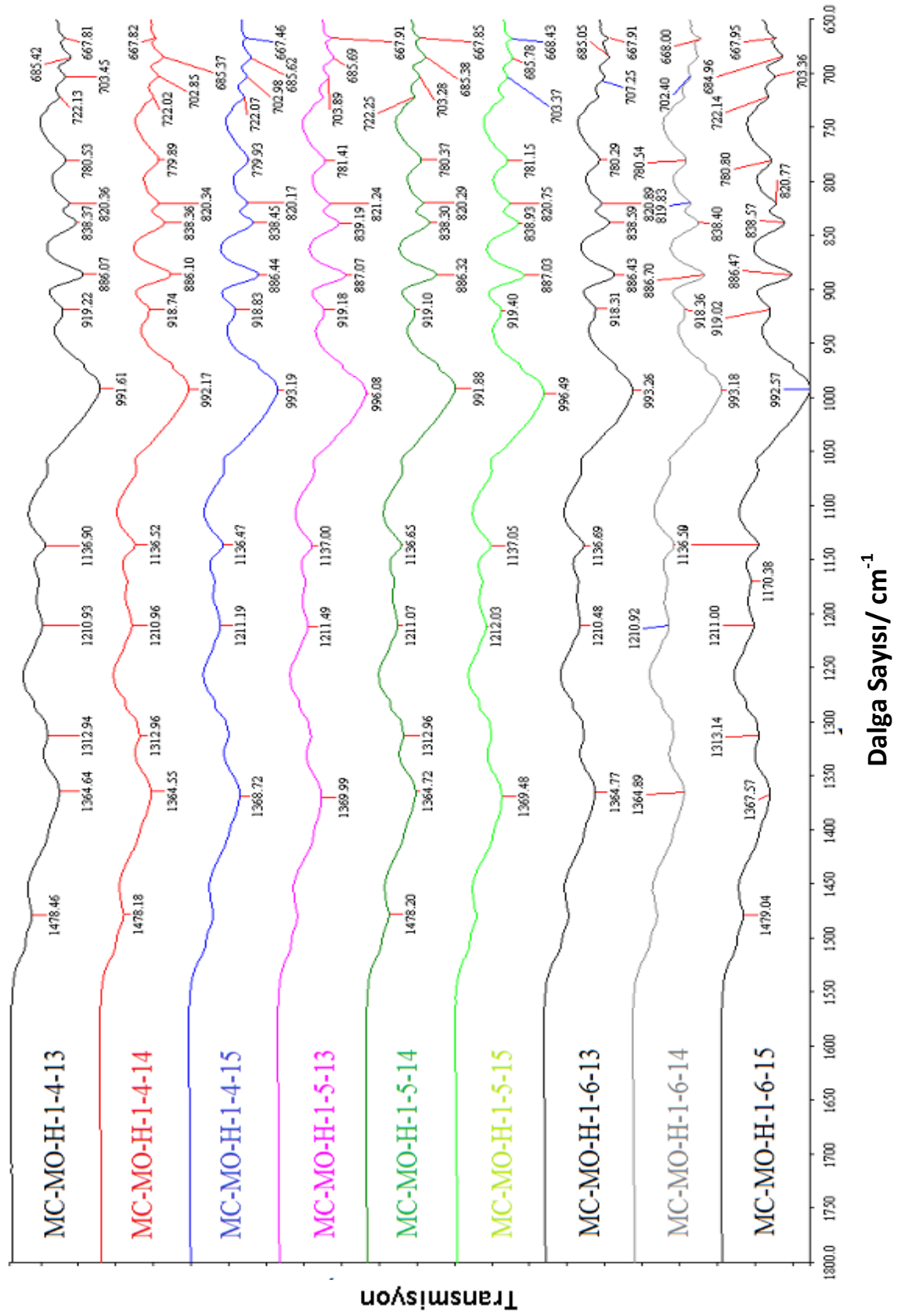
Çizelge 5.7 FT-IR pik değerleri ve gerilmeleri [9], [32]

Pik Değerleri	Gerilme	Gerilmelerin Gösterilişi
1480-1300 cm^{-1}	Üç Bağlı B-O Asimetrik Gerilmesi	$\mu_{as}(\text{B}_{(3)}\text{-O})$
1300-1100 cm^{-1}	O-H ⁻¹ Titreşimleri	$\mu_p(\text{OH})^-$
1100-900 cm^{-1}	Dört Bağlı B-O Asimetrik Gerilmesi	$\mu_{as}(\text{B}_{(4)}\text{-O})$
900-800 cm^{-1}	Üç Bağlı B-O Simetrik Gerilmesi	$\mu_s(\text{B}_{(3)}\text{-O})$
800-600 cm^{-1}	O-H ⁻¹ Titreşimleri	$\mu_p(\text{OH})^-$

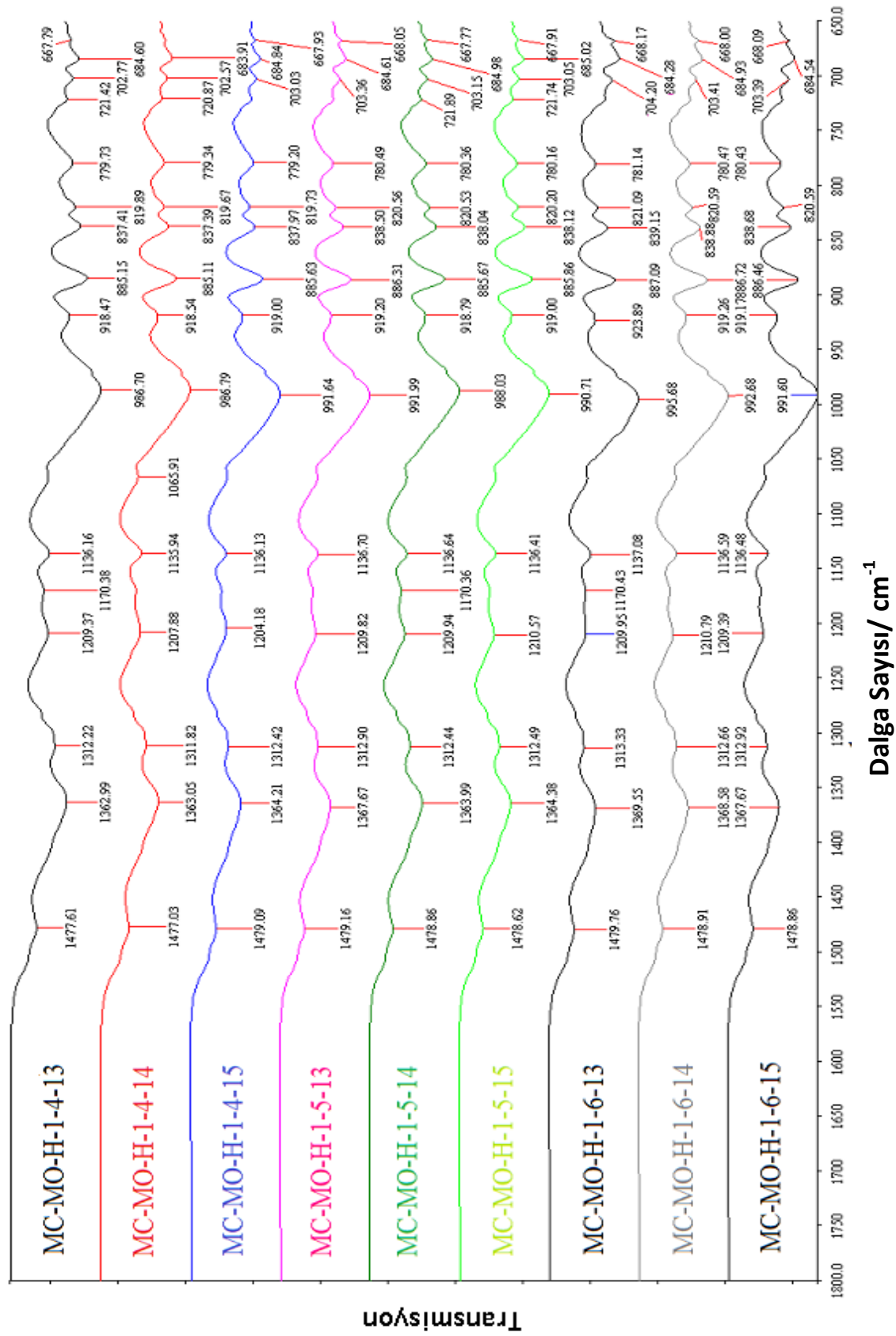
Numunelerin analizi yapılmış tüm FT-IR spektrumları göz önünde bulundurulduğunda pik aralığının 1480 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} arasında değiştiği görülmektedir. Bu piklerden 1480-1300 cm^{-1} arasında olanlar üç bağlı (B-O) asimetrik gerilmesini göstermektedir. Bu pik sınırında 1100 cm^{-1} band genişliğine kadar olan pikler (O-H)⁻¹ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1100-900 cm^{-1} band bölgesinin içindeki pikler dört bağlı (B-O) asimetrik gerilmesinden oluşmaktadır. 900-800 cm^{-1} band bölgelerine, sahip pikler üç bağlı (B-O) simetrik gerilmesini ifade etmektedir. Son olarak 800-600 cm^{-1} band bölgesi tekrardan (O-H)⁻¹ titreşimlerine ait piklerden oluşmaktadır [9], [32].



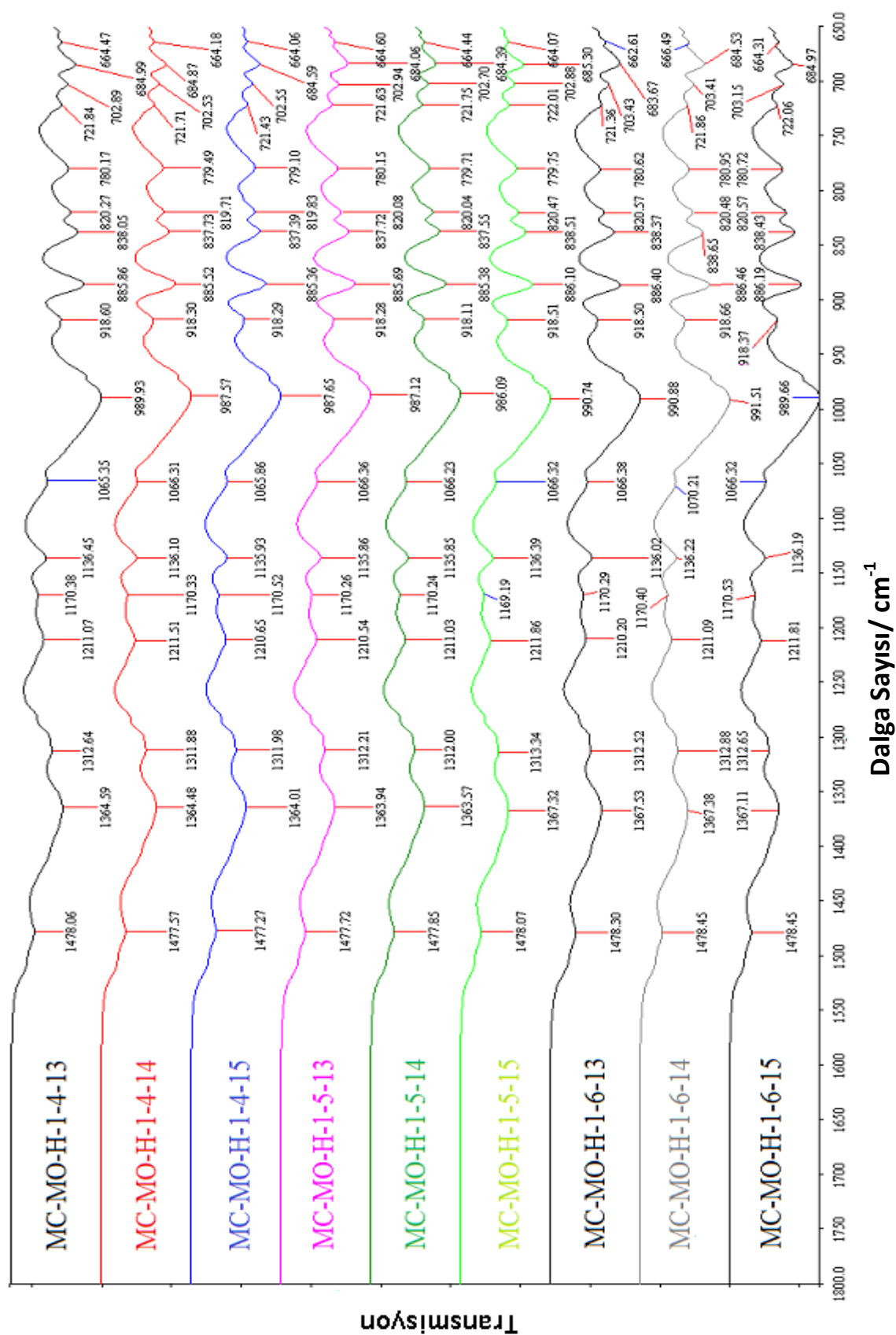
Şekil 5.15 MC-MO-H-800°C-30dk sentezleri FT-IR spektrumları



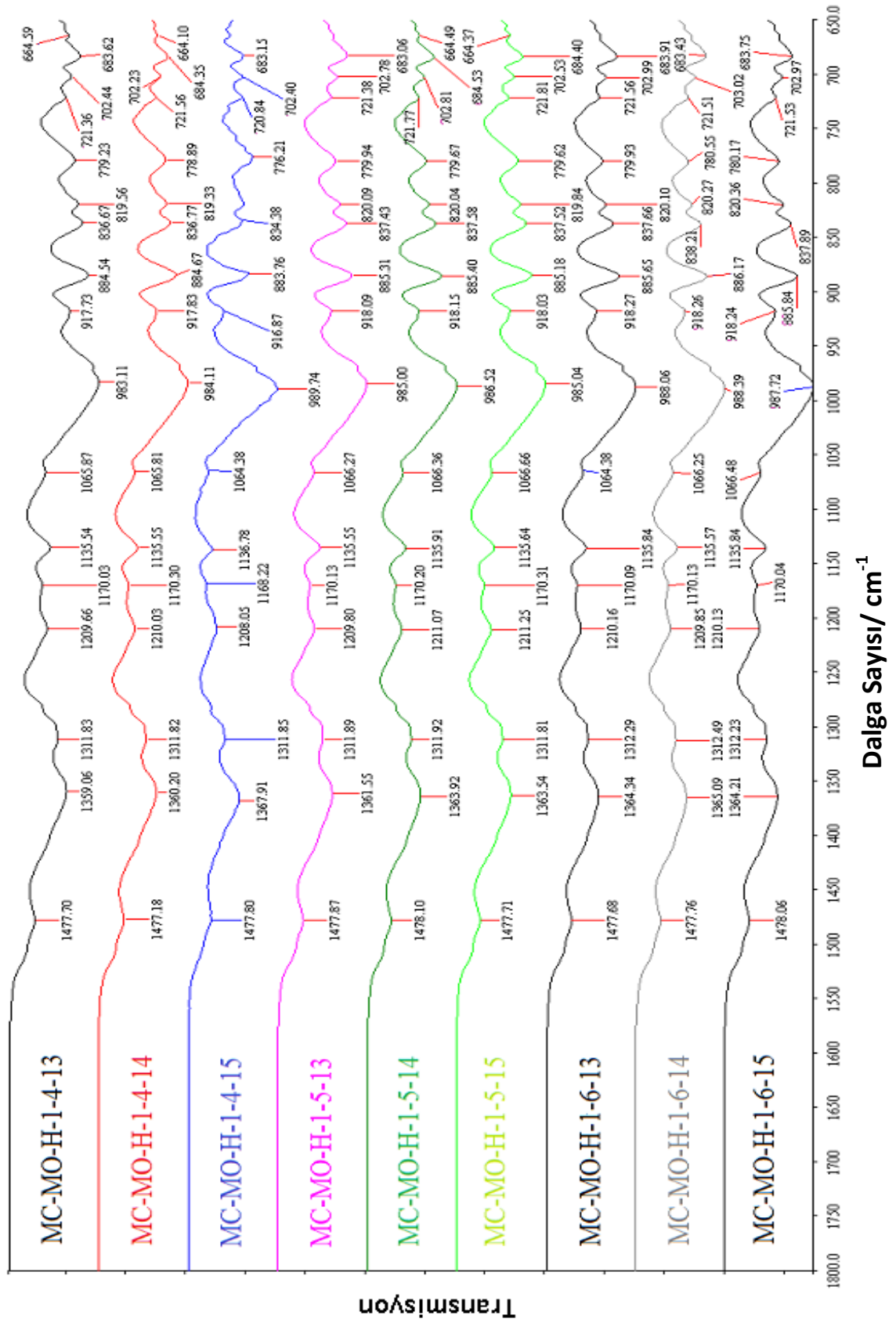
Şekil 5.16 MC-MO-H-800°C-60dk sentezleri FT-IR spektrumları



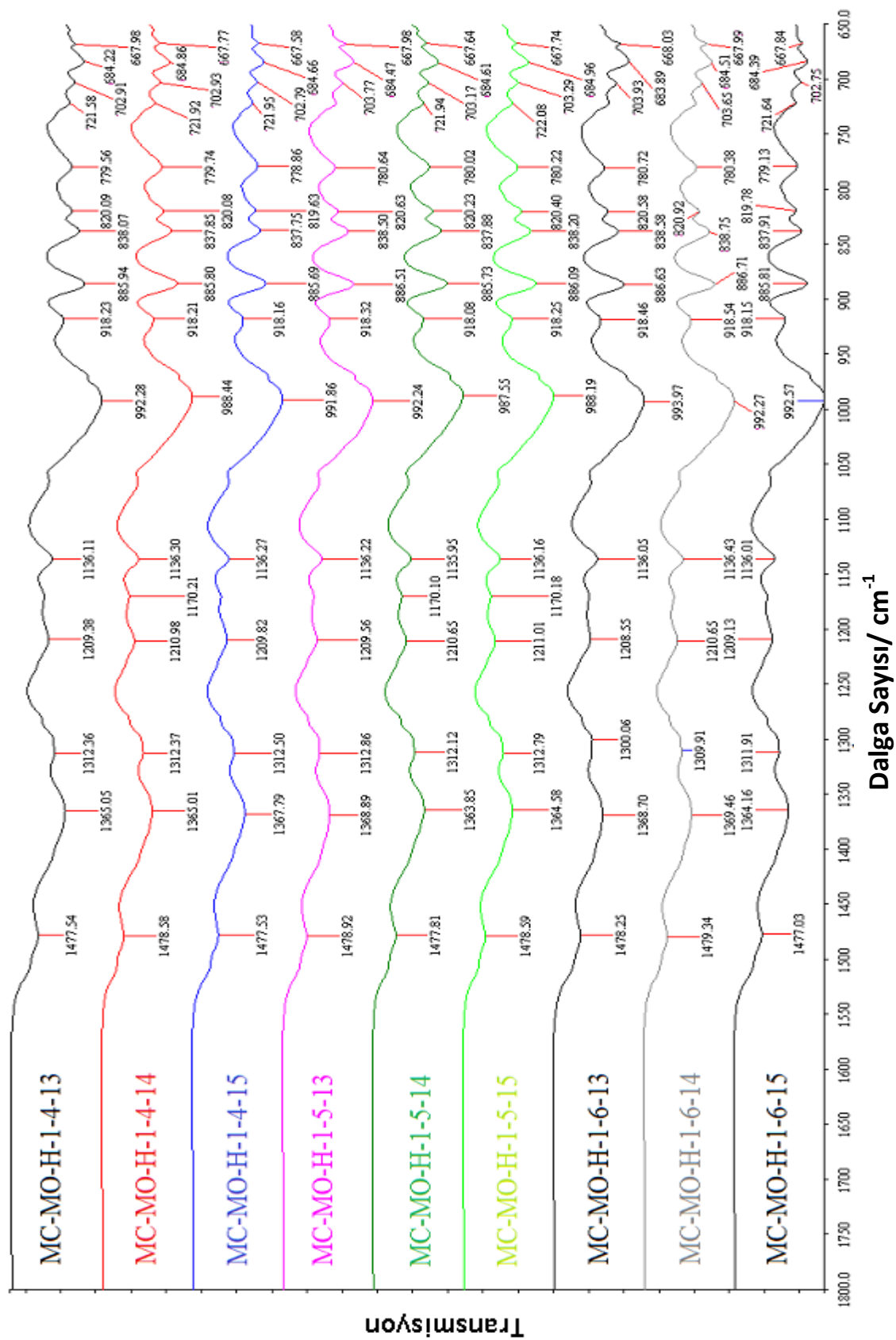
Şekil 5.17 MC-MO-H-800°C-240dk sentezleri FT-IR spektrumları



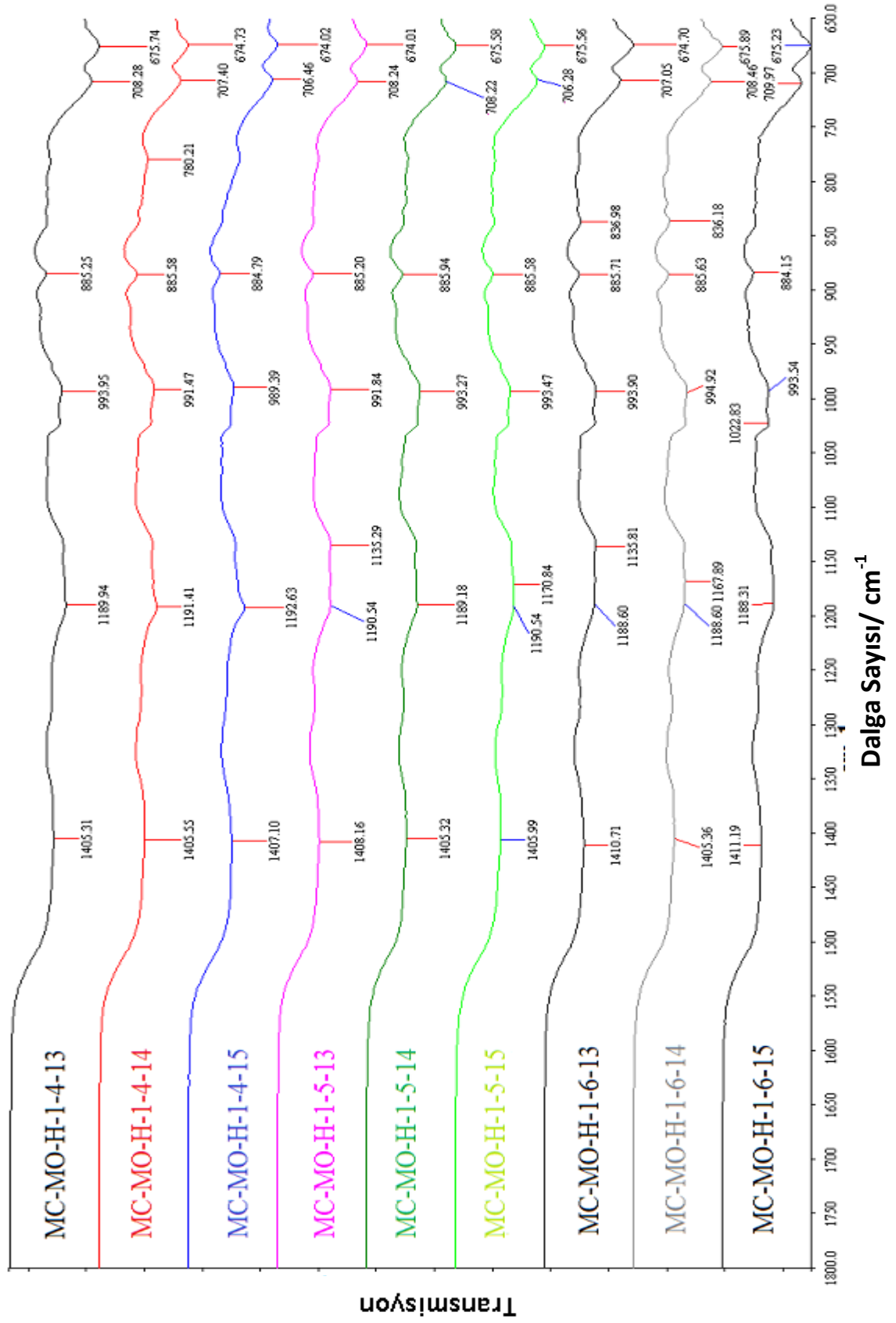
Şekil 5.18 MC-MO-H-900°C-30dk sentezleri FT-IR spektrumları



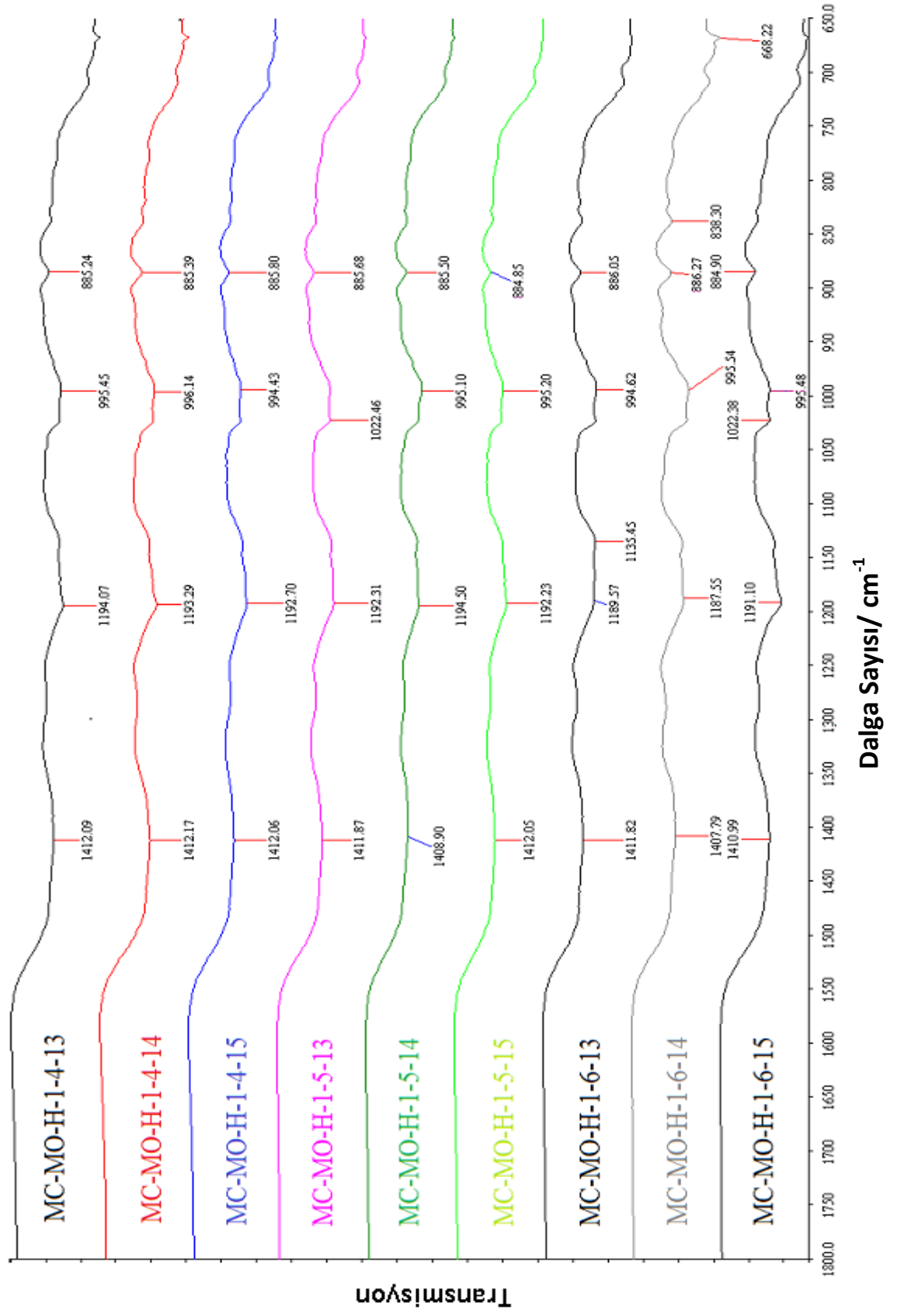
Şekil.5.19 MC-MO-H-900°C-60dk sentezleri FT-IR spektrumları



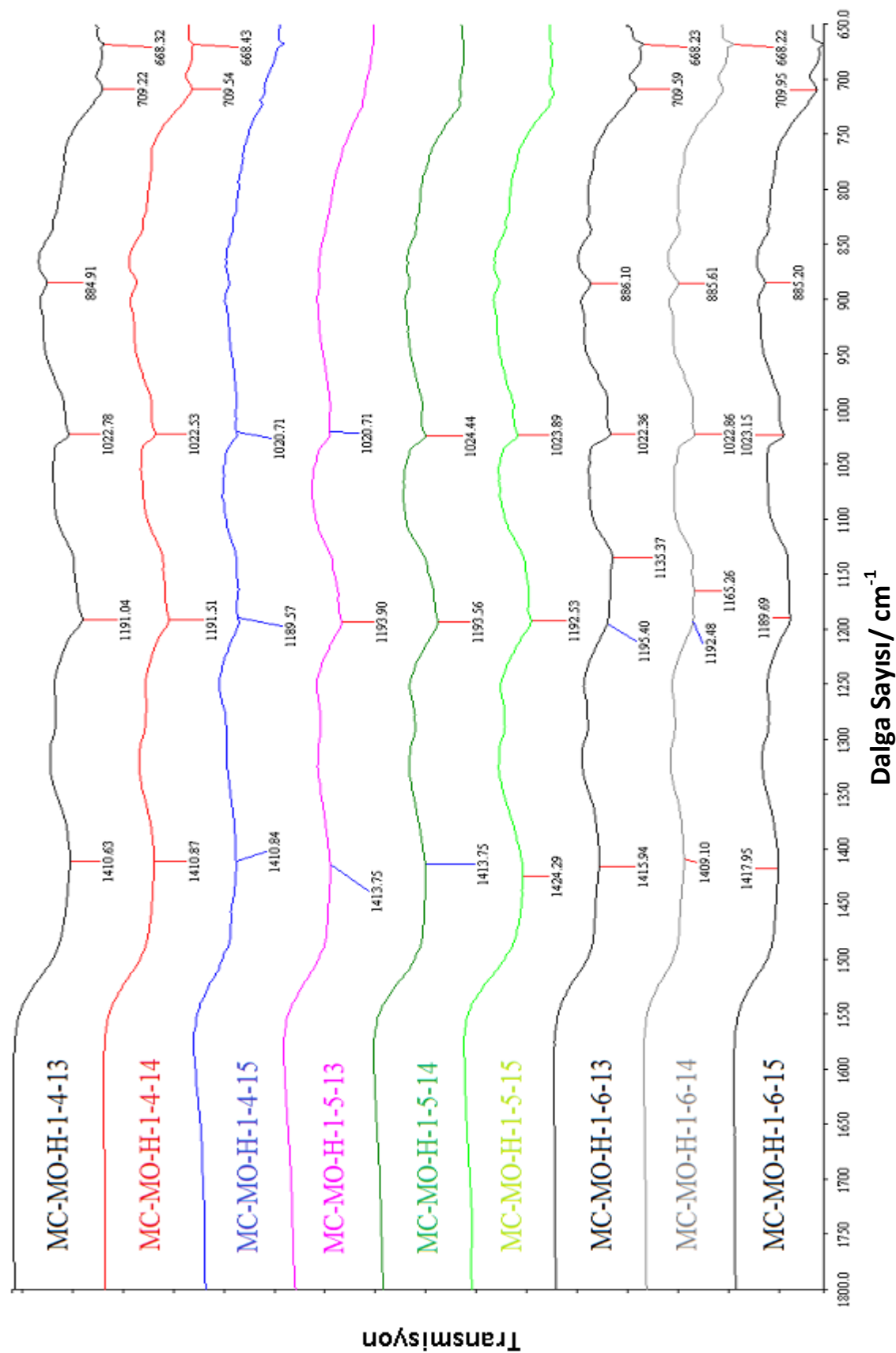
Şekil.5.20 MC-MO-H-900°C-240dk sentezleri FT-IR spektrumları



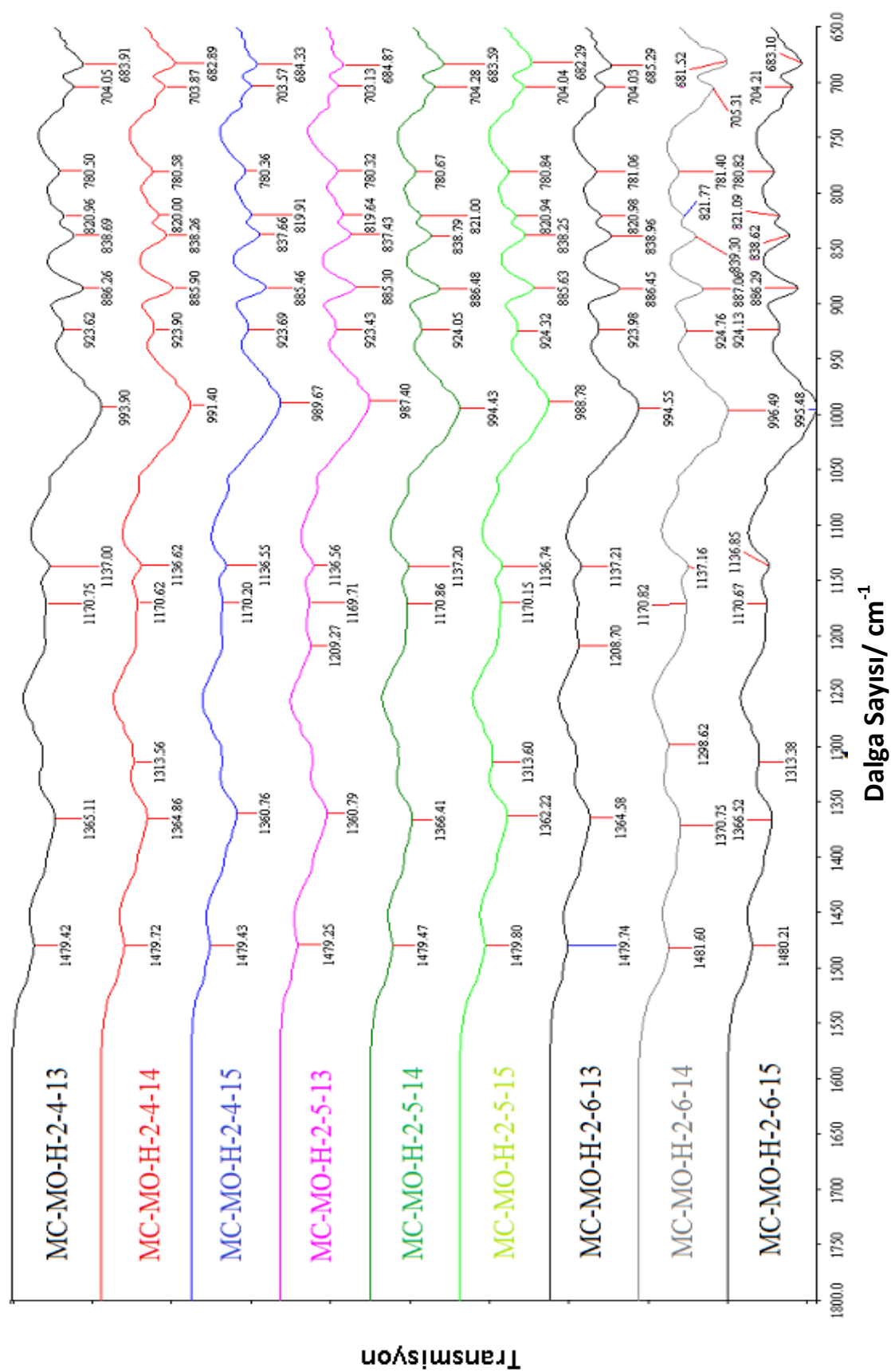
Şekil 5.21 MC-MO-H-1000°C-30dk sentezleri FT-IR spektrumları



Şekil 5.22 MC-MO-H-1000°C-60dk sentezleri FT-IR spektrumları



Şekil 5.23 MC-MO-H-1000°C-240dk sentezleri FT-IR spektrumları



Şekil 5.24 MC-MO-H-800°C-240dk sentezleri FT-IR spektrumları

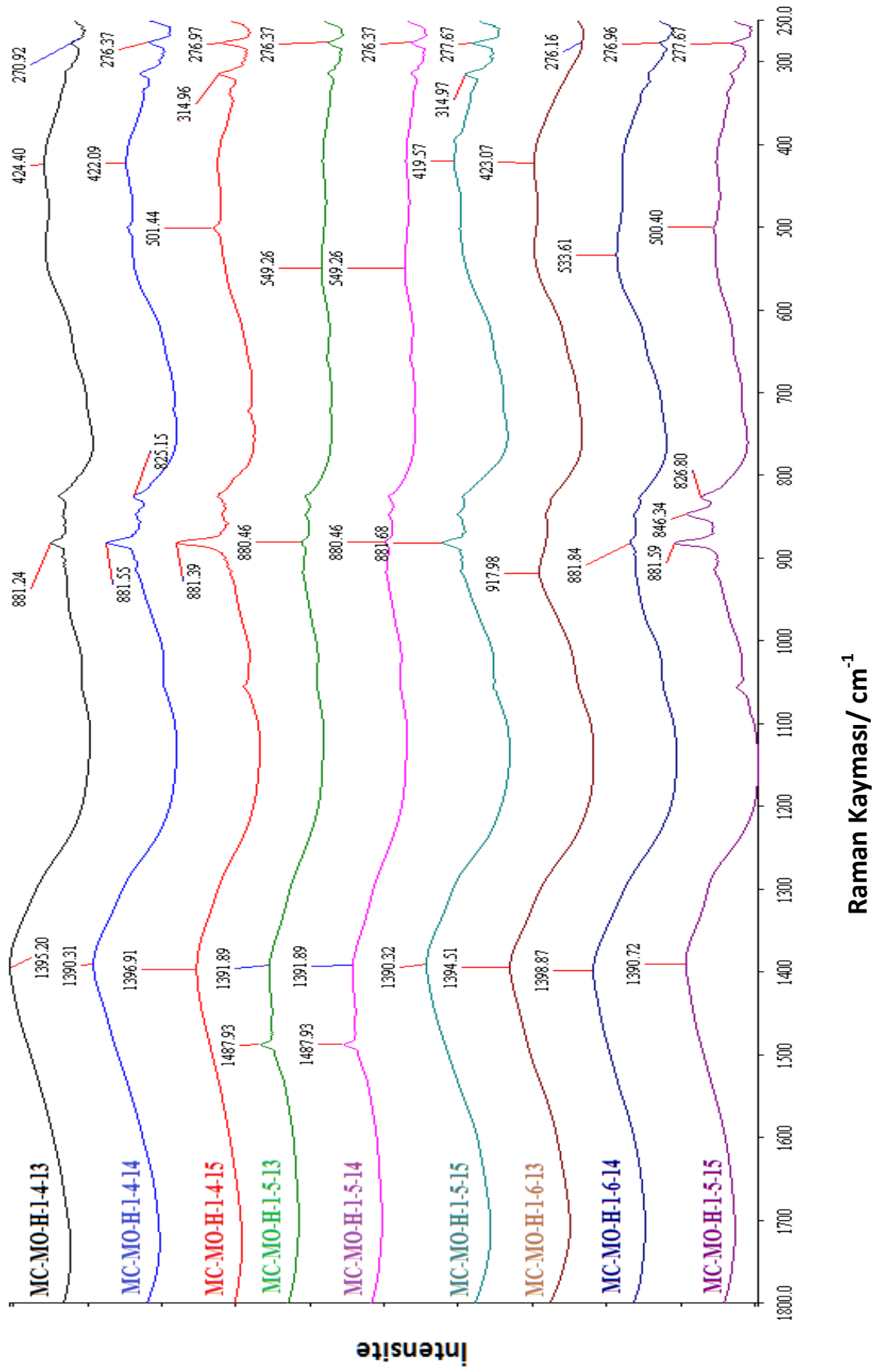
5.2.3 Sentezlenen Numunelerin Raman spektrumları

Bu çalışmada sentezlenen numunelere ait Raman spektrumları Şekil 5.25 ve Şekil 5.34 arasında yer almaktadır. Spektrumlardan belirlenen piklerin sonuçları ise Çizelge 5.8’de verilmiştir.

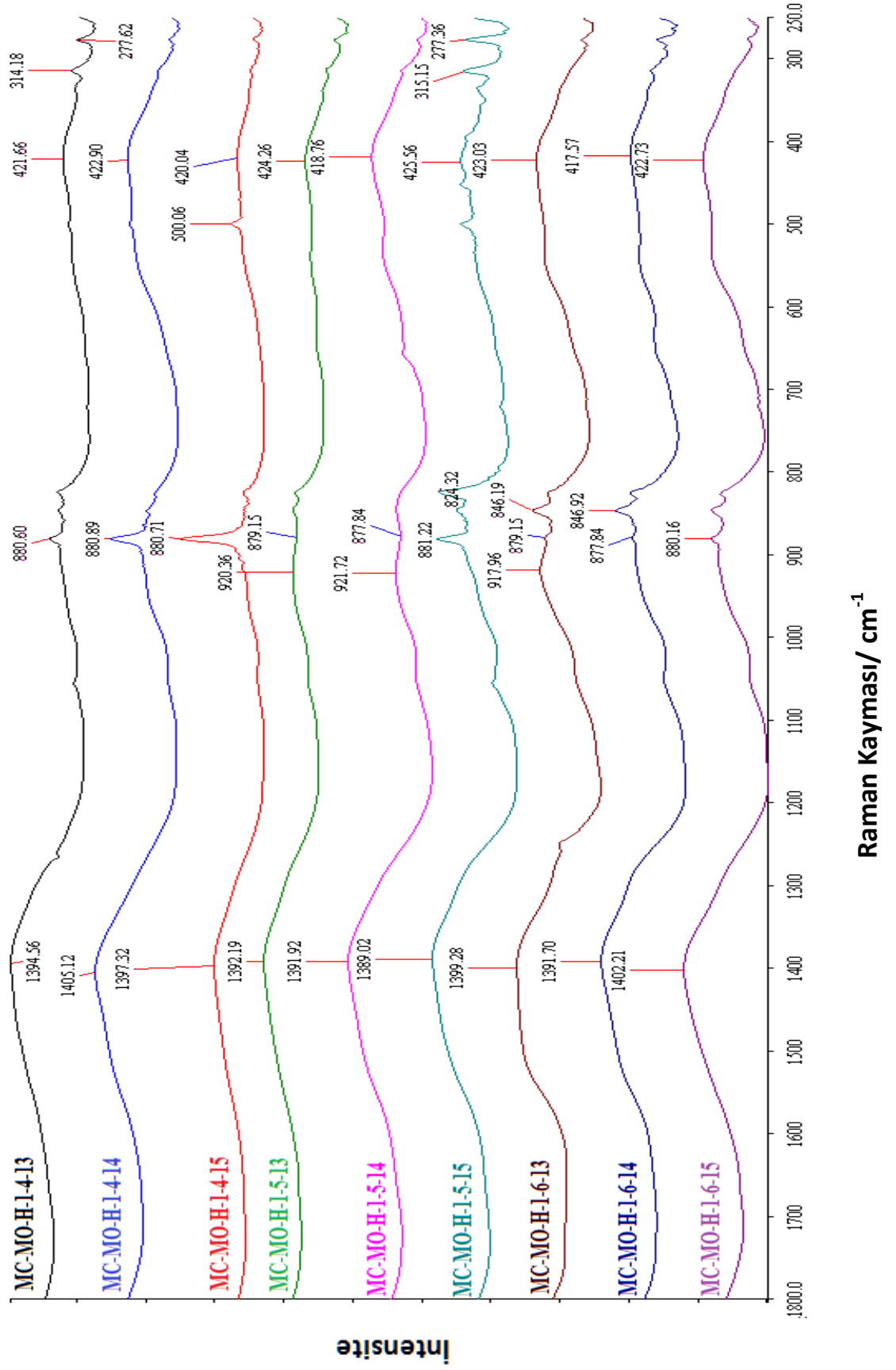
Çizelge 5.8 Numunelerin Raman pik değerleri ve gerilimleri [10]

Pik Aralığı	Gerilimleri	Gerilimlerin Gösterilişi
1488-1080 cm^{-1}	Dört Bağlı Asimetrik B-O Gerimesi	$\mu_{as}(\text{B}_{(4)}\text{-O})$
1080-880 cm^{-1}	Üç Bağlı Simetrik B-O Gerilmesi	$\mu_s(\text{B}_{(3)}\text{-O})$
880-590 cm^{-1}	$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ ve $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ Anyonlarının Gerilmesi	$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$
590-450 cm^{-1}	Üç Bağlı B-O Karışımlarının Gerilmesi	$(\text{B}_{(3)}\text{-O})$
450-269 cm^{-1}	Dört Bağlı B-O Karışımlarının Gerilmesi	$(\text{B}_{(4)}\text{-O})$

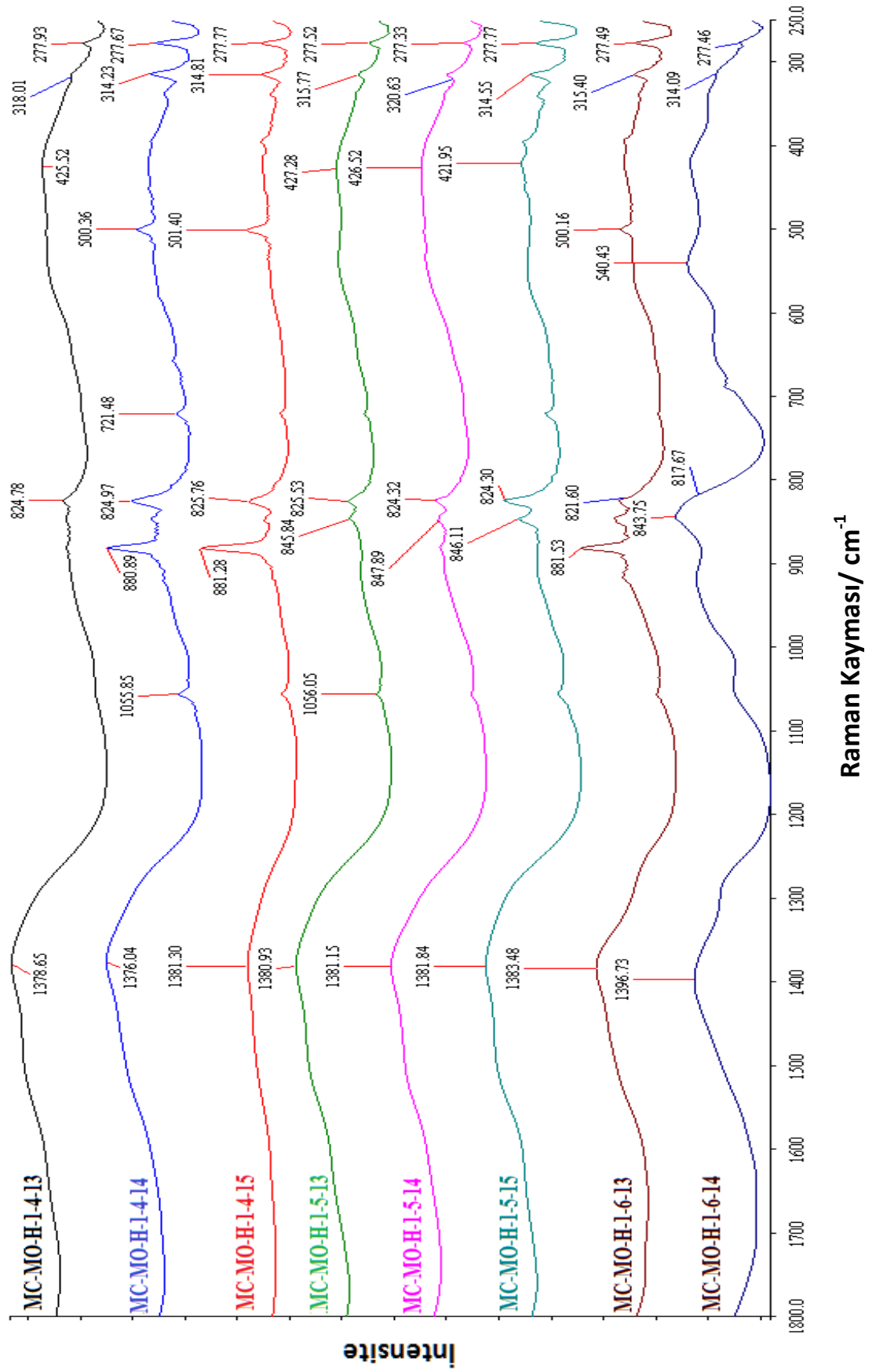
Bu tez çalışmasında sentezlenen numunelerin, raman analizleri sonucunda tüm piklerin 1488 cm^{-1} ile 269 cm^{-1} arasında değiştiği görülmüştür. Bu piklerden 1488-1080 cm^{-1} band bölgesindeki piklerin dört bağlı asimetrik (B-O) gerimesini ifade etmektedir. 1080-880 cm^{-1} band bölgesindeki piklerin anlamı üç bağlı simetrik (B-O) gerilmesidir. 880-590 cm^{-1} band bölgesindeki pikler $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ ve $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ anyonlarının karışımının gerilmesini göstermektedir. Son olarak 590-450 cm^{-1} ve 450-269 cm^{-1} band bölgeleri de sırasıyla üç bağlı (B-O) ve dört bağlı (B-O) gerilmesini ifade etmektedir [10].



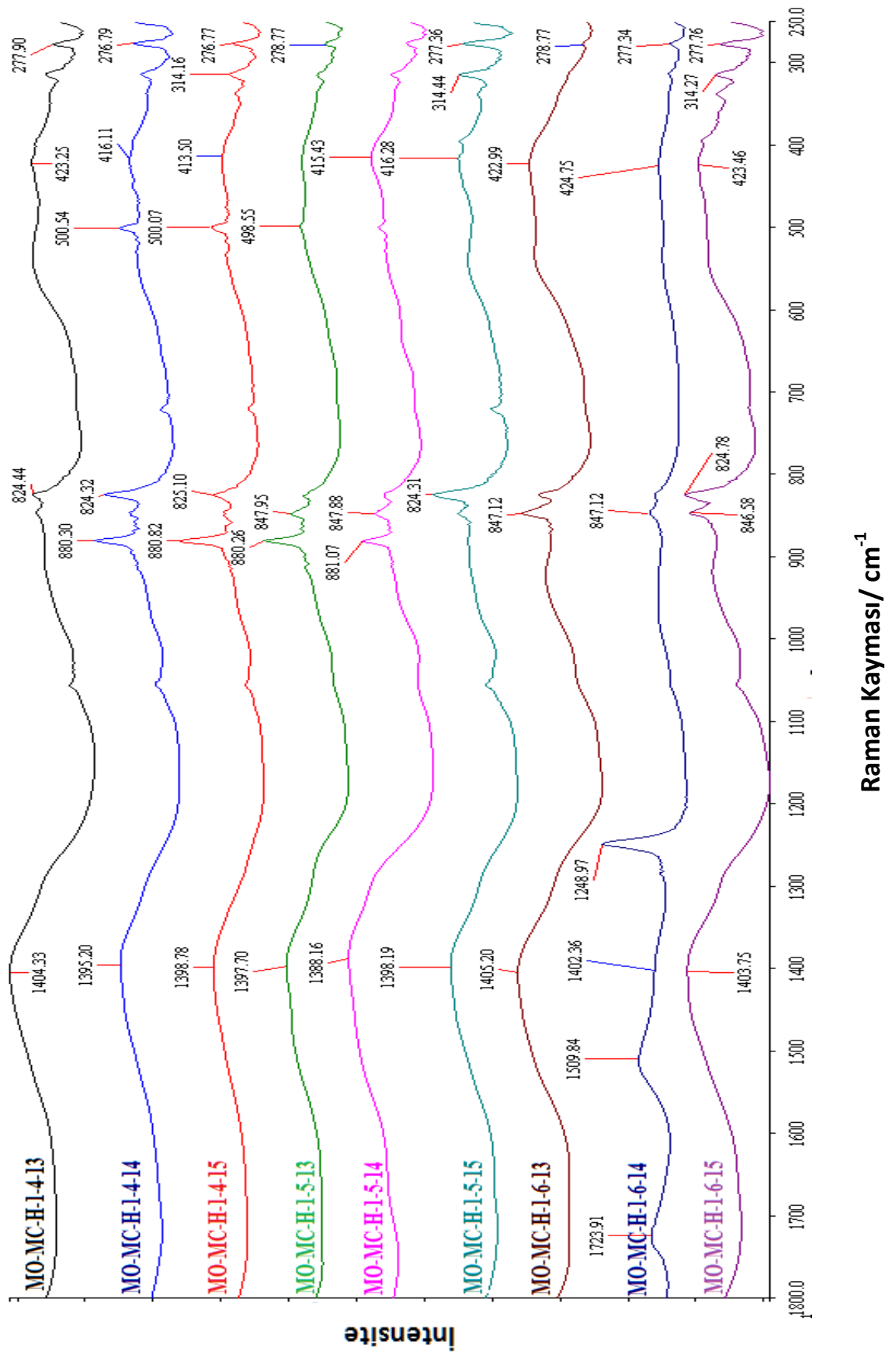
Şekil 5.25 MC-MO-H-800°C-30dk sentezleri Raman spektrumları



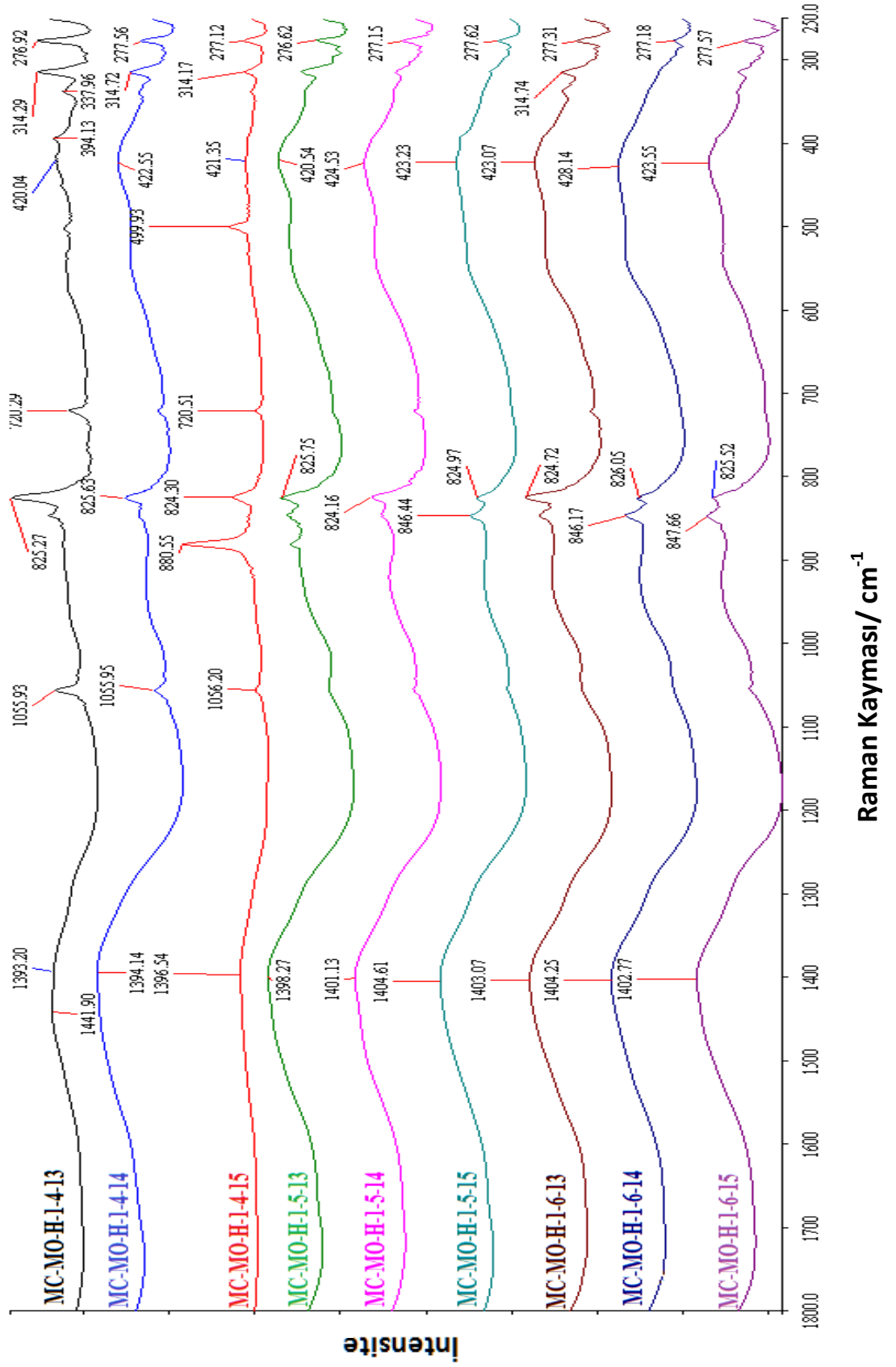
Şekil 5.26 MC-MO-H-800°C-60dk sentezleri Raman spektrumları



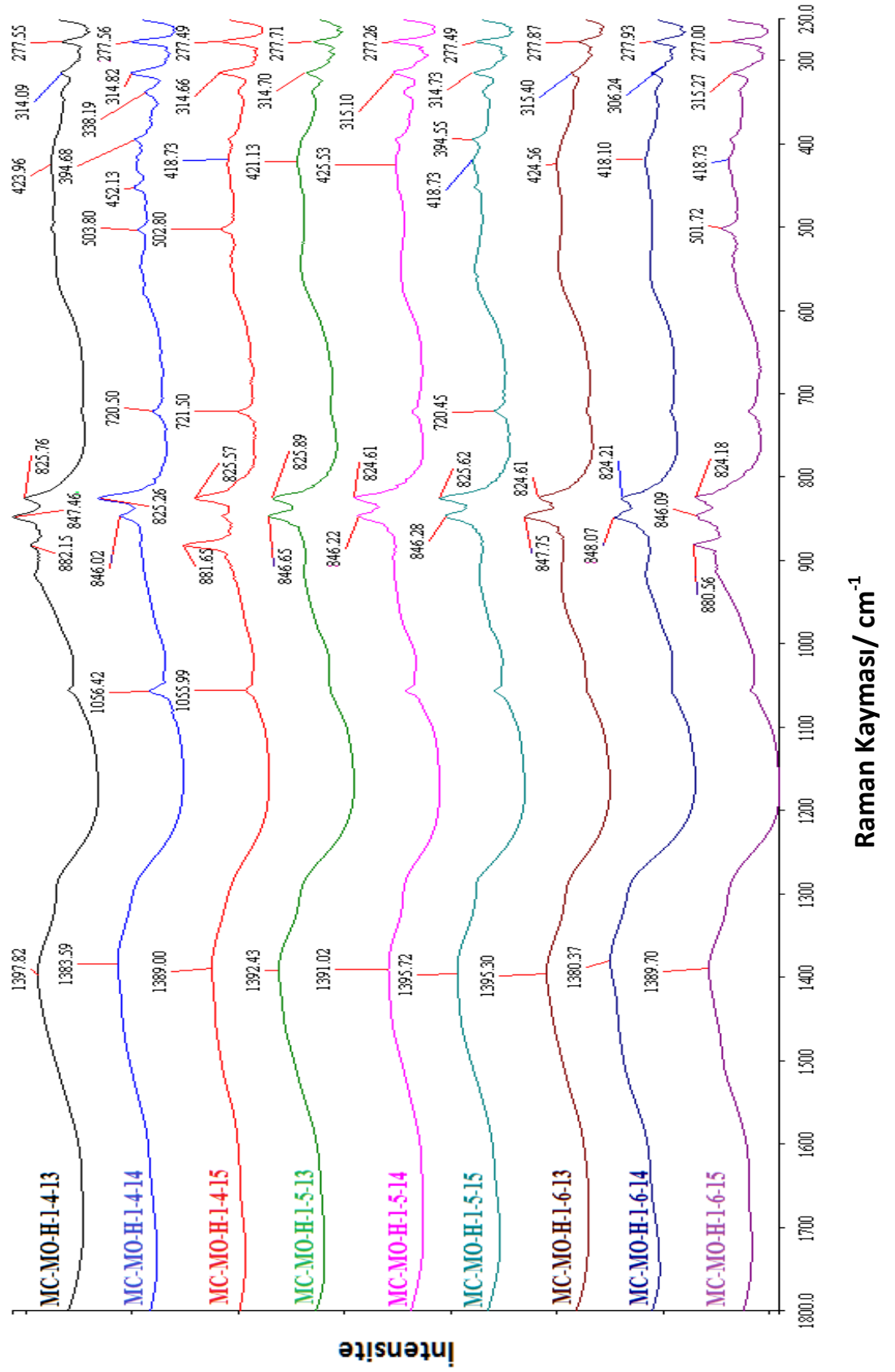
Şekil 5.27 MC-MO-H-800°C-240dk sentezleri Raman spektrumları



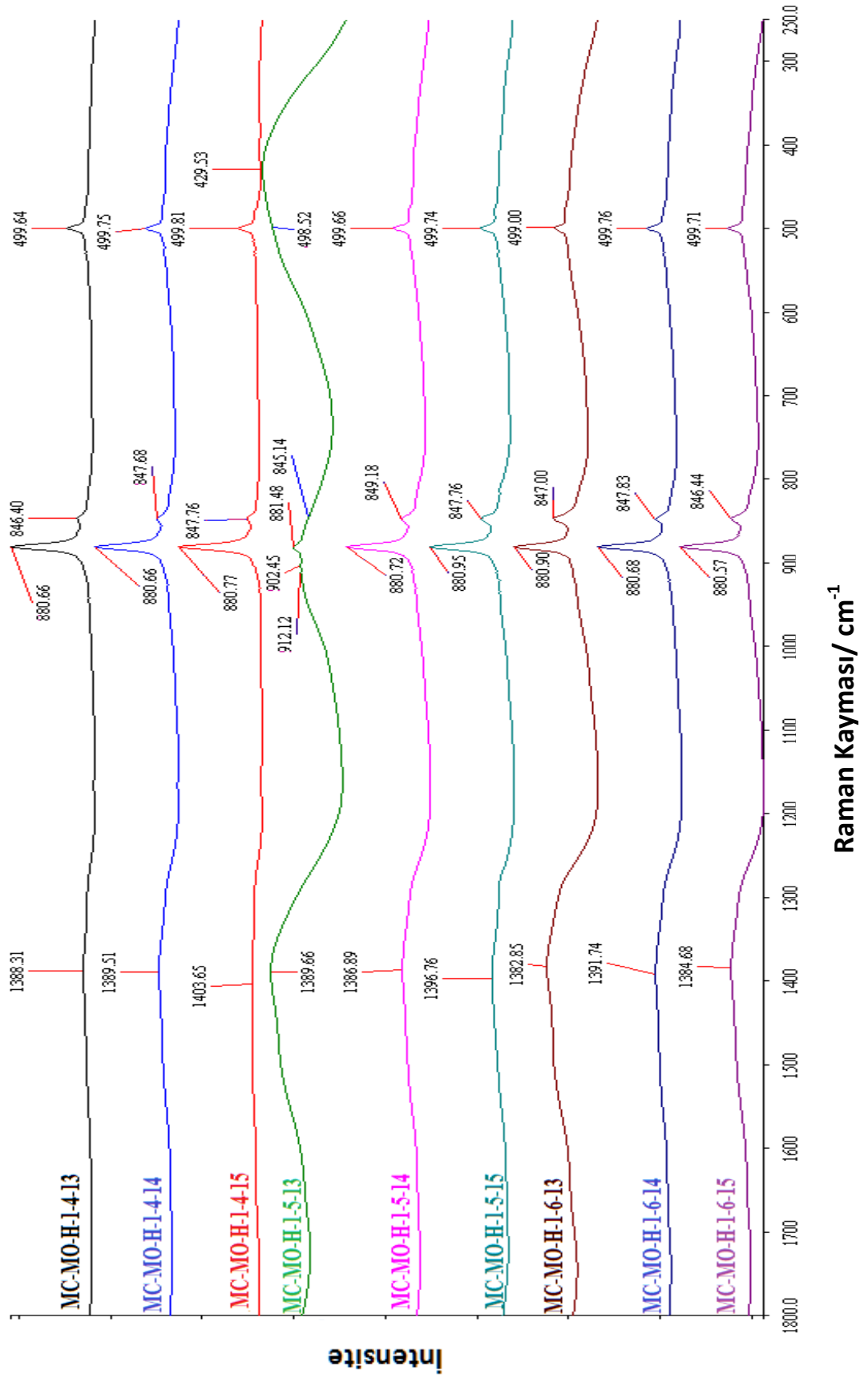
Şekil 5.28 MC-MO-H-900°C-30dk sentezleri Raman spektrumları



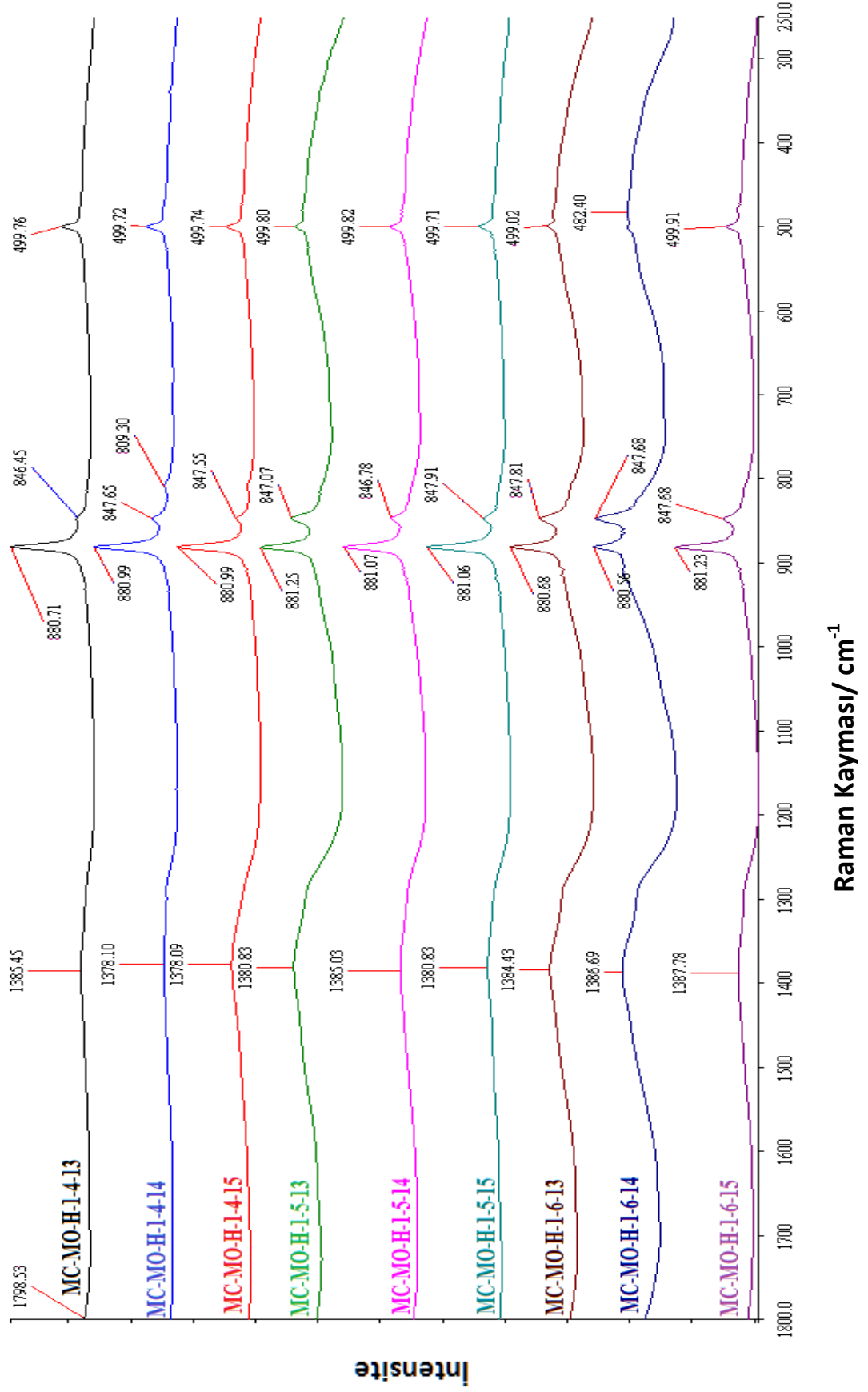
Şekil 5.29 MC-MO-H-900°C-60dk sentezleri Raman spektrumları



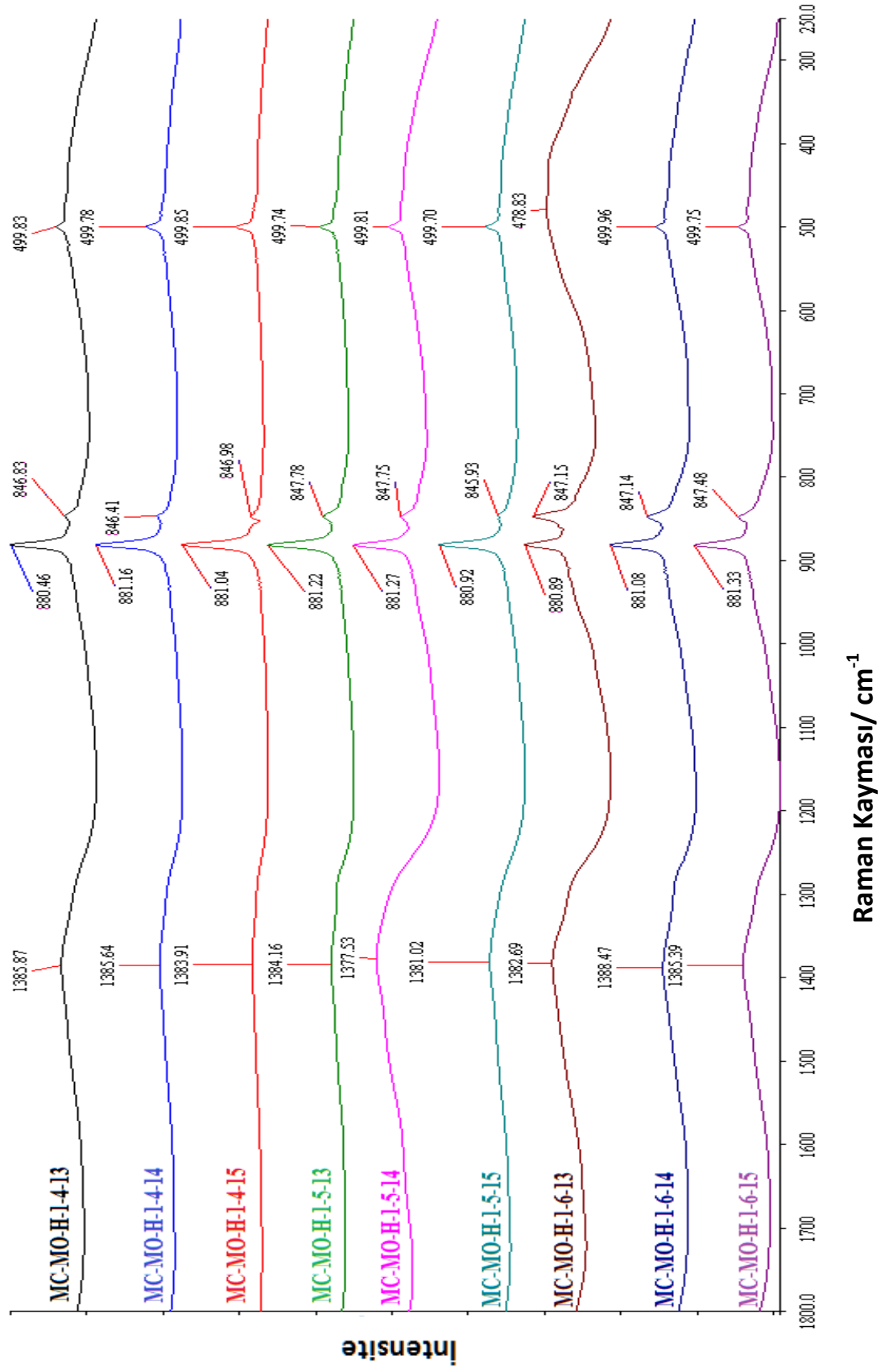
Şekil 5.30 MC-MO-H-900°C-240dk sentezleri Raman spektrumları



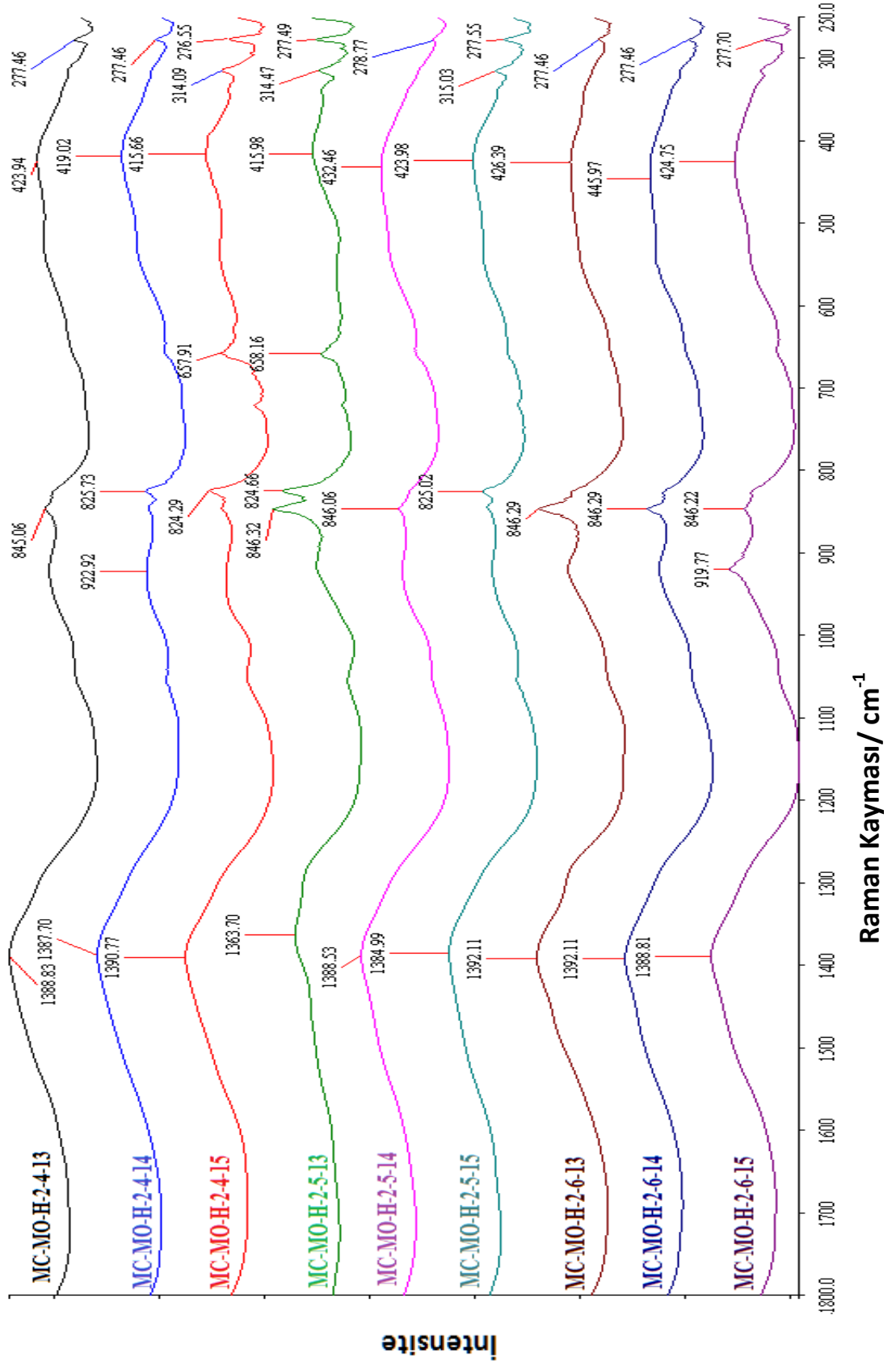
Şekil 5.31 MC-MO-H-1000°C-30dk sentezleri Raman spektrumları



Şekil 5.32 MC-MO-H-1000°C-60dk sentezleri Raman spektrumları



Şekil 5.33 MC-MO-H-1000°C-240dk sentezleri Raman spektrumları



Şekil 5.34 MC-MO-H-800°C-240dk MgCl₂ mol oranları iki katına çıkarılmış sentezlerin Raman spektrumları

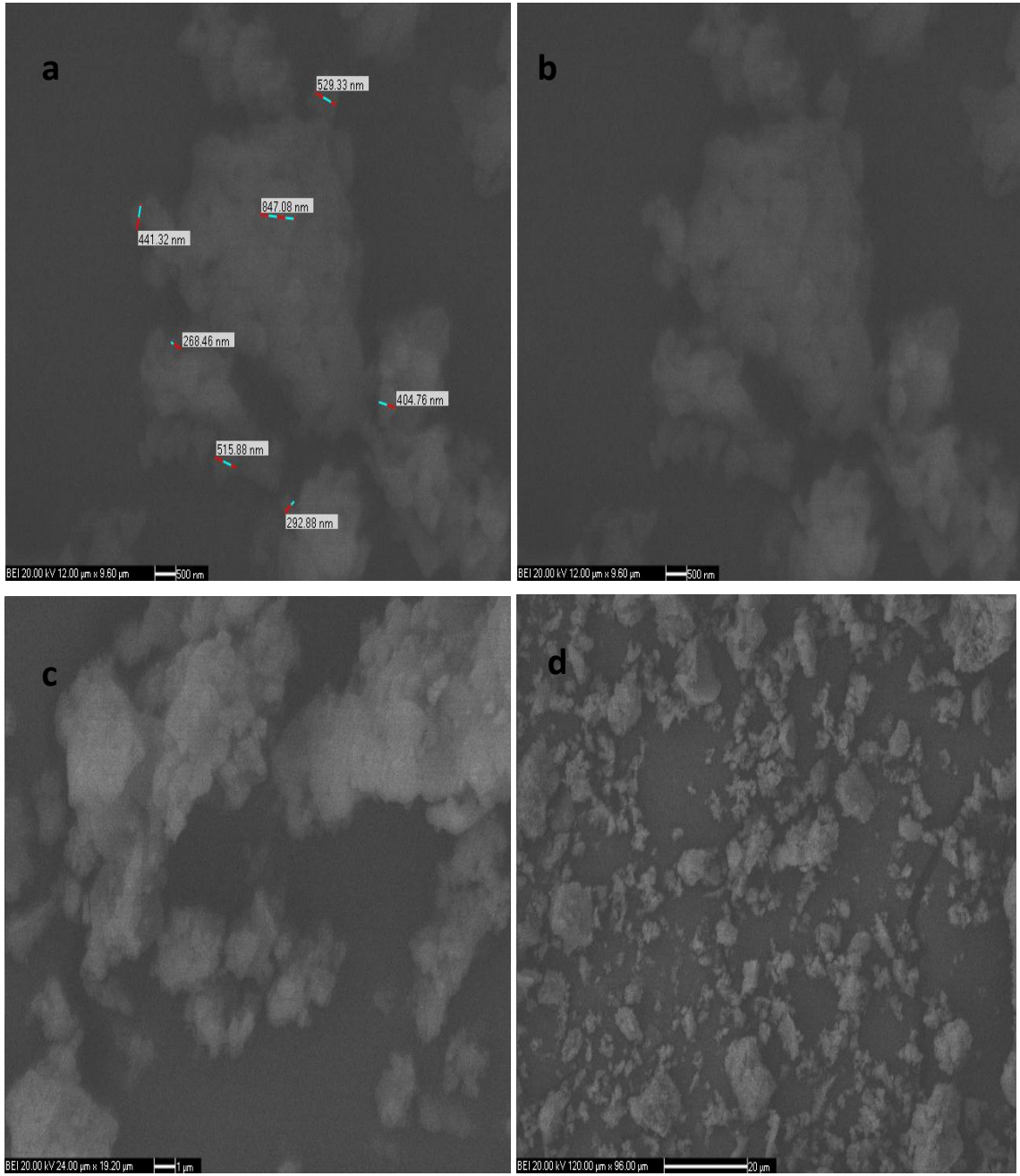
5.2.4 Sentezlenen Numunelerin SEM Analiz Sonuçları

Bu tez çalışmasında elde edilen en yüksek skorlu numuneler SEM analizi için yeterli görülmüştür. Bu numuneler ve skorları Çizelge 5.8’de sunulmuştur.

Çizelge 5.9 Yüksek skorlu numuneler ve reaksiyonlar

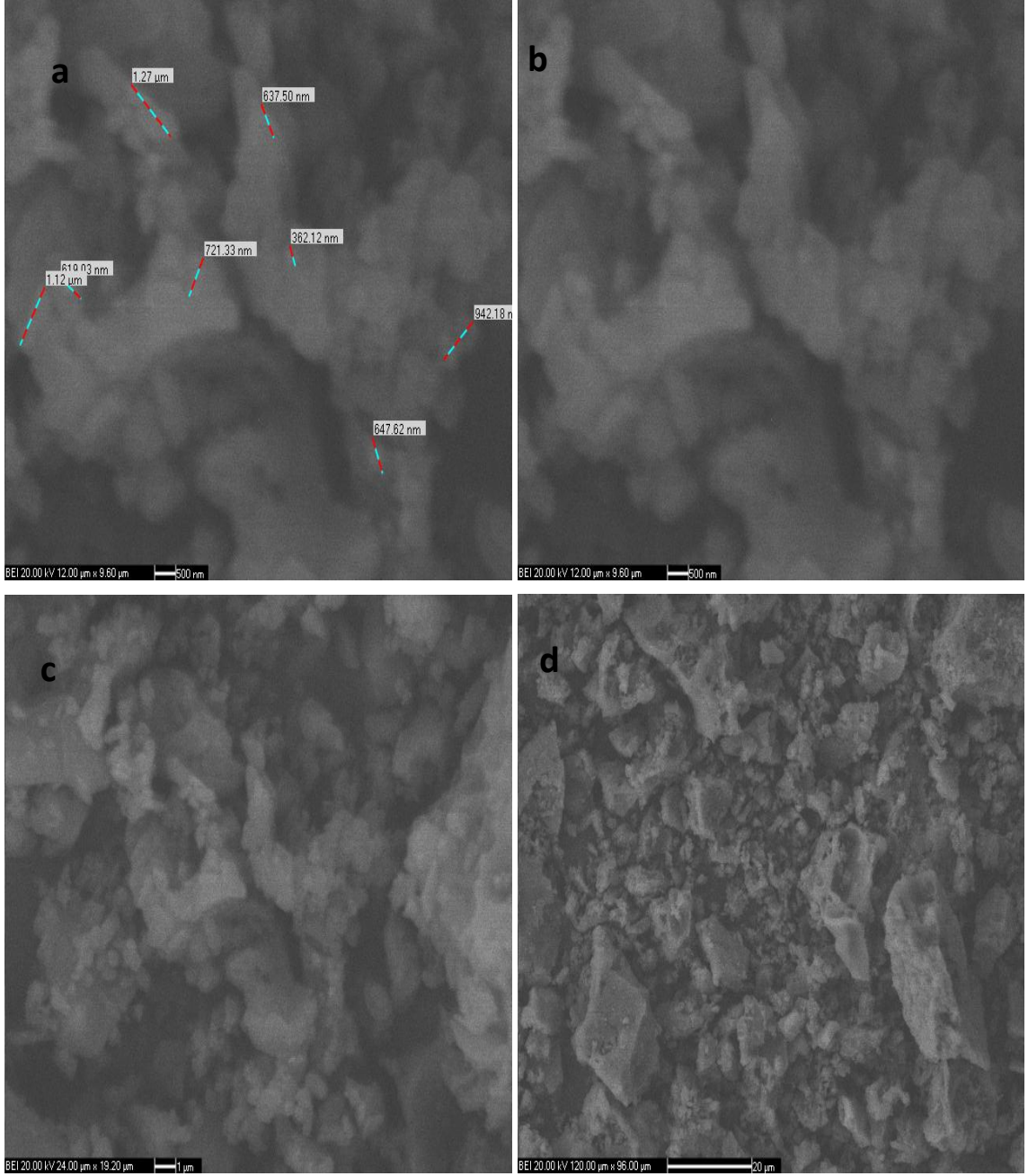
MC-MO-H molar oranı	Skor	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)
2-4-14	68	800	240
2-4-15	68	800	240
2-5-13	70	800	240
2-5-14	70	800	240
2-5-15	69	800	240
2-6-13	69	800	240

Çizelge 5.8’deki numunelerin SEM analizleri 10000x, 5000x ve 1000x büyütme oranlarıyla gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu yüzey görüntülerinden, elde edilen numunelerin nano boyutta olduğu görülmüştür. Şekil 5.35 ve Şekil 5.40 arasında numunelerin Çizelge 5.8’deki sırası ve 3 farklı büyütme oranlarıyla yüzey görüntüleri verilmiştir.



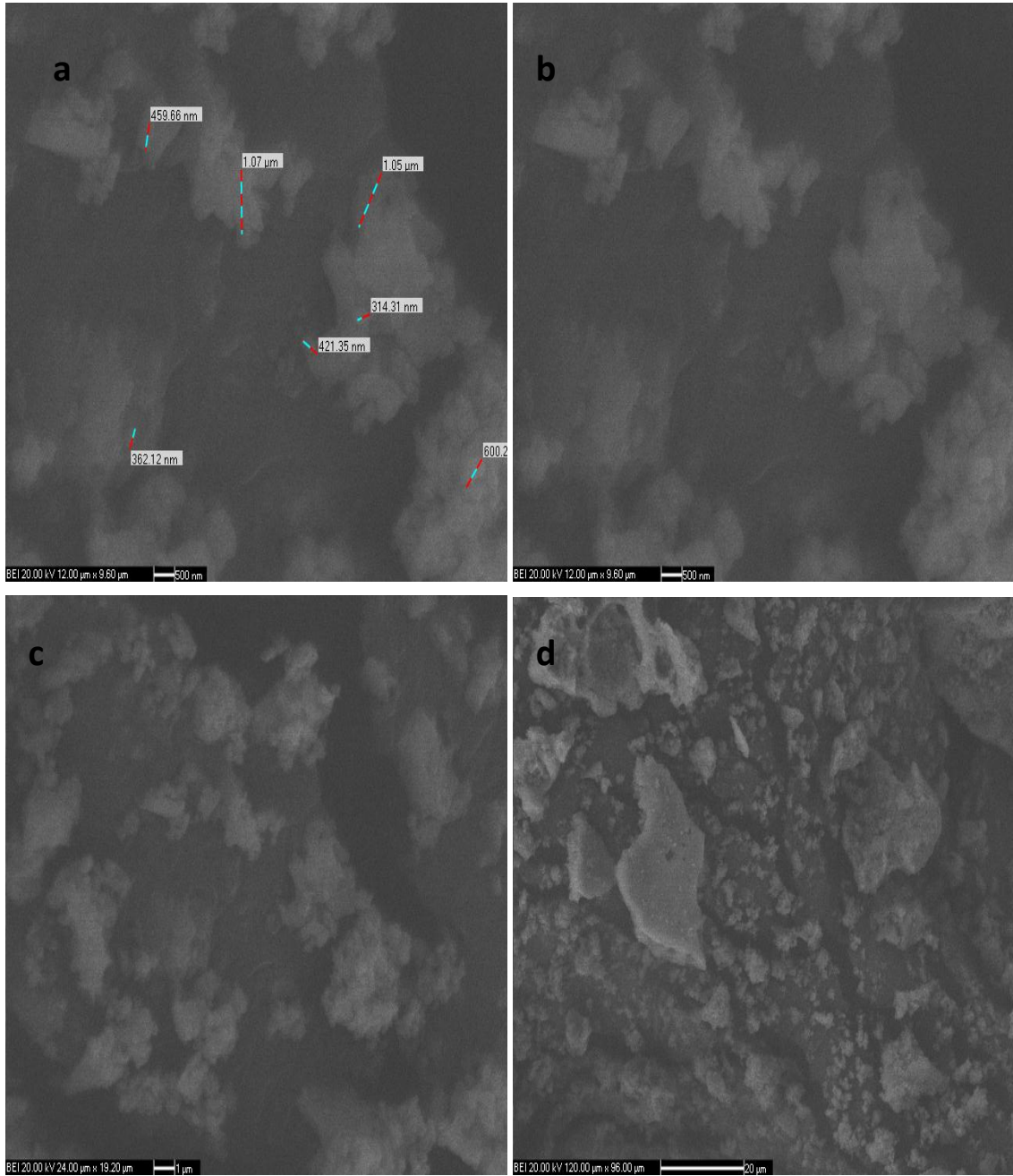
Şekil 5.35 MC-MO-H-2-4-14-800°C-240dk SEM görüntüleri a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x

MC-MO-H-2-4-14-800°C-240dk reaksiyonunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.35'te verilmiştir. Sentezlenen numunelerin partikül boyutlarının 270-530 nm arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca yüzey görüntülerinden numunelerin çok sivri köşeleri olmadığı ve yassı oldukları görülmektedir.



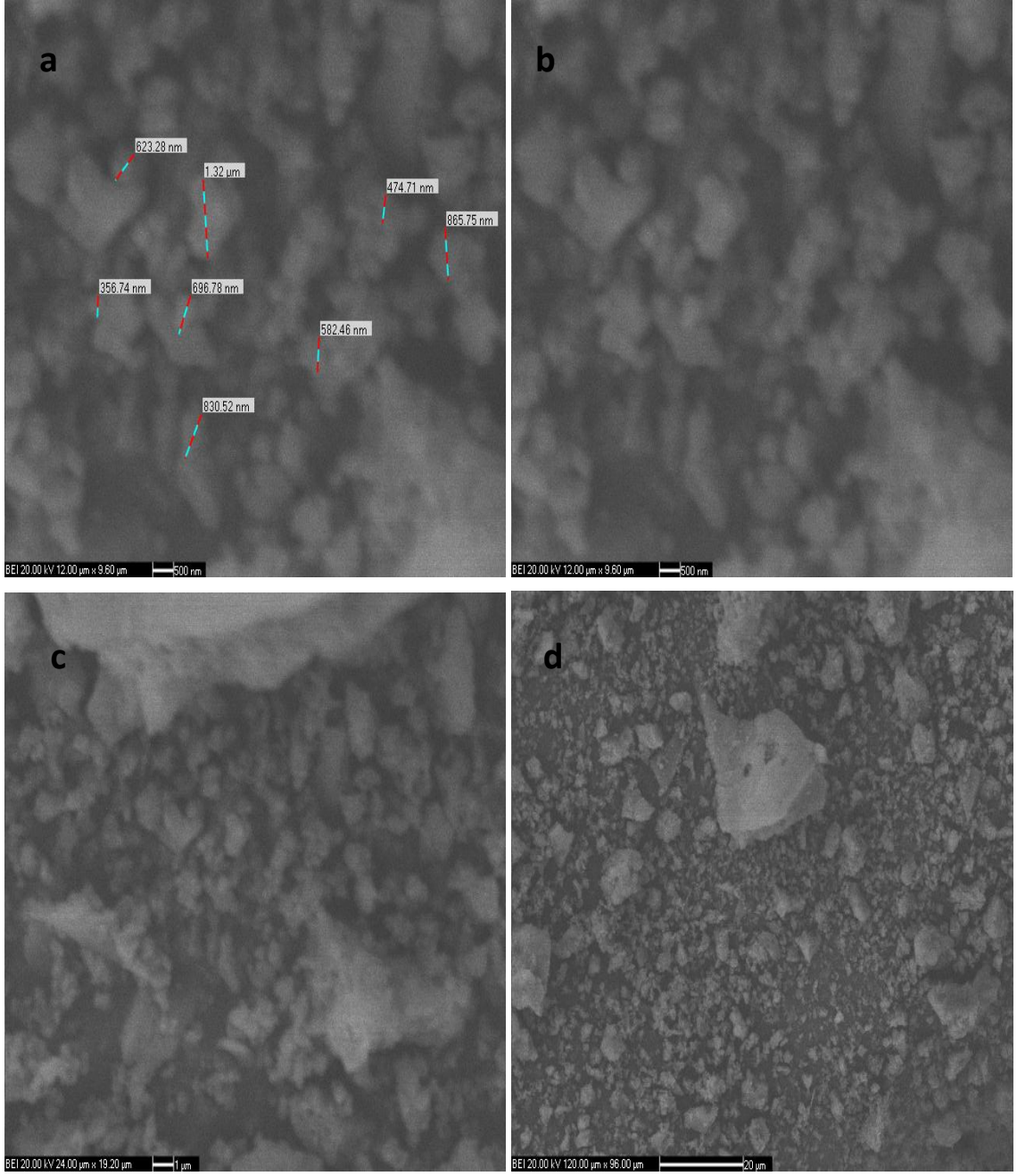
Şekil 5.36 MC-MO-H-2-4-15-800°C-240dk SEM görüntüleri a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x

MC-MO-H-2-4-15-800°C-240dk reaksiyonunun SEM görüntüleri Şekil 5.36'da verilmiştir. Ölçekli SEM görüntüsüne göre sentezlenen numunelerin partikül boyutlarının ortalama 650 nm civarında olduğu gözlenmiştir. Partiküllerin kenarlarının iyice sivrileştiği ve yassı yapıların azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi H_3BO_3 reaktantının mol oranının artmasıdır.



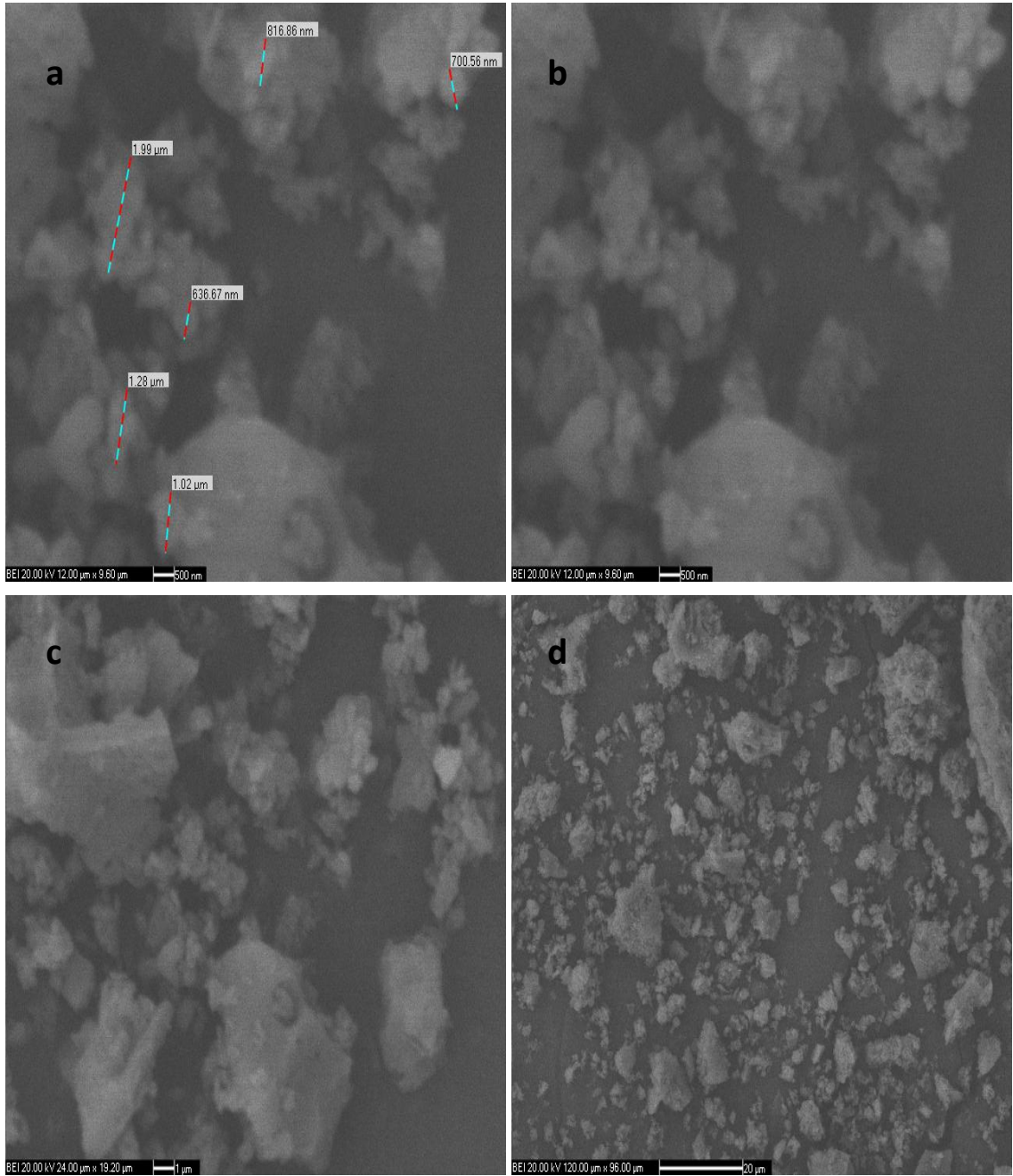
Şekil 5.37 MC-MO-H-2-5-13-800°C-240dk SEM görüntüleri a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x

MC-MO-H-2-5-13-800°C-240dk reaksiyonunun SEM görüntüleri Şekil 5.37’de verilmiştir. Ölçekli görünümünden MgO miktarının artışının numune partikül boyutunun genellikle 300-600 nm civarında olduğu görülmüştür. Partikül şeklinin MgO miktarının artışından dolayı çok değişmediği ve sivri köşeli partiküllerin kısmen yassılaştığı görülmüştür. Ayrıca MC-MO-H-2-4-14-800°C-240dk kodlu numuneyle kıyaslandığında H_3BO_3 reaktanının mol miktarının düşüşünün partikül boyutunda çok bir etki yapmadığı görülmektedir.



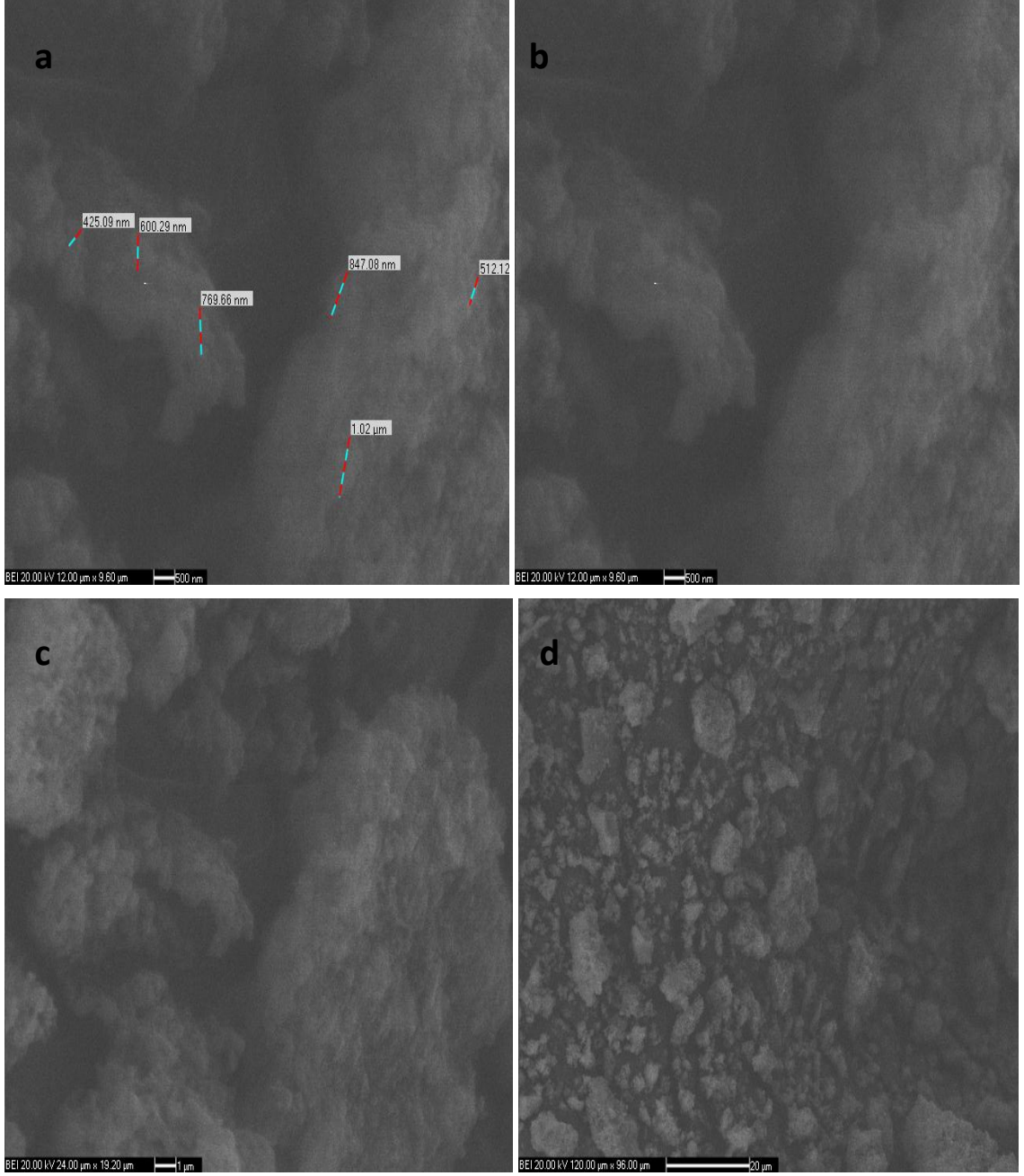
Şekil 5.38 MC-MO-H-2-5-14-800°C-240dk SEM görüntüleri a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x

MC-MO-H-2-5-14-800°C-240dk reaksiyonunun SEM görüntüleri Şekil 5.38’de verilmiştir. Ölçekli görünüme göre numune partikül boyutlarının 350-870 nm arasında olduğu görülmektedir. Ayrıca partikül şeklinin tekrar yassılaştığı görülmüştür. Bunun sebebinin MC-MO-H-2-5-13-800°C-240dk kodlu numuneye göre H_3BO_3 miktarının artmasıdır.



Şekil 5.39 MC-MO-H-2-5-15-800°C-240dk SEM görüntüleri a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x

MC-MO-H-2-5-15-800°C-240dk reaksiyonunun SEM görüntüleri Şekil 5.39’da verilmiştir. Reaksiyona ait SEM görüntülerine göre partikül boyutunun büyüdüğü görülmektedir. Ayrıca numunelerin partikül şeklinin ise yassılıktan tekrar sivrileşmeye başladığı belirlenmiştir. Bunun sebebinin ise MC-MO-H-2-5-13-800°C-240dk ve MC-MO-H-2-5-14-800°C-240dk reaksiyonlarına göre H_3BO_3 reaktanının mol oranının fazla olmasıdır.



Şekil 5.40 MC-MO-H-2-6-13-800°C-240dk SEM görüntüleri a.10000x ölçekli, b.10000x, c.5000x, d.1000x

MC-MO-H-2-6-13-800°C-240dk reaksiyonunun SEM görüntüleri Şekil 5.40'da verilmiştir. Ölçekli SEM görüntüsünden MC-MO-H-2-6-13-800°C-240dk ve MC-MO-H-2-5-13-800°C-240dk reaksiyonlarına göre %50 ve %20 artan MgO reaktanı mol miktarının partikül boyutunu büyüttüğü anlaşılmaktadır. Ancak bu artışın H_3BO_3 mol miktarı arttırıldığı zaman oluşan partikül boyutuna göre düşük seviyede olduğu görülmektedir. Ayrıca H_3BO_3 reaktan miktarının MC-MO-H-2-5-15-800°C-240dk reaksiyonunda kullanılan miktara göre az kalmasından dolayı partikül şekillerinde yassılaştırmanın

olduğu gözlenmektedir. Bunun yanında MgO reaktanının mol miktarının artmasında partikül şekline etki ettiği görölmüşür.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kullanım alanları ve üzerine yapılan çalışmalar dikkate alındığında, bor minerallerinin önemi ortaya çıkmaktadır. Dünya bor rezervinin %72'lik kısmına sahip olan Türkiye, bor ve bor mineralleri konusunda ekonomik ve stratejik açıdan söz sahibidir. Uzun süredir bilinen sodyum ve kalsiyum borat minerallerine göre son on yılda önemi artan magnezyum borat minerallerinin Türkiye'deki payı çok düşüktür. Bu sebeple magnezyum borat mineralleri üzerine yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır.

Bir magnezyum borat minerali olan, borasit veya diğer adıyla klor içerikli magnezyum borat, %62,2 B_2O_3 içeriğine sahip olduğundan dolayı kullanımı yaygınlaşmıştır. Borasit mineralinin dünya üzerindeki büyük rezervleri Almanya, Rusya ve Çin'de bulunmaktadır. Magnezyum boratlara benzer özelliklere sahip olan borasit minerali de termal ve mekanik açıdan kararlıdır. Korozyon olmaması ve elastikliğinin yüksek olması katkı maddesi olarak kullanımlarını arttırmaktadır. Bor elementine sahip oldukları için nötron ve gama radyasyonuna dayanıklı malzeme üretiminde kullanılmaktadırlar. Klor elementini içermesi sayesinde ise deterjan endüstrisinde hammadde olarak aranan bir malzeme olmuştur. Sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi olarak kullanılabilir. Ayrıca termal mukavemetleri sayesinde alev geciktirilerde kullanılmaktadır.

Literatürde borasit minerali ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak ferroik borasit elde etmek için kullanılmasına dair birkaç adet çalışma mevcuttur. Magnezyum borat mineralleri üzerine yapılan çalışmalar göz önüne alındığı zaman ise sentezlerin deney sürelerinin uzunluğu ve buna bağlı olarak gereken enerjinin yüksekliği dikkat çekmektedir.

Yapılan bu tez çalışmasının başlangıcında $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO ve H_3BO_3 kullanılarak stokiometrik oranlardan yola çıkılarak çeşitli sentezler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan sonra reaktanların mol oranları, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametreleri değiştirilerek sentez ve karakterizasyona olan etkileri değerlendirilmiştir.

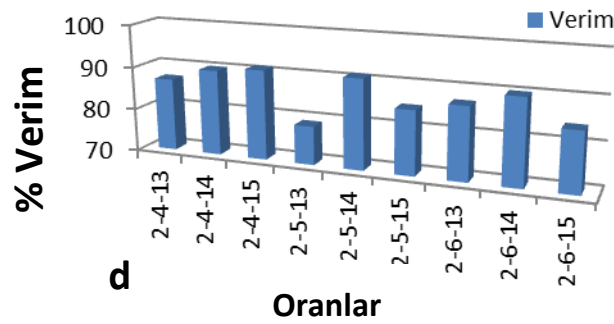
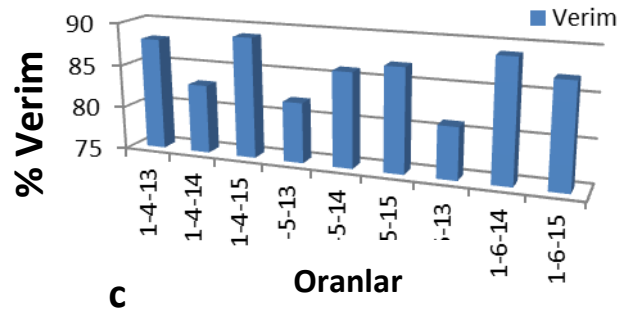
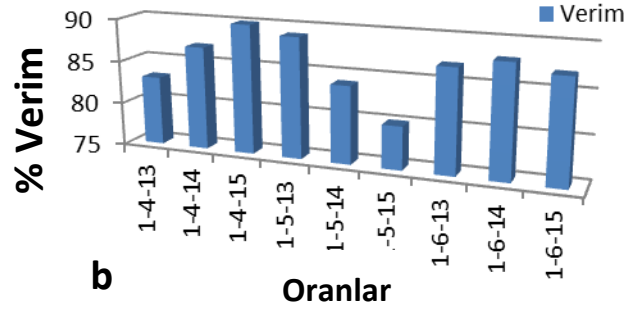
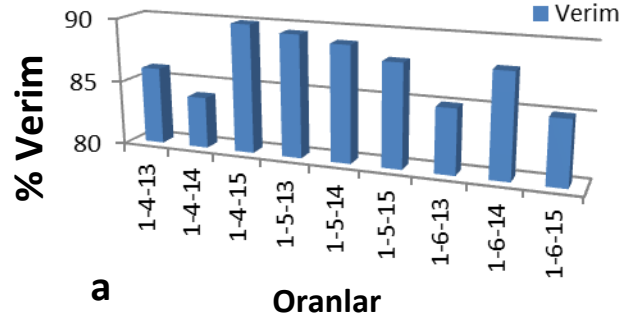
Çalışmada termal yöntem ile hava atmosferinde sentez yapılmıştır. Reaksiyonlar 800°C , 900°C ve 1000°C reaksiyon sıcaklıklarında çalışılmıştır. Reaksiyonlar, 30, 60 ve 240 dakika olarak üç farklı sürede gerçekleştirilmiştir.

Sentez kısmının ilk aşamasında $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reaktanının reaksiyonlardaki mol oranı sabit tutulmuştur. Bu sentezlerde elde edilen numunelerin XRD paternleri sayesinde MC-MO-H- 1000°C sentezlerinin amorf faza geçmeye başladıkları görülmektedir. MC-MO-H- 900°C reaksiyonuna ait numunelerin skorlarının yüksek oldukları ancak kararsız oldukları gözlenmiştir. MC-MO-H- 800°C reaksiyonunun sentezlerinin de yüksek ve skor açısından kararlı olduğu görülmüştür. En yüksek ve kararlı skorları veren reaksiyonun MC-MO-H- 800°C -240dk reaksiyonu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca genellikle reaksiyon süresi yükseldikçe skorların daha kararlı hale geldikleri görülmektedir. Bunun nedeni düşük reaksiyon süresinde tepkimenin tam gerçekleşememesidir.

İkinci aşamada ise MC-MO-H- 800°C -240dk reaksiyonu, kullanılan $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reaktanının mol oranı iki katına çıkarılarak tekrar sentezlenmiştir. Numunelerin XRD paternlerinden elde edilen skorların olumlu olduğu görülmüştür. Bu numunelerin SEM yüzey görüntüleri alınmıştır.

SEM yüzey görüntülerine göre sentezlenen numunelerin nano boyutta olduğu görülmüştür. MC-MO-H-2-4-14- 800°C -240dk reaksiyonunda sentezlenen borasit numunesinin partikül boyutlarının 270-530 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. H_3BO_3 reaktanının partikül şekli ve boyutunu mol oranının düşük ve yüksek olmasına göre etkilediği görülmüştür. Bunun yanında MgO reaktanın mol oranında sentezlenen numunelerin partikül boyutu ve şekline etki ettiği, ancak bu etkinin H_3BO_3 reaktanının etkisi kadar yüksek olmadığı görülmüştür.

Ayrıca bu tez çalışmasında reaksiyon sonunda elde edilen numunenin ağırlığı ve reaksiyondaki malzeme kaybına göre verim hesabı da yapılmıştır.



Şekil 6.1 Sentezlerin numunelerinin verim analizleri a. MC-MO-H-800°C-240dk, b. MC-MO-H-900°C-240dk, c. MC-MO-H-1000°C-240dk, d. MgCl₂ miktarı 2 katına çıkarılmış MC-MO-H-800°C-240dk sentezi

Şekil 6.1’de verilen reaksiyonların yüzdesel verimlerine göre MC-MO-H-2-5-13-800°C-240dk numunesi dışında elde edilen tüm numunelerin verimlerinin %80 civarında

olduğu görülmüştür. Reaksiyonlardaki ortalama verimin yüksek olması; yapılan bu sentezin büyük ölçeklere de uygulanabilirliği açısından önem taşımaktadır.

Sonuç olarak yapılan sentezler sayesinde literatüre, klor içerikli magnezyum borat üretimi ile ilgili bir başlangıç noktası sunulmuştur. Ayrıca ülkemizde eksikliği hissedilen magnezyum borat mineralleri için aydınlatıcı bir çalışma olmuştur. Yapılan sentezlerde elde edilen numunelerin nano boyutta olması dikkat çekici bir özelliktir. Bununla beraber yüksek verim yüzdesi ve kristal skoru elde edilmesi bu çalışmanın, ülkemizde klor ve diğer halojen içerikli magnezyum borat sentezlerinin de yolunu açabilecek nitelikte olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Obut A., (2007), "Thermal syntheses of magnesium borate compounds from high-energy milled $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ and MgO-B(OH)_3 mixtures", *Journal of Alloys and Compounds*, 457: 86–89.
 - [2] Dosler, U., Krzmann, M. M., ve Suvorov, D., (2010), "The Synthesis And Microwave dielectric properties of $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ and $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 30: 413-418.
 - [3] Zhang, J., Li, Z., ve Zhang, B., (2006), "Formation and Structure of Single Crystalline Magnesium Borate ($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$) Nanobelts", *Material Chemistry and Physics* 98: 195-197.
 - [4] Elssfah, E.M., Elsanousi, A., Zhang, J., Song, H.S., ve Tang, C., (2007), "Synthesis of Magnesium Borate Nanorods", *Materials Letters*, 61: 4358–4361.
 - [5] Güler, H., Kurtuluş, F., Ay, E., Çelik, G., ve Doğan, I., (2009) " $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ Bileşiklerinin Katı-Hal ve Mikrodalga Yöntemle Sentezleri ve Karakterizasyon Çalışmaları", IV. Uluslar Arası Bor Sempozyumu.
 - [6] Li, S., Fang, X., Leng, J., Shen, H., Fan, Y., ve Xu, D., (2010), "A New Route For The Synthesis of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ nanorods by Mechano-Chemical and Sintering Process", *Material Letters*, 64:151–153.
 - [7] Zeng, Y., Yang, H., Fu, W., Qiao, L., Chang, L., Chen, J., Zhu, H., Li, M., ve Zou, G., (2008), "Synthesis of Magnesium Borate ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) Nanowires, Growth Mechanism and Their Lubricating Properties", *Materials Research Bulletin*, 43:2239–2247.
 - [8] Girgin, I., Obut, A., Ucyıldız, A., Karan, B., Z., ve Balaz, P., (2009), "Kobalt İçeren Magnezyum Boratların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", IV. Uluslararası Bor Sempozyumu.
 - [9] Moroydor Derun, E., Kipcak, A.S., Gurel, S.E., ve Piskin, S., (2012) "Microwave Assisted Solid-State Synthesis of Magnesium Borate Hydrates at 270W", ICCE, International Conference on Chemical Engineering.
 - [10] Şenberber, F., T., (2012), Magnezyum Oksit ve Borik Asit Kaynaklarından Magnezyum Boratların Üretimi, Karakterizasyonu ve Üretimini Etkileyen Parametreler, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
 - [11] Shand, M. A., (2006), *The Chemistry and Technology of Magnesia*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
 - [12] Beslenme desteği, Magnezyumun Faydaları, <http://www.beslenmedesteği.com>, 10 Aralık 2012.

- [13] Alüminyum Dergisi, Bor Mineralleri, <http://www.aluminyumdergisi.com/> , 10 Aralık 2012.
- [14] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, www.boren.gov.tr, 10 Aralık 2012.
- [15] Alternaturk, Bor Mineralleri, <http://www.alternaturk.org.tr> , 10 Aralık 2012.
- [16] Buluttekin, M. B., (2008), “Bor Madeni Ekonomisi: Türkiye’nin Bor Piyasasındaki Yeri”, 2. Ulusal İktisat Kongresi, İzmir.
- [17] Durak, D., (2007), Bazı Metal Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [18] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor, www.etimaden.gov.tr , 28 Eylül 2012.
- [19] Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü, Bor, <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr> , 10 Aralık 2012.
- [20] Arslan, R., (2007), Trimetil Borat Üretimi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [21] The mineral and locality database, Boron Minerals, www.mindat.org , 12 Kasım 2012
- [22] Devlet Planlama Teşkilatı, (2006), Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007–2013), Kimya Sanayii.
- [23] Baysal, O., (1975), “Türkiye’de Yeni Bulunan Sulu Magnezyum-Borat Mineralleri: Kurnakovit, İnderit, İnderborit”, Hacettepe Üniversitesi, Yerbilimleri Fakültesi, Ankara.
- [24] Mineral Galerileri, Borasit, www.galleries.org , 12 Kasım 2012.
- [25] Guzman, C., Torrez. T., ve Czank, M., (2005), “Transmission electron and optical microscopy of the domain structure of $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ ferroic boracite”, Materials Science and Engineering, B 120: 59–63.
- [26] Gerçek Cevher, Borasit listesi, www.realgems.org , 12 Kasım 2012
- [27] Ibroska T., Klor İçerikli Magnezyum Boratların Üretim Yöntemlerinin İncelenmesi ve Katı-Hal Yöntemi ile Sentezlenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lisans Tezi, İstanbul.
- [28] Kipcak, A.S., Senberber F.T., Moroydor Derun E. ve Piskin S., (2011). “Hydrothermal Synthesis of Magnesium Borate Hydrates from MgO and H_3BO_3 at 80°C ”, 2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, ISBN: 978-0-9806811-9-2, 47-55.
- [29] Kaplan, A. ve Hacikoglu M., (2012). Magnezyum Oksit ve Borik Asit Kaynaklarından Düşük Sıcaklıkta Magnezyum Boratların Üretimi ve Karakterizasyonu, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [30] Kipcak, A.S., Senberber F.T., Moroydor Derun E. ve Piskin S., (2011). “Solid State Synthesis of Magnesium Borates at 800°C from Periclase and Sassolite”, International Review of Chemical Engineering (IRECHE), ISSN 2035-1763, 3: 750-754.
- [31] Ibroska, T., Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., (2012). “Klor İçerikli Magnezyum Borat Minerallerinin Katı Hal Yöntemi ile 600°C Sıcaklıkta Üretimi ve Konsantrasyon Farkının Üretim Üzerine Etkisi”, 26. Muğla Ulusal Kimya Kongresi, 01-06.

- [32] Yongzhong, J., Shiyang, G., Shuping, ve X., Jun, L., (2000), "FT-IR spectroscopy of supersaturated aqueous solutions of magnesium borate", *Spectrochimica Acta Part A*, 56: 1291-1297.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ercüment Şakir GÜREL
Doğum Tarihi ve Yeri : 15.06.1987 / İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ercugurel@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Kocaeli Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Cibali Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012	KOREAN CHEMICAL COMPANY	Ar-Ge Takım Lideri
2009	SİMPORT EV ALETLERİ	Satış Sorumlusu

YAYINLARI

Bildiri (Uluslararası-Tam Metin)

1. Moroydor Derun, E., Kipcak, A.S., [Gurel, S.E.](#), Piskin, S. (2012) "Microwave Assisted Solid-State Synthesis of Magnesium Borate Hydrates at 270W", ICCE 2012: International Conference on Chemical Engineering, 28-29 November, Paris – France.

Bildiri (Ulusal-Özet/Poster)

1. [Gurel S.E.](#), Kipcak, A. S., Moroydor Derun, E., Piskin S. (2012) "Klor İçerikli Magnezyum Borat Üretiminde 1000°C'deki Kalsinasyon Süresinin Üretime Etkisi", XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim, Muğla – Türkiye. (Özet)