

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇEŞİTLİ KALSİYUM BORATLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve
ALEV GECİKTİRİCİ ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Zeynep Gülşah DURĞUN

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2010

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ KALSİYUM BORATLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve ALEV GECİKTİRİCİ ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep Gülşah DURĞUN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

Türkiye sahip olduğu bor rezervleri ve cevherlerinin kalitesi ile dünyanın önde gelen ülkelerinden biri olmasına rağmen minerallerin çeşitliliği ve işlenebilirliği yetersizdir. Bu nedenle değişik endüstriyel uygulamalara yönelik sentetik bor bileşiklerinin elde edilmesi önemli bir ihtiyaçtır. Bilinen yaklaşık 230 çeşit bor bileşiği mevcuttur ve bir kalsiyum hekzaborat türevi olan Nobleit de bunlardan bir tanesidir. Yangınlarda can ve mal kaybını azaltmak için plastik, ahşap ve tekstil ürünleri, boya ve çeşitli inşaat malzemelerinde yanmayı önleyici/geciktirici ve duman bastırıcı katkı maddesi kullanımının artışı beklenen bir durumdur. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan bor bileşikleri başlıca borik asit, çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroboratlardır. Kalsiyum boratlar ise alev geciktirici malzeme sektöründe, antifriz bileşiklerinde, metalurjik ergime noktası düşürücülerde ve porselen üretiminde kullanılan bir diğer borat bileşikleridir. Bu çalışmanın amacı, laboratuvar koşullarında üretilen ve boya, plastik, sünger gibi ticari önem arz eden ürünlerin içerisine ilave edilen çeşitli sentetik kalsiyum borat bileşiklerinin karakterizasyonlarının ve alev geciktirici etkilerinin incelenmesidir. Literatürde verilen sentez yöntemi ve bu yöntemin sıcaklık, karıştırma hızı, kalsiyum oksit kaynağı, reaksiyon süresi, su miktarı, bor oksit miktarı gibi çeşitli parametrelerinin değiştirilmesiyle, yaş metot prensibine göre başta Nobleit olmak üzere hidratlı kalsiyum boratların sentezi gerçekleştirilmiş ve ürünler XRD, FT-IR, TGA-DTA, Raman ve titrimetrik analizler ile karakterize edilmiştir. Daha sonra uygun şartlarda boya, sünger ve plastik sentezi gerçekleştirilerek bu ürünler içerisine sentetik Nobleit numunesinin katılması sonucunda aleve karşı dayanım testleri uygulanmış, Nobleit ve diğer kalsiyum borat katkılı ve katkısız malzemelerde limit oksijen indeksi (LOI) değerleri tespit edilerek, bu değerler hem kendi aralarında hem de çinko boratlarla kıyaslanmıştır.

Haziran 2010, 149 sayfa

Anahtar Kelimeler : Bor, kristal sulu kalsiyum borat, Nobleit, alev geciktiricilik, limit oksijen indeksi, Novalak reçine

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF VARIOUS CALCIUM BORATES, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF FLAME RETARDANT EFFICIENCIES

Zeynep Gülşah DURĞUN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

Despite being a leading country for having high quality of boron reservoirs in the world, Turkey suffers from the machinability and the diversity of minerals. Thus, it is crucial to obtain synthetic boron compounds for several industrial applications. Approximately 230 types of boron compounds are known in the world, and Nobleite is a compound of the class of calcium hexaborate. Increasing usage of additives as a flame retardant or smoke inhibitor in plastics, woods, textile products, dyes, and construction materials is expected to decrease the loss of life and material in fire disasters. Boric acid, zinc borate, barium metaborate, boron phosphates and fluoroborates are common boron compounds used as fire retardants. Calcium borates are another commonly used flame retardant minerals and also used as antifreeze agents, metallurgical fluxes, and raw materials in ceramic manufacture. The aim of this study is the characterization and investigation of flame retardant efficiency of various synthetic calcium borates produced in laboratory scale and used in commercially important products such as dyes, plastics and foams. We used a wet method reported in literature to synthesize hydrated calcium borates, particularly Nobleite by modifying the parameters such as temperature, stirring rate, source of calcium oxide, reaction completion time, amount of water and boron oxide etc, and the products were characterized by XRD, FT-IR, Raman spectroscopy, TGA-DTA and titrimetric analyses. Then these products were added into dyes, plastics and foams in the course of production to perform flame retardant tests. Finally, limiting oxygen index (LOI) values of the products with and without Nobleite and the other calcium borate additives were compared with each other and zinc borates.

June 2010, 149 pages

Key Words: Boron, hydrated calcium borate, Nobleite, flame retardancy, limited oxygen index, Novolac resin

TEŞEKKÜR

Öncelikle, yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda destek ve bilgilerini benden esirgemeyen, sadece tez çalışmamda değil, birçok alanda tecrübe edinme fırsatını bana sunan ve güvenen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali Osman SOLAK (Ankara Üniversitesi)'a teşekkür ediyor; saygı ve sevgilerimi sunuyorum. Ayrıca bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, hızına ve enerjisine yetişmekte zorlandığım sevgili hocam Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ (Dumlupınar Üniversitesi)'a yardımları için teşekkür ediyorum.

Tez çalışmamın birçok aşamasında beni yönlendirerek, akademik bilgi ve teknik desteğini sonuna kadar sunan, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ (Gazi Üniversitesi)'ye ve değerli yorumlarıyla bor kimyası konusunda bana ışık tutan Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ (Ankara Üniversitesi)'a, termal analizlerimi gerçekleştirmemi sağlayan Sayın Prof. Dr. Orhan Atakol ile Dr. Ümit Ergun (Ankara Üniversitesi)'a, XRD ve Raman analizlerim için Eti Maden İşletmeleri Müdürlüğü dahilinde C. Emrah Çetin'e ve Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) Sarayköy tesisi çalışanlarına yardımlarından ötürü teşekkürü bir borç bilirim.

Akademik hayatım süresince her gün bir arada çalışmaktan haz ve gurur duyduğum çok değerli ekip arkadaşlarımdan öncelikle FT-IR analizlerimi gerçekleştirerek değerli yorumlarıyla katkıda bulunan Haslet EKŞİ'ye, Dr. Remziye GÜZEL'e, Fevziye BÜYÜKKAYA'ya ve Ayça ÇİFTÇİ'ye deneylerimin her aşamasında verdikleri destek, uzattıkları el ve gösterdikleri kardeşçe sevgiden ötürü teşekkür ediyorum. Dost sıcaklığıyla manevi desteklerini daima hissettiğim kıymetli arkadaşlarım Damla KARAKURT ve E. Tuba ESİRGİN'e de ayrıca teşekkür ediyorum.

Son olarak beni bugünlere getiren ve daima gurur duyan ailemin tüm üyelerine, çok sevdiğim babama, anneme, amcama gösterdikleri sabır, sevgi ve anlayış için teşekkür ediyor ve bu çalışmayı beni büyüten, ömrünü adayan, canımdan kıymetli babaannem Dilşah DURGUN ve dedem Rüstem DURGUN'a ithaf ediyorum.

Bu tez çalışması, 'Nobleit Türü Kalsiyumlu Boratların Sentezi ve Yanmaya Dayanıklı Malzeme Üretiminde Etkinliğinin İncelenmesi' konulu BOREN 2008/Ç-0185 kodlu proje ile Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) tarafından desteklenmiştir.

Zeynep Gülşah DURĞUN

Ankara, Haziran 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Bor (B).....	4
2.2 Bor Mineralleri.....	6
2.2.1 Kristal su içeren bor mineralleri	6
2.2.2 Bileşik boratlar	7
2.2.3 Borik asit	7
2.2.4 Susuz boratlar	7
2.2.5 Borofluoritler.....	8
2.2.6 Borosilikat mineralleri.....	8
2.2.7 Turmalin grubu mineraller	8
2.3 Ticari Bor Mineralleri	9
2.4 Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları	10
2.5 Sektörlere Göre Bor Kullanım Alanları	12
2.5.1 Cam sanayii	12
2.5.2 Seramik sanayii	12
2.5.3 Temizleme ve beyazlatma sanayii.....	14

2.5.4 Yanma önleyici (geciktirici) maddeler	14
2.5.5 Selülozik yalıtım	15
2.5.6 Plastikler	15
2.5.7 Tekstil.....	16
2.5.8 Tarım.....	16
2.5.9 Gübreler	16
2.5.10 Bitki öldürücüler	18
2.5.11 Böcek öldürücüler	17
2.5.12 Metalurji	18
2.5.13 Çelik.....	18
2.5.14 Borlama.....	19
2.5.15 Demir dökümler	20
2.5.16 Süper alaşımlar	20
2.5.17 Alüminyum alaşımlar	20
2.5.18 Diğer metal alaşımlar.....	21
2.5.19 Amorf metal alaşımlar	21
2.5.20 Flakslama uygulamaları	22
2.5.21 Elektrokaplama	22
2.5.22 Nükleer uygulamalar	22
2.5.23 Bor fiberler	22
2.5.24 Uzay ve havacılık.....	23
2.5.25 Bor katkılı hücre yakıtları.....	23
2.5.26 Bor katkılı füze/uçuş yakıtları	23
2.5.27 Sağlık	24

2.6 Borik Asit (H_3BO_3).....	25
2.7 Bor Oksit (B_2O_3).....	27
2.8 Boratlar	27
2.9 Kalsiyum Boratlar.....	29
2.9.1 Nobleit ($CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$).....	29
2.9.2 Goverit ($CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$).....	31
2.9.3 Hekzahidraborit ($Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$)	33
2.9.4 Fabianit $Ca[B_3O_5(OH)]$	34
2.10 Çinko Boratlar.....	36
2.11 Fenol-Formaldehit Reçineler	37
2.12 Novalaklar.....	38
2.13 Süngerler (Poliüretanlar)	39
2.14 Boyalar	41
2.14.1 Boya bileşimine giren maddeler.....	41
2.14.2 Pigmentler	42
2.15 Yanma Önleyici/Geciktirici Malzemeler.....	43
2.16 Limit (Sınırlayıcı) Oksijen İndeks (LOI) Tayini	47
2.17 ASTM D 2863 Standart Testi.....	49
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	55
3.1 Kullanılan Kimyasallar	55
3.2 Kalsiyum Boratların Sentezi	55
3.3 Kalsiyum Boratların XRD Spektroskopisi ile Karakterizasyonu	57
3.4 Kalsiyum Boratların Infrared (IR) Spektroskopisi ile Karakterizasyonu	57
3.5 Kalsiyum Boratların Raman Spektroskopisi ile Karakterizasyonu.....	58

3.6 Kalsiyum Boratların TGA-DTA ile Termal Analizi	58
3.7 Kalsiyum Borat Numunelerinde B ₂ O ₃ Miktarının Titrimetrik Tayini.....	59
3.8 Kalsiyum Borat Numunelerinde CaO Miktarının Titrimetrik Tayini	60
3.9 Novalak (fenol-formaldehit) Polimerinin Sentezi	61
3.10 Nobleit İçeren Novalak (fenol-formaldehit) Polimerinin Sentezi	62
3.11 Ahşap Koruyucu Yüksek Sıcaklık Boya Üretimi.....	63
3.12 Nobleit İçeren Ahşap Koruyucu Yüksek Sıcaklık Boya Üretimi	63
3.13 Sünger (Poliüretan) Sentezi.....	64
3.14 Nobleit İçeren Sünger (Poliüretan) Sentezi	64
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	65
4.1 Kalsiyum Boratların XRD Spektroskopisi ile Karakterizasyonu	65
4.2 Kalsiyum Boratların Infrared (IR) Spektroskopisi ile Karakterizasyonu	83
4.3 Kalsiyum Boratların Raman Spektroskopisi ile Karakterizasyonu.....	99
4.4 Nobleit Türü Kalsiyum Boratların TGA-DTA ile Termal Analizi.....	105
4.5 Nobleit Türü Kalsiyum Boratların Titrimetrik B ₂ O ₃ ve CaO Tayinleri	116
4.6 Ahşap Yüzeyi Koruyucu Nobleit İçeren Yüksek Sıcaklık Boyasında Alev Geciktirici Etki Tayini.	119
4.7 Nobleit İçeren Novalak Reçinede Alev Geciktirici Etki Tayini	121
4.8 Nobleit İçeren Novalak (fenol-formaldehit) Polimerinin Sentezi	125
5. SONUÇ.....	128
KAYNAKLAR	131
EKLER.....	137
EK 1 Nobleit İçeren Ahşap Koruyucu Boya Kaplı Örneklerin LOI Testi Öncesi ve Sonrasına Ait Fotoğrafları.....	138
EK 2 Kalsiyum Borat Karışımları İçeren Ahşap Koruyucu Boya Kaplı Örneklerin LOI Testi Öncesi ve Sonrasına Ait Fotoğrafları	139

EK 3 Novalak ve Nobleit İçeren Novalak Reçine Örneklerinin LOI Testi Öncesi ve Sonrasına Ait Fotoğrafları	140
EK 4 Novalak ve Nobleit İçeren Novalak Reçine Örneklerinin LOI Testi Öncesi Fotoğrafları	141
EK 5 İŞBİR Sünger Firmasından Alınan Sünger Test Raporları.....	142
ÖZGEÇMİŞ.....	148

SİMGELER DİZİNİ

XRD	X-Işını Kırınım Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
LOI	Limit Oksijen İndeksi
N-1	Nobleit Türü Kalsiyum Borat Örneği
N-1-4	Reaksiyon hızının 2 katına çıkarıldığı Modifiye Nobleit Türü Kalsiyum Borat Örneği
N-1-20	Reaksiyon süresinin 20 saat Alındığı Modifiye Nobleit Türü Kalsiyum Borat Örneği
N-1-80	Reaksiyon sıcaklığının 80°C'e çıkarıldığı Modifiye Nobleit Türü Kalsiyum Borat Örneği
N-1-CO₃	Reaksiyon başlangıç maddesinin CaCO ₃ olarak Alındığı Modifiye Nobleit Türü Kalsiyum Borat Örneği
EX-1	Reaksiyon sıcaklığının 100°C, Ca(OH) ₂ /H ₃ BO ₃ oranının ise 0,13 olarak alındığı kalsiyum borat örneği
EX-3	Reaksiyon sıcaklığının 180°C, Ca(OH) ₂ /H ₃ BO ₃ oranının ise 0,13 olarak alındığı kalsiyum borat örneği
AX-05	Reaksiyon sıcaklığının 90°C, Ca(OH) ₂ /H ₃ BO ₃ Oranının 0.52; H ₃ BO ₃ /H ₂ O oranın ise 0,09 olarak alındığı kalsiyum borat örneği
AZ-05	Reaksiyon sıcaklığının 90°C, Ca(OH) ₂ /H ₃ BO ₃ oranının 0.52; H ₃ BO ₃ /H ₂ O oranın ise 0.30 olarak alındığı kalsiyum borat örneği
AZ-07	Reaksiyon sıcaklığının 90°C, Ca(OH) ₂ /H ₃ BO ₃ oranının 0.18; H ₃ BO ₃ /H ₂ O oranın ise 0.30 olarak alındığı kalsiyum borat örneği
ATH	Alüminyum trihidroksit
MH	Magnezyum hidroksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Düzlemsel üçgen geometrisine sahip olan H_3BO_3	26
Şekil 2.2	Hekzaborat anyon yapısındaki BO_3 grupları ve ortaklaşa kullanılan oksijen atomunun halkadaki konumu(a), hekzaborat anyon yapısındaki BO_4 gruplarının düzlemsel konumu (b) ve metal katyonlu koordine olan hekzaborat yapısı (c)	28
Şekil 2.3	Doğal Nobleit mineralinin görüntüsü (a) ve yapısı (b)	30
Şekil 2.4	Doğal Goverit minerali	32
Şekil 2.5	Doğal Hekzahidraborit minerali	33
Şekil 2.6	8-koordinasyonlu Ca atomunu içeren Fabianit polyhedral geometrik yapısı	35
Şekil 2.7	7-koordinasyonlu Ca atomunu içeren sentetik Fabianit polyhedral geometrik Yapısı	35
Şekil 2.8	Fenolik-novalak reçine sentezi	38
Şekil 2.9	o-o, o-p ve p-p konumlarından bağlanarak polimerleşen fenolik-Novalak yapısı.....	39
Şekil 2.10	Polimer yüzeyinde oluşan kömürleşmiş tabaka.....	45
Şekil 2.11	Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin aleve maruz bırakıldıkları zamanki davranışları	46
Şekil 3.1	Novalak tipi fenol-formaldehit reçine üretim deney düzeneği	61
Şekil 3.2	Bor içeren novalak polimerik birim yapısı	63
Şekil 4.1	N-1 kodlu numunenin XRD spektrumu	66
Şekil 4.2	N-1-4 kodlu numunenin XRD spektrumu	67
Şekil 4.3	N-1-20 kodlu numunenin XRD spektrumu	68
Şekil 4.4	N-1- CO_3 kodlu numunenin XRD spektrumu	69
Şekil 4.5	N-1-80 kodlu numunenin XRD spektrumu	70
Şekil 4.6	EX-1 kodlu numunenin XRD spektrumu	71

Şekil 4.7	EX-3 kodlu numunenin XRD spektrumu	72
Şekil 4.8	AX-05 kodlu numunenin XRD spektrumu	73
Şekil 4.9	AZ-05 kodlu numunenin XRD spektrumu	74
Şekil 4.10	AZ-07 kodlu numunenin XRD spektrumu	75
Şekil 4.11	N-1 kodlu numunenin d değerlerini gösteren XRD spektrumu	81
Şekil 4.12	AZ-05 kodlu numunenin d değerlerini gösteren XRD spektrumu	82
Şekil 4.13	Halkalı sistemde merkezde ortak kullanılan oksijen atomu (a), Ca atomunun bulunduğu $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'ın koordinasyon geometrisi (b) ve $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'ın asimetrik birim görüntüsündeki atomik etiketleme şeması (c)	84
Şekil 4.14	N-1 kodlu numunenin IR spektrumu	88
Şekil 4.15	N-1-4 kodlu numunenin IR spektrumu	89
Şekil 4.16	N-1-20 kodlu numunenin IR spektrumu	90
Şekil 4.17	N-1- CO_3 kodlu numunenin IR spektrumu	91
Şekil 4.18	N-1-80 kodlu numunenin IR spektrumu	92
Şekil 4.19	EX-1 kodlu numunenin IR spektrumu	93
Şekil 4.20	EX-3 kodlu numunenin IR spektrumu	94
Şekil 4.21	AZ-05 kodlu numunenin IR spektrumu	95
Şekil 4.22	AZ-07 kodlu numunenin IR spektrumu	96
Şekil 4.23	AX-05 kodlu numunenin IR spektrumu	97
Şekil 4.24	N-1 kodlu numunenin Raman spektrumu	102
Şekil 4.25	N-1- CO_3 kodlu numunenin Raman spektrumu	103
Şekil 4.26	N-1-80 kodlu numunenin Raman spektrumu	104
Şekil 4.27	N-1 kodlu numunenin TGA-DTA termogramı	109
Şekil 4.28	N-1-20 kodlu numunenin TGA-DTA termogramı	110
Şekil 4.29	N-1- CO_3 kodlu numunenin TGA-DTA termogramı	111

Şekil 4.30	N-1-4 kodlu numunenin TGA-DTA termogramı	112
Şekil 4.31	N-1-80 kodlu numunenin TGA-DTA termogramı	113
Şekil 4.32	Nobleit'e ait basamaklı su kaybı şeması.....	115
Şekil 4.33	Borik asit-mannitol reaksiyonu	116
Şekil 4.34	Dynisco marka LOI tayin cihazı ve ASTM D 2863 standardına göre çalışma prensibinin şematik gösterimi	119
Şekil 4.35	Ahşap yüzeyinde kalsiyum boratları içeren yüksek sıcaklık boyalarının limit oksijen indeks (LOI) değerleri.....	120
Şekil 4.36	Novalak ve Nobleit+Novalak polimerik reçinelerin limit oksijen indeks (LOI) değerleri.....	122
Şekil 4.37	Novalak reçine IR spektrumu	122
Şekil 4.38	Nobleit içeren novalak reçine IR spektrumu	123

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Bor elementinin özellikleri	5
Çizelge 2.2	Ticari öneme sahip bor mineralleri	9
Çizelge 2.3	Borik asitin karakteristik özellikleri.....	26
Çizelge 2.4	H ₃ BO ₃ 'ün çeşitli sıcaklıklardaki çözünürlüğü	26
Çizelge 2.5	Nobleit mineralinin karakteristik özellikleri.....	31
Çizelge 2.6	Doğal ve sentetik Nobleit'in bileşenleri	31
Çizelge 2.7	Goverit mineralinin karakteristik özellikleri.....	32
Çizelge 2.8	Doğal ve sentetik Goverit'in bileşenleri	33
Çizelge 2.9	Hekzahidraborit mineralinin karakteristik özellikleri.....	34
Çizelge 2.10	Doğal ve sentetik Hekzahidraborit'in bileşenleri	34
Çizelge 2.11	Fabianit mineralinin karakteristik özellikleri.....	36
Çizelge 2.12	Doğal ve sentetik Fabianit'in bileşenleri	36
Çizelge 2.13	Alev testlerinde incelenen parametreler ve uygulama standartları	47
Çizelge 2.14	LOI'ye göre alev geciktirici sınıflandırması.....	49
Çizelge 3.1	USA Patent 5785939'dan yola çıkılarak elde edilen modifiye metot kalsiyum borat ürünlerinin sentez şartları	56
Çizelge 3.2	Alev geciktirici özellikleri incelenen kalsiyum borat numunelerinin kalsiyum borat ürünlerinin sentez şartları	57
Çizelge 4.1	Numune analizlerinde elde edilen kalsiyum borat türleri	76
Çizelge 4.2	XRD analizlerinde sentetik numunelerde elde edilen kalsiyum borat türleri	79
Çizelge 4.3	Nobleit minerali ile sentezlenen Nobleit ürünün d ve 2-teta değerlerinin karşılaştırılması	80
Çizelge 4.4	Hekzahidraborit minerali ile sentezlenen AZ-05 kodlu ürünün d ve 2-teta değerlerinin karşılaştırılması	80

Çizelge 4.5	Elde edilen Nobleit türü kalsiyum borat ürünlerinin ve Fabianit türü kalsiyum borat ürününün IR spektroskopisinde gözlenen karakteristik titreşim bantları	98
Çizelge 4.6	Elde edilen kalsiyum borat ürünlerinin IR spektroskopisinde gözlenen karakteristik titreşim bantları	99
Çizelge 4.7	Elde edilen Nobleit türü kalsiyum borat ürünlerinin ve Fabianit türü kalsiyum borat ürününün Raman spektroskopisinde gözlenen karakteristik titreşim bantları	105
Çizelge 4.8	TGA-DTA termogramlarından hesaplanan su kaybı miktarları ve gözlemlendiği sıcaklıklar	114
Çizelge 4.9	Kalsiyum borat numunelerinde B_2O_3 miktarları	117
Çizelge 4.10	Kalsiyum borat numunelerinde bulunan CaO miktarları	118
Çizelge 4.11	ASTM 3574 standardına göre incelenen normal ve Nobleit katkılı Sünger örneklerinin yırtılma mukavemet değerleri	126
Çizelge 4.12	ISO 1798 standardına göre incelenen normal ve Nobleit katkılı sünger örneklerinin kopma mukavemet değerleri	126
Çizelge 5.1	Sentezlenen Nobleit türü kalsiyum boratların bileşen oranları	129

1. GİRİŞ

Endüstriyel önemi her geçen gün artan bor elementi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin üretimi doğadaki bor minerallerinin madencilik, cevher hazırlama ve metalurjik işlemlerden geçirilmesinden sonra gerçekleştirilmektedir. Bor mineralleri doğadaki halleriyle ticari önem taşıyabilirler; ancak farklı tipteki rafine bor bileşiklerinin üretilmesi için bazen saflaştırma veya teknolojik işlemlere tabi tutulurlar. Bor elementi doğada çoğunlukla borik asit ya da borat tuzları halinde bulunur (Xu 2008). Boratlar ise B_2O_3 birimi içeren borik asit tuzları veya esterleridir. Bu nedenle bor bileşikleri, genelde içerdikleri B_2O_3 miktarlarına göre tanımlanmakta, taşıdıkları fiziksel veya kimyasal özelliklerine göre kullanım alanı bulmaktadır (Kistler 1994). Değişik endüstriyel alanlarında kullanılan bor bileşikleri, bor içeren cevherlerden elde edilebilmektedir (Kemp 1956).

Bor cevher yataklarının oluşumunun nedeni volkanik olup, volkanik faaliyetler sırasında uçuculuğu yüksek tüm maddeler buhar fazı olarak dışarı çıkarlar. Çıkan fazlar içinde yüksek uçuculuğa sahip borik asit kaçınılmaz olarak bulunurken, alkali metallerin (Na, K, Li) klorür, bromür ve karbonatları buna eşlik ederler. Bu gazın yoğunlaşması ile oluşan göller, *alkali göller* olarak isimlendirilir ve birçok kimyasal maddenin üretim kaynağını oluştururlar. ABD’de Searles gölü bu oluşumun tipik bir örneğidir. Göl sularına karışan borik asit alkali bikarbonatlarla reaksiyona girerek alkali boratları oluşturur. Bu alkali boratların aynı göl sularında mevcut toprak alkali metallerle reaksiyonu ile genelde yüksek kristal suyu içeren sodyum-kalsiyum, kalsiyum, magnezyum ve kalsiyum-magnezyum boratlar oluşur. İlk oluşanlar boraks yanında hemen her zaman Üleksit’tir. Halen canlı yatak olarak tanımlanan Güney Amerika yatakları temelde bu iki minerali içerir (Bay 2002). Bor doğada genellikle metal boratlar olarak bulunur. Bunların başlıcaları kalsiyum ve sodyum boratlardır (Sarı 2008).

Kalsiyum boratlar birçok endüstriyel uygulamaya sahiptir. Örneğin fiberglas üretiminde bor kaynağı olarak oldukça sık kullanılırlar. Ayrıca plastiklerde, süngerde, selülozik

malzemelerde ve reçinelerde alev geciktirici olarak kullanışlı bileşiklerdir (US patent 5785939). Birçok farklı kalsiyum borat bileşiğinin hem doğal olarak mevcut olduğu, hem de sentetik olarak üretildiği bilinmektedir ve çoğunlukla hidratlı bileşik formundadırlar. Kolemanit, Üleksit, Meyerhofferit ve İnyoit ticari değeri ve eldesi en fazla olan hidratlı kalsiyum borat bileşikleridir.

Bor bileşikleri başlıca cam, seramik, temizlik ve beyazlatma sanayinde, yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler, ilaç ve sağlık sektörü, kimya, tarım, metalurji, enerji depolama, arabalardaki hava yastıklarında, atık temizleme işlemleri, pigment ve kurutucu olarak, nükleer uygulamalar ve ahşap malzeme korunması için kullanılır (Ayar 2007, Anonim 2008, Altuntaş 2008).

Bir kalsiyum hekzaborat tetrahidrat olan $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formül yapısındaki Nobleit, keşfi 1900'lü yıllara dayanmasına karşın, sadece Amerika Birleşik Devletleri'nin California eyaletinde Death Valley bölgesindeki maden yataklarında bulunan bir mineraldir (Erd 1961) ve ticari olarak işlenebilir miktarlarda bulunamamaktadır. Nobleit, bu çalışmada kullanılan sentez metodunun haricinde, Meyerhofferit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)'in borik asit çözeltisi içinde 85°C'de 8 gün muamele görmesiyle de elde edilebilmektedir (US patent 3337292).

Sentetik ya da doğal Nobleit mineraline ait literatürde çeşitli kaynaklarda bilgilere erişilmiş olursa da tam anlamıyla karakterizasyonu ve bir kalsiyum borat türevi olarak çeşitli malzemelerde alev geciktirici katkı maddesi olarak etkinliği belirgin bir biçimde incelenmemiştir. Doğal olarak da bulunan Nobleit mineralinin sentetik formu iki farklı metot ile üretilmeye çalışılmış ve uygun bulunan metot üzerinde sentez parametrelerinin değiştirilmesiyle de dört farklı Nobleit ürünü elde edilerek, dünyada önemli bir kaynak olan borun bir bileşiği olması açısından, kapsamlı karakterizasyonu ve alev geciktirici malzeme türünde etkinliği incelenmiştir. Temel amacı Nobleit sentezi olan bu çalışmada, sentez metotlarına göre elde edilen Nobleit dışı yan ürün ya da ana ürün konumundaki diğer kalsiyum borat türleri de aydınlatılmış; ancak amaca yönelik olarak sentetik Nobleit ürününün karakterizasyonu ve kullanımı üzerinde durulmuştur.

Orijinal ve modifiye metot ürünlerinin, XRD ile karakterizasyonlarının ardından IR, Raman, TGA-DTA ve titrimetrik analizler aracılığıyla yapı tayinleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra saf sentetik Nobleit ürünleri boya, sünger ve novalak (termoset reçine) içerisine katılarak yanmaya karşı alev geciktirici etkileri incelenmiştir. Bu amaçla laboratuvar ortamında boya ve reçine sentezleri gerçekleştirilmiş; ardından malzemeler içerisindeki Nobleit ve diğer kalsiyum borat ürünlerinin limit oksijen indeks (LOI) değerleri tayin edilerek yorumlanmıştır. Sünger numunesi ve Nobleit katkılı sünger örneği, İŞBİR Sünger A.Ş. (Ankara) tesis laboratuvarlarında üretilerek alev dayanıklılık testine tabi tutulmuştur. Deneylerde elde edilen sonuçlar alev geciktirici malzeme üretiminde sıkça tercih edilen çinko boratlarla karşılaştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Bor (B)

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan ibarettir. Borun ilk üç iyonlaşma enerjileri bu grubun diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktür. Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. İlk iyonlaşma potansiyeli 8,296 eV olarak oldukça yüksek, sonraki iki değer ise çok daha fazladır. Böylece B^{+3} iyonları üretebilmek için gerekli olan toplam enerji, iyonik bileşiklerin örgü enerjileri veya çözeltide bu çeşit iyonların hidrasyonu tarafından sağlanabilen enerjiden çok daha fazladır. Sonuç olarak katyon oluşturmak için basit elektron kaybının bor kimyasında yeri yoktur. Bunun yerine kovalent bağ oluşumu bor bileşiklerinde daha büyük önem taşır; bu haliyle reaksiyonları ve nitelikleri bakımından, diğer ametallere özellikle silisyuma benzemektedir. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor, yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Elementel bor, metaller ve ametaller arasındaki sınırda bulunur. Yarı iletken olup, kimyasal olarak yarımetal olarak sınıflandırılır (Durak 2007), (Çizelge 2.1, Anonim 2008).

Çizelge 2.1 Bor elementinin özellikleri (Anonim 2008)

ÖZELLİK	DEĞERİ
Atom Numarası	5
Elektron Dizilimi	$1s^2 2s^2 2p^1$
Atom Kütlesi (g/mol)	10,811±0,005
Yoğunluk (g/cm ³)	2,46
Molar Hacim (cm ³)	4,39
Ergime Noktası (°C)	2190±20
Kaynama Noktası (°C)	3660
Knoop Sertliği (HK)	2100-2580
Mohs Sertliği (elmas-15)	11
Vicker Sertliği (HV)	5000
Entalpi (kJ/mol)	50,2
Kristal Yapı	Hekzagonal
Oksidasyon Sayısı	3
İyonlaşma Enerjisi (kcal /g atom)	191

Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir.

Bor kendisinin oksit olması, ergime ısısının da 2300°C olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici ve geciktirici madde olarak kullanılır veya bu özellikteki maddelerin içerisine değişik oranlarda katılır. Özellikle, çinko borat, boraks, amonyum florborat ürünleri olan yangın önleyiciler antimuan trioksit ile birlikte kullanılmakta olup dumanın emilme hızını uzattığı, kor halindeki ateşi çabuk bastırdığı için daha üstün bir mamuldür. Ancak maliyetleri, (Alümina trihidrat, magnezyum hidroksit) bileşimli olan yangın önleyicilere nazaran daha yüksektir. Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve

oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. A.B.D.'de kullanılmakla birlikte, son yıllarda çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroboratlar gelir.

2.2 Bor Mineralleri

2.2.1 Kristal su içeren bor mineralleri

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

Tinkalkonit: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Boraks (Tinkal): $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Sborgit: $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Eakwrit: $\text{Na}_4 \text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Probertit: $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Üleksit: $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Nobleit: $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Gowerit: $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Florovit: $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

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

Meyerhofferit: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

İnyoit : $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Preseit (pandermit): $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tercit: $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Ginorit: $\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Pinnoit: $\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Kaliborit: $\text{K}_2\text{Mg}_4\text{B}_{24}\text{O}_{41} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$

Kurnakavit (Inderit): $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Predorazhenskit: $\text{Mg}_6\text{B}_{22}\text{O}_{39} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Hidroborasit: $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

İnderborit: $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Larderellit: $\text{NH}_4 \text{B}_5\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ammonioborit: $(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Veatçit: $\text{Sr}_4\text{B}_{22}\text{O}_{37} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

2.2.2 Bileşik boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile)

Teepleit: $\text{Na}_2\text{Cl BO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bandilit: $\text{CuClBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Hilgardit: $\text{Ca}_2\text{Cl}[\text{B}_5\text{O}_9]\text{H}_2\text{O}$

Borazit: $\text{Mg}_3 \text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$

Fluoborit: $\text{Mg}_3\text{BO}_3\text{F}_3$

Hambergit: $\text{Be}_4\text{B}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Suseksit: $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Szaybelit: $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Roveit: $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Seamanit: $\text{Mn}_3\text{PO}_4\text{BO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Lüneburgit: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Kahnit: $\text{Ca}_2\text{BAsO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sulfoborit: $\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2(\text{OH})_9$

2.2.3 Borik Asit

Sassolit (doğal borik asit): $\text{B}(\text{OH})_3$

2.2.4 Susuz boratlar

Jenemejevit: $\text{Al}_6\text{B}_5\text{O}_{15}\text{F}_3$

Kotoit: $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$

Nordenskiöldine: CaSnB_2O_6

Rodozait: $\text{CsB}_{11}\text{Be}_5\text{Al}_4\text{O}_{28}$

Varvikit: $(\text{Mg, Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$

Ludvigit: Mg_2FeBO_5

Paygeit: Fe_2FeBO_5

Pinakiolit: Mg_2MnBO_5

Hulsit: $\text{Fe}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$

2.2.5 Borofluoritler

Avagadrit: $(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}_4$

Ferruksit: NaBF_4

2.2.6 Borosilikat mineralleri

Akzinit grubu: $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg}) 3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15} (\text{OH})$

Bakerit: $\text{Ca}_8 \text{B}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{35} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Kapelenit: $\text{BaV}_6\text{B}_6 \text{Si}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$

Karyoserit: Melanoseritin toryumca zengin türüdür.

Danburit: $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Datolit: $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Dumortiyerit: $\text{Al}_7\text{O}_3(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3$

Grandidiyerit: $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_3 \text{BSiO}_9$

Homilit: $(\text{Ca}, \text{Fe}) 3\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$

Hovlit: $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$

Hyalotekit: $(\text{Pb}, \text{Ca}, \text{Ba})_4 \text{BSi}_6\text{O}_{17} (\text{OH}, \text{F})$

Manondonit: $\text{LiAl}_4 (\text{AlBSi}_2\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$

Melanoserit: $\text{Ce}_4\text{CaBSiO}_{12} (\text{OH})$

Safirin: $\text{Mg}_3, 5\text{Al}_9\text{Si}, 5\text{O}_2$

Searlesit: $\text{NaBSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$

Serendibit: $\text{Ca}_4(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6 (\text{Al}, \text{Fe})_9 (\text{Si}, \text{Al})_6 3\text{O}_4$

2.2.7. Turmalin grubu mineraller

Tritom: $(\text{Ce}, \text{La}, \text{YTh}_5(\text{Si}, \text{B})_3 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{13}$

2.3 Ticari Bor Mineralleri

Doğada 200'ün üzerinde bor bileşiğinin varlığı bilinmekte ve gelişen teknolojiyle birlikte bu sayının her geçen gün artması beklenmektedir. Ticari öneme sahip bor mineralleri; kolemanit, tinkal, üleksit kernit, borasit, pandemit, hidroborasit ve szaybelittir. Bu minerallerin yapısında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) bulunmaktadır (Çizelge 2.2), (Anonim 2008).

Çizelge 2.2 Ticari öneme sahip bor mineralleri

Mineral Grubu	Mineral Adı	Formülü	% B_2O_3	Notlar/Bulunduğu Yer
Hidrojen boratlar	Sassolit (Doğal Borik Asit)	$B(OH)_3$	56,4	Doğal borik asit. İlk kez İtalya'da üretilmiştir.
Sodyum Boratlar	Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,5	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Bolivya, Hindistan
	Tinkalkonit(Mohavit)	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$	48,8	Orta derecede kullanım oranına sahip veya aksesuar olarak kullanılmaktadır.
	Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	50,9	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Çin
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit (Boronatrokalsit)	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43	Türkiye, Arjantin, ABD, Bolivya, Peru ve Şili, Sırbistan, Çin
	Propertit(Kramerit)	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49,6	Türkiye, A.B.D,
Kalsiyum Boratlar	Inyoit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$	37,6	Kazakistan, Arjantin
	Meyerhoffit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$	46,7	
	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,8	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Peru, Sırbistan, Meksika
	Pandemit(Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49,8	Türkiye, Peru
Kalsiyum Borosilikatlar	Havlit	$Ca_2B_5SiO_9 (OH)_5$	44,5	Meksika
	Datolit	$Ca_2B_2Si_2O_9 \cdot H_2O$	21,8	Rusya
	Danburit	$CaB_2Si_2O_8$	28,3	
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	50,5	Türkiye, Arjantin, Kazakistan
	Inderit	$2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15 H_2O$	37,3	Kazakistan
	Szaybelit(Askarit)	$Mg_3B_2O_5 \cdot H_2O$	41,4	Kazakistan, Çin
	Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$	37,3	
	Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	
	Suanit	$Mg_2B_2O_5$	46,3	
	Kotoit	$Mg_3B_2O_6$	36,5	
	Pinnoit	$MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$	42,5	
Diğer Boratlar	Kahnit	$Ca_2BaSO_6 \cdot 2H_2O$	11,7	
	Vonsenit(paygeit)	$(FeMg)_2FeBO_5$	10,3	
	Ludvigite	$(FeMg) 4FeBO_5$	17,8	
	Tünelit	$SrB_6O_{10} \cdot 4H_2O$	52,9	

2.4 Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları

Bor ürünlerinin 500'e yakın kullanım alanı olmakla birlikte başlıca kullanım alanları aşağıda verilmektedir.

Cam sanayii: İzolasyon tipi cam elyafı, tekstil cam elyafı, boro-silikat camları, optik lifler, cam seramikleri, şişe ve diğer düz camlar ve özel camların hammaddesi olarak kullanılır.

Seramik sanayii: Emaye ve sır, porselen boyaları gibi malzemelerin içerisinde katkı maddesi olarak kullanılır.

Nükleer Sanayi: Reaktör kontrol çubuklarında, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak kullanılır.

Uzay ve Havacılık Sanayi: Uzay araçları ve uçaklar, helikopterler, zeplinler, radarlar, uydu vb iletişim araçları, füzelerde (kompozit malzeme-sürtünmeye-aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemelerin içerisinde kullanılır.

Askeri & Zırhlı Araçlar: Zırh plakaları, tanklar, helikopterler, zırhlı yelekler; portatif cihazlarda yakıt olarak tercih edilir.

Elektronik-Elektrik ve Bilgisayar Sanayiinde: Bilgisayarların mikro-chiplerinde, CD-sürücülerinde, bataryalarında, LCD ekranlarda, yarı iletkenler, vakum tüpler, az kayıplı dielektrik malzemeler, elektrik kondansatörleri, gecikmeli sigortalarda izolasyon amaçlı kullanılır.

İletişim Araçlarında: Cep telefonları, modemler, televizyonlar, uydular vb. cihazlarda kullanılan malzemeler arasındadır.

İnşaat-Çimento Sektöründe: İzolasyon ve ses yalıtımı amacıyla; daha sağlam hafif ve depreme-ısıya dayanıklı binaların yapılmasında ve yalıtımda kullanılır. Binaların cam bölümlerinde, termal camlarda (borosilikat camlar), çimentoya ve çeliklere mukavemet artırıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, klinker yapımında önemli oranda

enerji tasarrufu sağlanmaktadır.

Metalurji: Paslanmaz–dayanıklı çelik (sertleştirici-korozyon önleyici), sürtünmeye-aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, metalurjik flaks, refrakterler-refrakter briket malzemeleri, lehimleme, döküm malzemelerinde katkı maddesi olarak bor alaşımları kullanılır.

Enerji Sektörü: Güneş enerjisinin depolanması, otomobillerde yakıt hücreleri ve güneş pillerinde koruyucu vb. amaçlı kullanılmaktadır.

Yüksek Enerji Yakıtı: Roket yakıtı olarak kullanılmakta olup, enerji sektöründe kullanımı için araştırmalar devam etmektedir.

Isı ve Ses Yalıtımı: İzolasyon amaçlı (binalarda, otomobillerde, makinalarda vb.) kullanılır.

Otomobil Sanayi: Hidrojenle çalışan arabaların hücre yakıtlarında, arabalardaki hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksam ile çelik aksamında, izolasyon vb amaçlı kullanılmaktadır.

Ulaşım Sektörü: Özellikle maglev trenlerin süper ileticileri ile yüksek yoğunluktaki mıknatıslarında kullanılmaktadır.

Tekstil sektörü: Deri Sanayi (deri renklendirici), tekstil boyaları, suni ipek parlatma malzemeleri, izolasyon malzemelerinde (ısıya dayanıklı kumaşlar) kullanılır.

İlaç ve Kozmetik Sanayii: Dezenfekte ediciler, antiseptikler, vitaminler de kullanılır.

Bor tabletleri: Tıpta özellikle; osteoporoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavisinde bor kullanılabilir. Bor, insan vücudu için günlük alınması gereken bir mineraldir.

Kimya Sanayii: Yapıştırıcı, donmayı önleyici-geciktirici, antifriz, fren sıvıları, nişasta (kola), soğutucu kimyasallar, yangın söndürücü granüle ve sıvı kimyasallar, yanmayı geciktiriciler, korozyon önleyiciler, mürekkep, boya, böcek öldürücü aerosoller, bitki öldürücüler, gübre, boya koruma mamulleri, pasta ve cilalar, kibrit, kireç önleyiciler,

sentetik yüksek performanslı motor yağları (motor silk), patlayıcı, yüzme havuzu temizleyici kimyasalları, ağartıcılar, kolonya, bor ve çeşitli rafine bor ürünleri kullanılır ve diğer birçok alanda kullanılmaktadır.

2.5 Sektörlere Göre Bor Kullanım Alanları

Borun cam sanayi ve diğer endüstrilerdeki kullanımına ilişkin bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

2.5.1 Cam sanayii

Bor oksit özellikle; borosilikat cam, tekstil tipi ve izolasyon tipi cam elyaflarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Düz cam ve cam kaplarda ise bor kullanım oranı düşüktür. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun akışkanlığını arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükselttiğinden ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamüllerine katılmaktadır. Borlu camların kullanıldığı bazı uygulama alanları ise şu şekilde verilebilir; sıvı kristal göstergelerinde, özel fırın kaplarında, laboratuvar malzemelerinde, arabaların far ve sinyal camlarında, cam yününde, tekstil tipi cam elyafında. Bununla birlikte, bazı bor içeren özel camların da spesifik uygulama alanları mevcuttur. Örneğin; bazı özel borlu camlar, optik (fiber optikler) ve elektrik özelliklerinden dolayı uzay sanayiinde, elektronik endüstrisinde (LCD ekranlar) ve nükleer reaktörlerde kullanılır. Ecza sanayiinde de kan plazması gibi hassas maddeler daha dengeli olan borosilikat cam kaplarda korunmaktadır.

2.5.2 Seramik sanayi

Bor oksit, boraks, kolemanit ve diğer sodyumlu borlar seramik sırların üretiminde kullanılmaktadır. Bor oksitin temel fonksiyonu, esas itibarıyla cam ve malzeme arasında ısısal açıdan uyum sağlamak ve sırrın ısısal genleşme kat sayısını düzenlemektir.

Sırlara, bor ilavesinin diğ er bir önemli faktörü, ergimenin ilk aşamalarında cam oluşumunu sağlamaktır. Boratlar, aynı zamanda sır aların refrakter endeksini artırarak görünümünü de iyileştirmektedir. Sır a bor eklenmesi mekanik gücü ve çizilme direncini artırır. Bor ayrıca, kimyasalların ve suyun etkilerine karşı direnci artırır. Diğ er taraftan borlar renklendiricilerin katılımına taban oluştururlar.

Seramik sırlarında kullanılan bor oksit oranı ağırlıkça %8-24 arasında değişir. Mutfak eşyalarının yapımında kullanılan kurşunlu sırlarda B_2O_3 miktarı %10-24 arasındayken, kurşunsuz sırlarda ise %8'dir. Emaye sırlarında ise bor oksit oranı %8-32 arasında değişir. Örneğin; aside karşı dayanıklı  elik üzerindeki emayeler %10 B_2O_3 içerirken, toz halindeki titanyum sırları %32 B_2O_3 içermektedir. Son 20 yılda, s s sırlarında büyük artış olmaktadır. Emaye'ye kıyasla bazı sır üretici ülkelerde, borat t ketimeinin daha az olması nedeniyle, bölgeler arasında büyük farklılıklar meydana gelmiştir. Brezilya ve Avrupa'nın bazı Akdeniz kıyı ülkelerinde olduğu gibi, yerli seramik sanayiinin geliştiği ülkelerde, ABD'ye göre seramik sektöründe daha fazla borat tüketilmektedir.

Emayelerin akışkanlığını ve doygunlaşma ısısını azaltan bor oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır. Bazı hallerde bor oksit veya susuz boraks da kullanılır. Sırlar genelde içerdiği ana maddeye göre sınıflara ayrılmaktadır. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar.  elik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı arttırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Seramik sırlar ve emaye fritler borlar için ana pazarlardan biridir. Tahminlere göre bu pazar dünya bor t ketimeinin %12'sini karşılamaktadır.

Ülkemizde seramik kaplama malzemelerinin başlangıcı Çanakkale Seramik Fab. A.ř. ile 1957 yılına dayanmaktadır. Başlangıçta hammadde kaynaklarının yakınlarına konuşlandırılan fabrikalar ( an, Söğüt, Bilecik, Eskişehir, Kütahya, Uçak) birçok konuda olduğu gibi frit konusunda da kendi kendilerine yeterli olacak şekilde

yatırımlarını gerçekleştirmişlerdir. Son yıllarda Kale Frit'in yeni yatırımıyla, Türkiye'nin frit ithalatında düşüş olacağı tahmin edilmektedir.

2.5.3 Temizleme ve beyazlatma sanayii

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat (mono veya tetra olarak) katılmaktadır. Sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Deterjan sektöründeki ABD bor tüketimi 2003 ve 2004 yılında, toplam bor tüketiminin %4'ü kadar olup, 2004 yılında 21.000 ton olarak tahmin edilmiştir. Batı Avrupa'da deterjan sektöründeki bor tüketimi düşerken, ABD'de aynı düzeyde devam ettiği görülmektedir.

2.5.4 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Yangın geciktiricilerde, özellikle alüminyum trihidrat (talebin %50'den fazlası bu ürünle karşılamaktadır) ve magnezyum hidroksit (kullanımı artmaktadır) kullanılmaktadır. Bunların dışında, yanmayı geciktirici maddelerin üretiminde, borların dışında, brom, klor, antimuan ve fosfor da kullanılmaktadır. Son yıllarda ise bu ürünlerin kombinasyonları kullanılmaya başlanmıştır. Çinko Borat ve Antimuan Trioksit birlikte kullanılmaya başlanmış olup, bu iki bileşim; kömürleşmenin-yanmanın-kavrulmanın halojensiz şeklinde olmasına, yanma sırasında dumanın ve zehirin az olmasına neden olmaktadır.

Boratlar, çeşitli yangın geciktirici malzemelerde kullanılmaya başlanmışlardır. Borlar, yanan malzemenin üzerine oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırır. Çinko boratlar, plastik malzemelerde; borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat gibi çözünebilir boratlar ise selülozik malzemelerde kullanılmaktadır. Bu malzemeler; tahta, kontraplak, özel tahtalar, ağaç fiber, kağıt ve pamuk gibi doğal fiberlerdir. Son yıllarda, selülozik maddelerdeki bor tüketimleri azalırken, plastiklerde yangın geciktirici olarak bor kullanımı artmaktadır.

2.5.5 Selülozik yalıtım

Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. Avustralya ve ABD'de bu daldaki tüketim oldukça hızlı bir artış göstermiştir. Bu malzemeler, ABD Yangın Yönetmeliklerine göre hazırlanmakta olup; kağıt ile boraks pentahidrat ve borik asit, 40:7:2 oranında kullanılmaktadır. Borik asit, içten yanmayı önlemek için önemli bir malzemedir. Enerji verimliliğini artırmak ve termal izolasyonu sağlamak için, selülozik yalıtım malzemeleri cam elyafı izolasyon malzemelerine alternatif olarakda kullanılmış, ancak izole cam elyafı üreticilerinin kapasitelerini artırmaları ile selülozik malzemelerin kullanımları azalmıştır. Bununla birlikte, cam elyafının yalnızca duvarın inşası sırasında kullanılabilmesine rağmen, selülozik yalıtım malzemeleri duvardaki küçük deliklerden duvar boşluklarına enjekte edilebilmesinden dolayı ABD'de hala önemli bir talebe sahiptir.

2.5.6 Plastikler

Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir. Plastiklerdeki, bor talebinin %85'inin yangın geciktiriciler için olduğu tespit edilmiştir. En fazla kullanılan yangın geciktirici malzeme alümina trihidrattır. Bor ürünleri ise, bu sektördeki talebin çok küçük bir bölümünü karşılamaktadır.

Çinko borat, yangın geciktirici malzemelerde çok yaygın kullanılan bir üründür. Özellikle, PVC'lerde kullanılmaktadır. PVC yanarken hidrojen klor açığa çıkmakta ve bu da uçucu olmayan çinko ve bor bileşikleriyle reaksiyona girmektedir. Amonyum fluoboratın ise antimon trioksit ile birlikte kullanılması tavsiye edilmektedir. Baryum boratlarda bazitici yangın geciktiricilerde kullanılmaktadır. Çinko borat ve antimon oksit bileşimi çok etkilidir. Dolayısıyla, çinko borat antimon oksitin yaklaşık yarısı oranında kullanılmaktadır. Çinko borat ve alümina hidroksit, dumanın ortaya çıkışını

azaltır. İlâveten, çinko borat, silikonlarda alümina trihidratsız olarak kullanılabilmekte ve etkili bir yangın geciktirici özelliği sağlamaktadır.

2.5.7 Tekstil

Tekstil ve kumaşlar için, boraks ve borik asit faydalı alev geciktiricilerdir. Fakat, suda çözünemedikleri için, yıkandıkları, temizlendikleri veya havayla temas ettikleri zaman uygulama sorunlu olabilmektedir. Ancak, bazı özel uygulamalarla bu sorun çözülebilmektedir. Kumaşlara ekleme oranı ise ağırlıkça %10'dur. Alev geciktirici bor bileşik kombinasyonlarına (borik asit ve boraksa ilâveten) diamonyum fosfat, sodyum tungsten gibi bileşiklerde eklenmektedir.

2.5.8 Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya zararlı bitkilerin gelişimini önlemek veya zararlı böcekleri öldürmek maksadıyla kullanılmaktadır. Diğer bir ifadeyle bor ürünlerinin tarım sektöründeki tüketim alanları gübre, bitki ve böcek öldürücü ile emprenye sanayinde ahşap koruyucu olarak olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.5.9 Gübreler

Bor, bitkilerin beslenmesi için gerekli olan başlıca elementlerden biridir. Borlar, gübrelerde bulk olarak kullanımının yanında, mikro besin olarak da kullanılmaya başlanmıştır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, meyva ağaçları, armut, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Mikrobelerin, diğer dökme gübrelerle birlikte veya sıvı gübrelerle birlikte toprağa karıştırılmakta veya yapraklara sprey olarak sıkılmaktadır.

Bor bitkilerin köklerinin ve yapraklarının gelişmesine, çiçek açmasına, polen üretimine, filizin gelişmesine, tohum ve meyve vermesine yardımcı olur. Bor bakımından zayıf

olan topraklarda yetişen ürün; en yüksek verimine, kalitesine ve dayanıklılığına erişemez.

Boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat en çok kullanılan ve tanınan borlu gübreler olup bunları sodyum pentaborat ile disodyum oktaborat tetrahidrat izlemektedir. Sodyum boratlar toprağa doğrudan verildiği gibi kolay çözünür olmaları nedeni ile püskürtülerek de bitkilere başarılı şekilde uygulanmaktadır.

Toprağa verilecek bor miktarı; bitkiye, gübrenin verilme şekline, yağış miktarına, kireçlenme durumuna ve toprağın organik madde kapsamına bağlı olarak değişir. Genellikle, bor ağırlıkça %0,02 oranında verilmekle birlikte; her gübreye eklenmektedir. Örneğin, baklagil bitkileri ile yapılan araştırmalarda hektara 1,2-3,2 kg ve başka bitkilerde ise hektara 0,6-1,2 kg bor yeterli görülmektedir. Mikrobelerin, bor kullanımı optimal olarak 0,06–0,32 g/m² arasında değişmektedir.

2.5.10 Bitki öldürücüler

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır. Bor'a, bitkilerin ihtiyacı olmasına rağmen fazlası zarar vermektedir. Bu toksitesi nedeniyle, borlar bitki öldürücü olarak da kullanılabilir. Ancak, bu kullanım bitkilerin seçiminin zor olması nedeniyle fazla uygulanamamaktadır. Bu bitki öldürücüler, boraks ve borik asitten yapılmakta olup, genellikle sodyum klorat veya diğer kimyasal bitki öldürücülerle birlikte kullanılmaktadırlar. Hidratlanmış Bakır Metaborat ($\text{CuOB}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), selülozik malzemelerde ve eşyalarda mantarların temizlenmesi için kullanılmaktadır.

2.5.11 Böcek öldürücüler

Ahşapları zararlılardan korumak için genellikle boraks, borik asit ve boraks pentahidrat

kullanılmaktadır. Ayrıca, ağaçların büyümesi sırasında kullanılan böcek öldürücüler de çok yararlı sonuçlar vermektedir. Bu bileşikler, ahşap malzemelerde renk ve koku oluşturmeyen ve toksik olmayan maddelerdir. Boratlar, hamamböcekleri ve karıncaları öldürmek içinde kullanılmaktadır. 1993, yılında EPA(Amerika Çevre Koruma Ajansı), sodyum boratın evlerdeki selülozik malzemelerde böcek öldürücü olarak kullanılması onaylamıştır. Kerestelerin, mantar ve böceklerden uzun süreli korunabilmesinde, disodyum oktaborat tetrahidrat çok başarılı olarak kullanılabilmektedir. Bu malzeme, özel bir önlem alınmadan; spreyle, boyama veya basınç yoluyla keresteye çok kolay uygulanabilmektedir.

2.5.12 Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde de kullanılmaktadırlar. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobor oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir.

2.5.13 Çelik

Çeliğe borun ilave edilmesi temelde alaşımın sertliğini artırmaktadır. Diğer ilave edilen ürünlere göre göreceli olarak daha ucuzdur. Çeliğe ilave edilen bor miktarı ise, istenen sertliğe ulaşılabilme hacmine göre değişmekte olup bor ilavesi sıklıkla %40'ı aşmamaktadır. Bor, çeliğin sertliğini iyileştirmekle birlikte, düşük-çelik alaşımlarının mukavemetini artırarak, büzülme direncini de artırmaktadır. Çelik üreticileri, genellikle bor ürünlerini ferro bor olarak kullanmaktadırlar. Temelde ticari

iki ferro-bor bileşiğı mevcut olup bunlar %10 ve %17 B₂O₃ içermektedirler.

Karbon-manganez-Bor(C-Mn-B) çelikleri, diğfer alaşım çeliklerine nazaran daha ucuz ve benzer sertliğıne sahip bir alternatif olarak kullanılabilir. Bor, paslanmaz çeliklere de ilave edilmekte olup, nükleer absorpsiyon için kullanılan çelikler %4'e kadar (genellikle %0,5-1) bor içerebilmektedirler.

Diğfer karbürlerden farklı olarak, borlar çeliğı üretim sırasında sertleştirmediğı için, onu işlemek daha kolay olmakta ve dolayısıyla fabrikasyon zaman ve maliyetini düşürmektedir. Örneğın, otomotiv sektörü için daha kolay şekil alabilmesi amacıyla da ilave edilmektedir. Diğfer bir avantaj ise, bor çelikleri ilave ısı iyileştirme operasyonları gerektirmez ve böylece daha fazla enerji tasarrufu ve fabrikasyon zamanının daha fazla azalmasını sağlamaktadır. Dünya ferro bor tüketiminin yaklaşık %10'u Neodmiyum-Demir-Bor sürekli manyetlerinde yapılır. Dünyada bu endüstri dalında yaklaşık 1.000 ton ferro bor kullanılmaktadır. Ulaşım sektöründe ise ileri teknolojiye sahip maglev trenlerinin süper iletken ve yüksek yoğunluklu mıknatıslarında kullanılmaktadır.

2.5.14 Borlama (Boriding–Boronozing)

Borlama (Boriding veya boronozing) işleminin, çelik endüstrisindeki uygulamalarıdır. Fe₂B ve FeB çeliğın yüzeyine yayılarak, karbürlenmiş veya nitrürlenmiş çelikten daha sert bir çelik elde edilebilmektedir. Borlanmış çelikler, yüksek derecede korozyona ve aşınma direncine sahiptirler. Özellikle, hidrolik aletlerin ve bazı petrol-kuyusu delme matkaplarının yüzeylerinin cilalanması gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, borlama işleminden geçirilmiş malzemeler, otomotiv endüstrisinde sürtünme katsayısını azaltmak ve hareketli aksamaları korumak için kullanılmaktadır.

Borlama işlemi, çok farklı ajanlar kullanılarak yapılabilir. Farklı borlama işlemleri mevcut olup, borlama için bor flourid veya bor klorit, ferro bor, bor karbür veya sıvıhaldeki metaborat ve borik asit gibi bor ürünleri kullanılabilir. Bor klor

gibi bor halidleri, nitrojen veya oksijen gazları ile birleştirilmekte olup, gazlı borlama ajanları kullanılmaktadır.

2.5.15 Demir dökümler

Demir döküm alaşımlarında, bor çok yararlı etkilere neden olmaktadır. %0,03 bor ilavesi aşınma direncini artırmaktadır. %1 bor ilavesi ise sinterlenmiş demirin, sinterleme sıcaklığını önemli oranda düşürmektedir. Demir döküme, %0,02 -%0,1 oranında bor ilavesi grafitleşmeyi engellemekte ve yüzey sertliğini ve soğuma derinliğini artırmaktadır. Dövme demir dökümlerine %0,001'lik bor ilavesi demir dökümlerde tavlama hızlandırmaktadır.

2.5.16 Süper alaşımlar

Bor, Ni-Fe-Co süper alaşımlarda temelli alaşımlarda çok düşük oranda kullanılmakla birlikte gerekli bir malzemedir. Bu tür alaşımlar hava-motor araçlarının türbin disk ve tekerlek gibi bileşenlerinde kullanılmaktadır. Bu alaşımlarda bor kullanım oranı %4'e kadar ulaşabilmektedir.

2.5.17 Alüminyum alaşımları

Alüminyum döküm alaşımlarına, %5 oranına kadar bor ve titanyum ilave edilerek, ince ve üniform bir tane yapısı oluşturulmaya çalışılmaktadır. İnce tane yapısı, gözenekleri azaltır, homojenliği artırır ve mekanik özellikler ile yüzeyi iyileştirir. Çok az miktardaki bor bileşikler, alüminyum alaşımlarının elektriksel iletkenliğini iyileştirirler.

2.5.18 Diğer metal alaşımları

Dişçilik uygulamalarında, %1 bor ilave edilmiş paladyum alaşımları kullanılmaktadır. Porselen dişlere ilave edilen bor, alaşımın genişleme katsayısını değiştirmektedir. Bor, diğer bazı metal alaşımlarında yaygın bir sertleşme sağlamakta ve elektriksel

kontaklarda kullanılmaktadır. Bor, bakır alaşımlarında rafinasyon etkisine sahiptir. Elektronik parçalar için, bakır alaşımlara %3 oranına kadar bor ilave edilmektedir. Bor, lehimleme alaşımı olan nikel-bakır alaşımlarının ergime noktasını azaltır. Bu tip kaynak-lehim alaşımları % 6 oranına kadar bor içerirler.

2.5.19 Amorf metal alaşımlar

Amorf metaller (camsı metal veya metalik cam olarak da anılmaktadırlar), kristal yapıya sahip değildirler. Kristalleşmeyi önleyen teknoloji ile üretilmektedirler. Amorf bor-gümüş alaşımları, tüm temel metal sistemleri ile uyumlu olup, nikel, kobalt, bakır, demir alaşımlarında, toz metal işlemlerinde, metal-grafit kompozitleri ve yapıştırılmış plakette karbidli takımlarda kullanılmaktadırlar. Amorf metallerin en önemli kullanım alanı, elektrik iletimidir.

Bor, ferro-bor olarak ilave edilmektedir. Bu malzemeler, elektrik transformerlerinde standart levhalar olarak kullanılmaya başlanabilir. Bu durumda, borların kullanımı önemli oranda artabilecektir.

2.5.20 Flakslama uygulamaları

Borik asit ve alkali metal boratlar, çok geniş bir yelpazedeki metalleri çözündürürler; bu nedenle metalurjik uygulamalarda boratların flaks olarak kullanımında büyük bir artış olmuştur. Çelik yapımında, kolemanit ve az oranda üleksit, florite alternatif bir flaks olarak ABD, Kanada, Almanya ve Japonya'da kullanılmaktadır. Kolemanit kireç stabilizasyonunu sağlamakta ve böylece erime zamanı azaltılmaktadır. Kolemanit flor ile karşılaştırıldığında, kolemanitin düşük asiditesi nedeniyle refraktörün kullanım ömrünü uzatması çok önemli bir avantajdır. Kolemanit flaks olarak, yüksek karbonlu çeliklerden sülfür ve fosforun elimine edilmesi sırasında çok yararlı bir malzemedir.

Boratlar, bakır alaşımlarının ergitilmesinde kaplama flaks olarak kullanılmakta ve boraks ise altın analizlerinde ve rafinasyonunda kullanılmaktadır. Potasyum pentaborat

paslanmaz çeliğin lehim kaynağı yapılması sırasında flaks olarak, trimetil borat ise gaz lehimleme flaks'ı olarak kullanılmaktadır. Gümüş-pirinç flaksları, borik asit, potasyum borat içeren kompleks potasyum flouorborat ve florür içermektedir.

2.5.21 Elektro kaplama

Birçok elektro kaplama uygulamasında, bor kimyasalları temizleyici ve buffer (tampon) olarak kullanılmaktadır. Borik asit ve flouorboratlar, yatakların gözeneğini ve çukurunu azaltmak için çok az miktarda kullanılmaktadırlar. Kalay-kaplama tellerinde pickling işleminde %10 flouorborik asit kullanılmaktadır. Galvanizlemede, flouorboratların kullanımı son yıllarda metan sulfonik asit (daha çok çevre dostu olduğu düşünülmektedir) ile rekabet etmektedir.

2.5.22 Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Bu nedenle, atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında bor (B10) kullanılmaktadır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır.

2.5.2.23 Bor fiberler

Bor fiber kompozitleri, bor fiberleri ile güçlendirilmiş polimer reçinelerden oluşmaktadır. Bor fiber kompozitleri, hava ve uzay araçlarının üretiminde kullanılan ilk ileri kompozit malzemedir. Bor fiberlerinin yüksek maliyetleri kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Bor fiberleri, spor aletlerinden (balıkçılık, golf, kayak, bisikletler) uzay ve hava araçlarına kadar birçok alanda kullanılmaktadırlar.

2.5.24 Uzay ve havacılık

Borlar, uzay ve havacılık sanayisinin gelişmesine katkı yapmış olan en önemli minerallerdendir. Radarlar, uçaklar, uydular, iletişim sistemleri, uçuş yakıtları, sürtünme ve ısıya dayanıklı kompozit malzemeleri başta olmak üzere hemen hemen tüm uzay ve hava araçlarında, borların birçok kullanım alanı mevcuttur. Askeri hava araçları, füzeler, helikopterler ve uçakların en önemli ham maddelerinden biridir.

Uçak ve havacılık endüstrisinde bor kullanımı giderek artan bir seyir izlemektedir. Aerodinamikteki gelişmeler, yüksek hız kanat uygulamaları, yüksek ısıya dayanımlı gövde, düşük ağırlık yüksek kapasite ve benzeri uygulamalar üzerinde yürütülen tasarım ve geliştirme çalışmaları havacılık ve uzay sanayinde kompozit malzeme kullanımını oldukça yaygınlaştırmıştır.

Borun yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olması, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması ulaşım araçlarında bir avantaj olarak kabul edilmektedir.

2.5.25 Bor katkılı hücre yakıtları (Fuel Cells)

Sodyum borhidür güvenli bir hidrojen taşıyıcısıdır. Sodyum borhidürün kimyasal bağlarında hidrojen mevcut olup ortamdaki katalizör, hidrojeni açığa çıkarmaktadır. Bu üretim de temel prensip ise su ile boraksın reaksiyonudur. Bu reaksiyondan üretilen hidrojen doğrudan içten yanmalı motorlara beslenebilir veya hücre yakıtlarında kullanılabilir.

2.5.26 Bor katkılı füze / Uçuş yakıtları

Bor kimyasalları özellikle füze yakıtı olarak kullanılmaktadır. Sodyum borhidür, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Hidrojen diboran (B_2H_6) ve hidrojen pentaboran (B_5H_9) gibi borhidürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel

yakıt olarak araştırılmışlardır. Özellikle, uçak ve uzay sanayilerine yönelik ağırlıklı olarak ABD, Avrupa, Rusya ve Japonya’da yapılmakta olan araştırma uygulamaları dikkat çekicidir.

1960’larda ABD Hava ve Deniz Kuvvetlerince ortaklaşa yürütülen Zip Yakıtları Projesi çerçevesinde geliştirilen yakıtlar, yaklaşık aynı tarihlerde üretilen XB-70 Valkyrie "Boron Bomber" bombardıman uçağı ve SR-71 Blackbird süpersonik stratejik bombardıman uçaklarında bor katkılı yakıt (pentaboran ve etil boran olarak isimlendirilen) kullanılarak uçakların hem hızları hem de uçuş mesafeleri artırılmıştır. Daha sonra geliştirilen F-117 “Stealth Fighter” Meteor (MRAAM) uçakları ve General Dynamics firması tarafından üretilen BGM -109 Tomahawk, UGM-109 Tomahawk füzelerinde de bor katkılı yakıtlar kullanılmaktadır.

Bor üzerinde yürütülen araştırmalar sadece ABD ile sınırlı değildir. Örneğin, Avrupa Uzay Ajansı da aynı zamanda bor ve borlu yakıtlar üzerine çalışma yapan bir başka kurumdur. Anılan ajans geliştirdiğı üç tip borlu yakıtı Avrupa Patent Ofisine tescil ettirerek Patentini almıştır. Bugün Ariane roketlerinde kullanılan yakıtlar da borlu yakıtlardır. Ayrıca, sodyum borhidrürün yakıt olarak kullanılması yönündeki çalışmalar, ABD Hava Kuvvetleri tarafından da desteklemektedir.

2.5.27 Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) methodu, kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zarar vermemesinden dolayı tercih nedeni olabilmektedir. Bor ürünleri son yıllarda akciğer ve prostat kanseri gibi diğer kanser türlerinin tedavisinde de kullanılmaktadır.

İnsan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye ve diğer mineraller ve vitaminlere de ilave edilmeye başlanmıştır. Ayrıca, osteopoz, kemik gelişimi, allerji gibi sağlık problemleri için bor mineralleri kullanılmaktadır.

Afrika’da yapılan araştırmalarda, bor alan kişilerde artirit oranı %3 iken, büyük şehirlere taşındıktan sonra artirit’e yakalanma oranı %20’ye çıkmıştır.

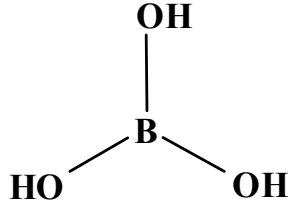
Metabolizmadaki bor, kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlar. Sağlıkıkemiklerin oluşumuna, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişimine yardım eder. Los Angeles Üniversitesi tarafında yapılan araştırmalarda; günlük 2 mg bor alan erkeklerde; 1 mg bor alan erkeklere göre prostat kanseri görölme sıklığı 1/3 oranında azalmakta olduğu tespit edilmiştir.

İlaveten, borik asit kozmetikler (pudralar vb.) ve antiseptiklerde (ağız, göz) yaygın olarak kullanılmaktadır. Organo-borlar kortizon üretiminde kullanılır. Sodyum borhidrür ise antibiyotikler, analjezik, anti-artiritik ilaçlar vb.nin sentezinde önemli bir avantaja sahiptir.

2.6 Borik Asit (H_3BO_3)

Sahip olduğu özellikler çizelge 2.3’te verilmiş olan borik asit (H_3BO_3), oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için genellikle doygun çözeltiyi 80°C’den 40°C’ye soğutmak yeterli olmaktadır. Ortoborik asit olarak bilinen H_3BO_3 , zayıf bir monobazik olarak davranır ve geometrisi düzlemsel üçgendir (Şekil 2.1) (Lee 1977). Borik asit, yüksek derişimlerde polimerik metaborat türleri oluşturur. Bor minerallerinden geniş ölçüde üretilen borik asit başlıca; cam, seramik, cam yünü sanayinde ve alev geciktirici malzeme türünde vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Yanmayı önleyici maddeler olarak borik asit ve boratlar selülozik maddelerin, ateşe karşı dayanıklılığını sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler (Gündoğmaz 2007). Borik asit, bor minerallerinin genel olarak sülfürik asit ile asitlendirilmesi ile elde edilmektedir. Ülkemiz bor minerali bakımından dünyada en zengin kaynaklara sahip olduğundan dolayı yeni kullanım

alanlarının araştırılması önemli bir husustur. Özellikle borun polimer endüstrisinde kullanımını ülkemizde çok az olup yaygın hale getirilmelidir (Altuntaş 2008).



Şekil 2.1 Düzlemsel üçgen geometrisine sahip olan H_3BO_3

Çizelge 2.3 Borik asitin karakteristik özellikleri

Yapısal Formül	H_3BO_3
Molekül Kütlesi	61,83 g/mol
Erime Noktası	169 °C
Özgül Ağırlığı	1,44 g/cm ³
Oluşum Isısı	-1089 kJ/mol
Çözünme Isısı	+22,2 kJ/mol
Kimyasal Bileşimi	%56,3 B_2O_3 , %43,7 H_2O

Çizelge 2.4 H_3BO_3 'ün çeşitli sıcaklıklardaki çözünürlüğü

Sıcaklık, T °C	g H_3BO_3 /100 g H_2O
0	2,78
20	4,80
40	8,92
60	14,95
80	23,60
100	38,10

2.7 Bor Oksit (B₂O₃)

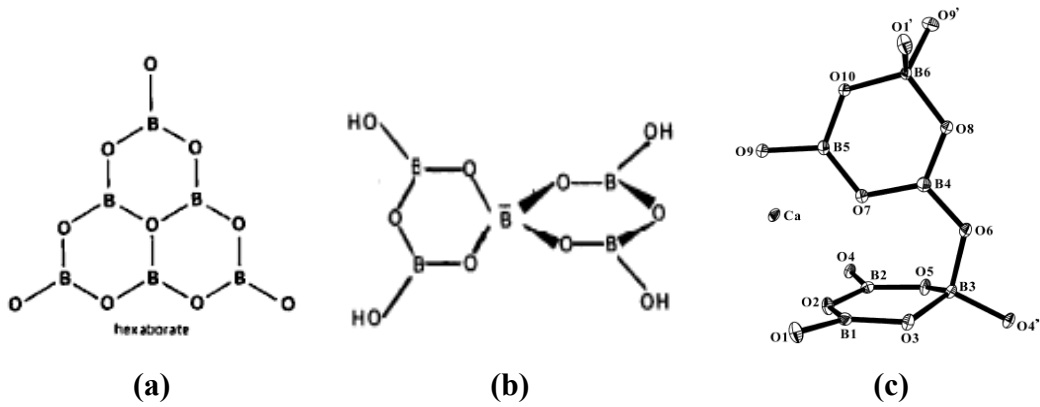
Borun temel oksidi bor oksittir (B₂O₃ e.n: 450 °C, k.n: 2250°C). Bor oksit, kristallenmesi en zor olan maddelerden biridir ve 1937'ye kadar yalnızca camsı hali bilinirdi. Genellikle borik asidin dehidrasyonu ile hazırlanır. Normal kristal yapısı (d=2.56 g/cm³) oksijen atomlarının içerisine katılmış BO₃ gruplarının üç boyutlu ağını içerir; fakat 525°C'de 35 kbar basınç altında yoğun bir formu vardır ve düzensiz iç bağlantılı tetrahedral BO₄'ten yapılıdır. Borik asit önce suyunu kaybederek metaborik aside dönüşür, sonra metaborik asit suyunu kaybederek bor oksidi oluşturur. Bu dönüşüm esnasında, B₂O₃'ün (d=1.83 g/cm³) camsı halindeki 6 üyeli (BO)₃ halkasının hakim olduğu sıralı trigonal BO₃ birimli ağ yapısı yüksek sıcaklıklara gittikçe düzensizleşerek bozulmaya başlar ve 450°C'nin üzerinde polar -B=O grupları oluşur. 1000°C üzerindeki sıcaklıklarda buhar tamamen monomerik B₂O₃ moleküllere içerir. Cam üretim projesinde, borik asit yerine, bor oksit kullanılması enerji ve hammadde avantajı sağlamaktadır. Bor oksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinin elde edilmesinde başlangıç maddesidir ve çeşitli malzemelerde alev geciktirici bor mineralleri olarak kullanılmaktadır (Othmer 1990, Gündoğmaz 2007, Morgan 2009).

2.8 Boratlar

Elementel bor atomu ile oksijen atomunun bağlanmasıyla oluşan boratlar, bünyesinde B-O veya B-OH gruplarını bulunduran yapılardır. Basit boratlarda her bir bor atomu üç oksijen atomuna bağlanır. Bu nedenle H₃BO₃ gibi bor türleri yapılarında sadece trigonal BO₃³⁻ birimlerini içerirler. BO₃³⁻ birimleri birleşerek çeşitli polimerik zincir ve halka yapısı oluşturur. Birçok kompleks borat yapılarında BO₃ birimlerinin yanı sıra BO₄ birimleri de mevcuttur (Lee, 1977) Polimerik borat birimleri, temel yapı blokları (FBB) olarak adlandırılan belirgin ve tekrarlanan polimerik alt birimleri içerir. Bu temel yapı bloğu, tekrarlanan birimdeki bor atomunun yukarıda bahsedildiği gibi 3 ya da 4 koordinasyon sayısına göre sınıflandırılır ve zincir, düzlem ya da üç boyutlu ağ yapısı oluşturmak üzere yönelirler.

Boratlar, hidratlı ve hidratsız boratlar olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Hidratlı boratlar, yapısında B-OH gruplarını ve H₂O kristal su birimlerini bulundurlar. Bu nedenle tamamen hidratlı formdaki temel borat birimleri B(OH)₃ ve [B(OH)₄]⁻ 'dir. Üç koordinasyonlu bor atomunun oksijen atomu ile bağlanması sonucu trigonal-BO₃ (Δ) grubu, dört koordinasyonlu bor atomunun oksijen atomu ile bağlanması sonucu ise tetragonal-BO₄ (T) grubu meydana gelmektedir.

Hekzaboratlar, yapılarında 3 adet BO₃ (Δ) ve 3 adet de BO₄ (T) grubu içeren borat türleridir. Sistemdeki metal katyonu ise H₂O molekülleri ve OH grupları ile koordine edilir (Weir 1966, Chen 2008). Hekzaborat anyonunu diğer borat anyonlarından ayıran en önemli özellik, diğer borat anyonlarında oksijen atomu köşelerdeki iki bor atomu tarafından paylaşılamayıp OH grubu oluşturmak üzere hidrojen atomuna atak yaparken; hekzaboratlardaki oksijen atomu üç halkanın ortak elemanıdır (Şekil 2.2) (Weir 1966 ve Pillionen 2005). Ticari olarak en büyük ilgi, mineral ve sentetik boratların hidratlı formları üzerinedir. Hidratlı borat bileşikler $\alpha M_xO \cdot b B_2O_3 \cdot c H_2O$ formülü ile ifade edilebilir (M²⁺, dikatyonlar için X=1; M⁺, monoanyonlar için X=2'dir) (Morgan 2009).



Şekil 2.2 a. Hekzaborat anyon yapısındaki BO₃ grupları ve ortaklaşa kullanılan oksijen atomunun halkadaki konumu
b. Hekzaborat anyon yapısındaki BO₄ gruplarının düzlemsel konumu
c. Metal katyonu ile koordine olan hekzaborat yapısı

2.9 Kalsiyum Boratlar

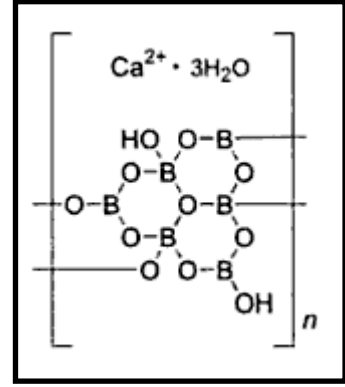
Borun oksijenle bağ kurmaya çok yatkın olmasından dolayı bu bileşiklere genel olarak borat denilmektedir. Doğada şu ana kadar 230 farklı borat tipi keşfedilmiştir. Gelişen teknolojinin getirisi olarak daha fazla çeşit boratın keşfedilmesi beklenmektedir. Doğada bulunan bu boratlar, diğer çeşitli elementlerle bileşik oluşturmuştur. Bunlardan bir kısmı cam, seramik, porselen, alkali olmayan cam endüstrisinde ve alev geciktirici malzeme geliştirilmesinde kullanılır. Bir hekzaborat türü olan kolemanit ($2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), alev geciktirici malzeme alanında kullanılan ve en çok bilinen kalsiyum borattır. Kolemanit (290°C - 300°C) hariç tüm kalsiyum boratlar düşük dehidratasyon sıcaklığına sahiptir ve bu düşük dehidratasyon sıcaklığına sahip sentetik kalsiyum boratlar yalıtım ve dolgu malzemelerinde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. $\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formül yapısına sahip bir diğer kalsiyum borat türü de Nobleit mineralidir (Erd 1961, Gündoğmaz 2007, Morgan 2009).

2.9.1 Nobleit ($\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Doğal Nobleit, Amerika Birleşik Devletleri'nin Kaliforniya eyaletinde Death Valley bölgesinde Furnace Creek borat maden yataklarında yer alan bir mineraldir ve adını 1909 yılında Dr. Levi F. Noble tarafından almıştır. Nobleit minerali suda çok az çözünen ancak asit ilavesi ile çözünür hale geçen bir mineraldir. Termal olarak incelendiğinde 465°C 'de camsılaştığı, 610°C 'de ise tamamen eridiği gözlenmiştir. Bie hekzaborat çeşidi olması ile kristal yapısı bakımından gowerit ($\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve tunellite ($\text{SrO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) benzemektedir (tunellit ile analogtur) (Erd 1961, Pillionen 2005).



(a)



(b)

Şekil 2.3 a. Doğal Nobleit mineralinin görüntüsü, b. Doğal Nobleit mineralinin yapısı

Nobleit, sıcak suda kısmen, soğuk suda ve metanolde ise çok az çözünebilen bir mineraldir. Soğuk derişik asitlerde ve güçlü alkaliler içerisinde hızla çözünür; ancak %30'luk H_2O_2 çözeltisi içinde çözünürlüğü daha yavaştır. Nobleit'in derişik sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda, jips kristalleri ve borik asit elde edilir (Erd 1961).

Nobleit, bor ve oksijen atomlarının bulunduğu 6 üyeli 3 halkanın birleşmesiyle meydana gelen borat polianyonuna $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$ sahip, kristal su içeren bir hekzaborattır. Karakteristik hekzaborat anyon yapısı, üç adet 3-koordinasyonlu-trigonal (BO_3), üç adet de 4-koordinasyonlu-tetrahedral (BO_4) anyonun birleşmesiyle oluşur ve düzlemler birbirine sadece hidrojen bağlarıyla bağlıdır. Sistemdeki Ca^{2+} katyonu ise H_2O molekülleri ve OH grupları ile koordine edilir (Weir 1966, Pillonen 2005, Chen 2008). Bir başka kalsiyum hekzaborat türevi olan gowerit ($CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) ile aynı oranda bor bulundurmasına karşın daha az kristal su molekülü içermektedir. Hekzaborat anyonunu diğer borat anyonlarından ayıran en önemli özellik, diğer borat anyonlarında oksijen atomu köşelerdeki iki bor atomu tarafından paylaşılamayıp OH grubu oluşturmak üzere hidrojen atomuna atak yaparken; hekzaboratlardaki oksijen atomu üç halkanın ortak elemanıdır (Weir 1966).

Bir kalsiyum borat türü olan Nobleit, sentetik olarak elde edilebilir ve çeşitli ticari uygulamaları için üretim prosesi geliştirilebilir (Morgan 2009). Nobleit mineraline ait karakteristik özellikler çizelge 2.5'te bileşenleri ise çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.5 Nobleit mineralinin karakteristik özellikleri (Erd 1961)

Kristal Yapısı	Monoklinik- psedöhekzagonal
Nokta Grubu	2/m
Kristal Hücre içeriği	4[CaO·3B ₂ O ₃ ·4H ₂ O]
Fiziksel özellikleri	Beyazımsı, Esnek
Optik özellikleri	Transparandır Floresans ya da termoluminesans değil
Yoğunluğu	2,09 g/cm ³
Entalpi değeri	-5819,09 kJ/mol
Camsılaşma sıcaklığı	465 °C

Çizelge 2.6 Doğal ve sentetik Nobleit'in bileşenleri

İçerik	Doğal Nobleit (%)	Sentetik Nobleit(%)
B ₂ O ₃	60,80	61,98
Fe ₂ O ₃	0,15	-
CaO	16,96	16,64
SrO	0,11	-
Na ₂ O	0,26	-
K ₂ O	0,06	-
Li ₂ O	0,02	-
H ₂ O ⁺	20,82	-
H ₂ O ⁻	1,02	-
H ₂ O		21,38
çözünmeyenler	0,08	-

2.9.2 Goverit (CaO·3B₂O₃·5H₂O)

Doğal Goverit minerali de Nobleit mineralinde olduğu gibi Amerika Birleşik Devletleri'nin Kaliforniya eyaletinde Death Valley bölgesindeki Furnace Creek borat maden yataklarında yer alan bir hidratlı kalsiyum borat çeşitidir ve ilk olarak 1955 yılında keşfedilmiştir.



Şekil 2.4 Doğal Goverit minerali

Nobleit minerali ile aynı B_2O_3/Ca mol oranına sahip olmasına karşın 1 mol daha fazla kristal suyu içermektedir. Kristal yapı itibariyle 2 adet 6 üyeli B-O halkasına tetrahedral bor atomunun (BO_4) her iki halkaya ortak katılımı ile $[B_5O_8(OH)]^{2-}$ temel birimi meydana gelir. Goverit, merkezdeki tetrahedral yapıya 2 adet trigonal B atomlarının bağlı olduğu bir halka ve de merkezdeki tetrahedral yapıya 1 adet trigonal, 1 adet de tetragonal bor atomunun bağlı olduğu bir diğer halkadan ibarettir. $[B_5O_8(OH)]^{2-}$ birimi oluşan kalın tabakalar içerisinde polimerleşir. Molekülde üç boyutlu yerleşimin bir sonucu olarak meydana gelen bu tabakalar arasında Ca^{2+} katyonlarının yerleştiği boşluklar mevcuttur. Kristal yapıdaki su moleküllerinden bir tanesi ise Ca^{2+} katyonuna koordine bir halde tutunurken diğerleri sadece hidrojen bağları ile boşluklarda tutunur (Konnert 1972). Goverite ait karakteristik özellikler Çizelge 2.7’de tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 2.7 Goverit mineralinin karakteristik özellikleri (Erd 1961)

Kristal Yapısı	Monoklinik
Nokta Grubu	$2/m$
Fiziksel özellikleri	Beyazımsı
Optik özellikleri	Transparan
Çözünürlük (suda)	Az

Çizelge 2.8 Doğal ve sentetik Goverit'in bileşenleri

İçerik	Doğal Goverit (%)	Sentetik Goverit (%)
B ₂ O ₃	58,10	58,83
CaO	15,50	15,80
SrO	0,71	-
H ₂ O	25,76	25,37

2.9.3 Hekzahidrorit (Ca[B(OH)₄]₂·2H₂O)

Doğal bir mineral olan Hekzahidrorit bir diğer adıyla Ca-monoborat dihidrat, ticari olarak da kullanılan pentahidroborite mineraline benzer özellikler taşımaktadır. Mineral yatakları ağırlıklı olarak Rusya'da yer almaktadır.



Şekil 2.5 Doğal Hekzahidrorit minerali

Oda sıcaklığında suda çözünmez, alkolde ya da seyreltik asitte çözünür. Termal analizi incelendiğinde 107°C, 123°C ve 160°C'de üç tane güçlü endotermik pik verir. 700°C'de ise güçlü bir ekzotermik pik gözlenir. Hekzahidrorite ilişkin özellikler Çizelge 2.9'da verilmiştir (Fleischer 1978).

Çizelge 2.9 Hekzahidraborit mineralinin karakteristik özellikleri

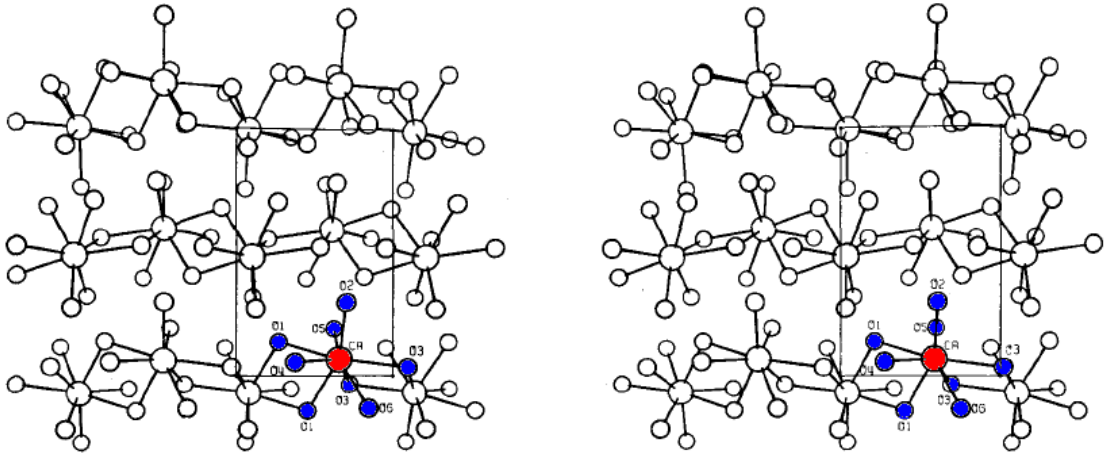
Kristal Yapısı	Monoklinik
Nokta Grubu	$2/m$
Fiziksel özellikleri	Renksiz
Optik özellikleri	Transparan
Çözünürlük (suda)	Az

Çizelge 2.10 Doğal ve sentetik Hekzahidraborit'in bileşenleri

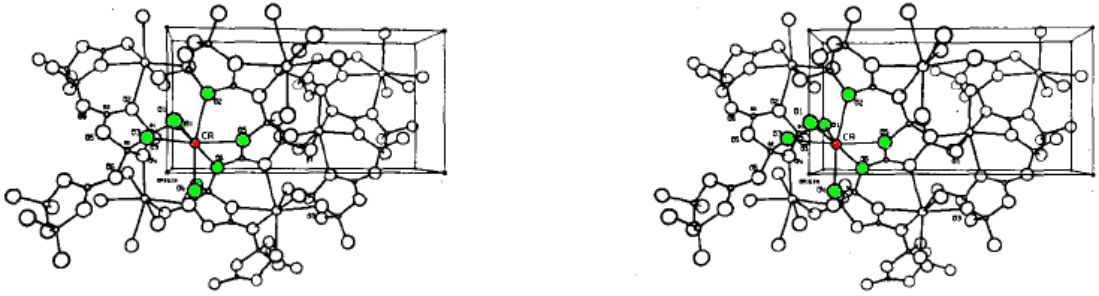
İçerik	Doğal Hekzahidraborit (%)	Sentetik Hekzahidraborit (%)
B ₂ O ₃	28,50	29,78
CaO	25,03	23,99
MgO	0,51	-
H ₂ O	45,96	46,23

2.9.4 Fabianit Ca[B₃O₅(OH)]

Doğal bir mineral olan Fabianit, bir diğer kalsiyum borat türüdür. Yapı, $[B_3O_5(OH)]_n^{-2n}$ birimlerini içeren tabakalardan oluşur. Bu tabakalar ise kolamanit benzeri çapraz bağlı zincirlerden meydana gelir. Yapısında 1 adet BO₃ ve 2 adet BO₄ gruplarını içeren dimerik yapıda halkalar bulunmaktadır ve daha çok CaB₃O₅(OH) formundaki sentetik haliyle gösterilir (Christ 1960 ve Weir 1966). Fabianit mineralinde, Ca atomu iki hidroksil iyonu ve altı oksijen atomu ile koordine halde bulunurken, sentetik formunda altı yerine beş oksijen atomu ile koordine halledir. Fabianit mineralindeki Ca-koordine polihedral zincirlerin spektroskopik çifti görüntüsü şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 8-koordinasyonlu Ca atomunu içeren Fabianit polyhedral geometrik yapısı
Fabianitin sentetik haline ait bir oksijen eksik, Ca-koordine (7 koordinasyonlu) poliheral zincirlerin spektroskopik çift görüntüsü şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7 7-koordinasyonlu Ca atomunu içeren sentetik Fabianit polyhedral geometrik yapısı

Sentetik Fabianit, $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ serisinin bir üyesidir. Kristal yapıdaki simetrisi monoklinik iken, sentetik formunun simetrisi ortorombiktir. Suda çok az çözünür (Konnert 1970). Fabianit’e ait karakteristik özellikler Çizelge 2.11’de, bileşenleri ise Çizelge 2.12’de verilmiştir.

Çizelge 2.11 Fabianit mineralinin karakteristik özellikleri

Kristal Yapısı	Monoklinik
Nokta Grubu	$2/m$
Fiziksel özellikleri	Renksiz
Optik özellikleri	Yarı transparan UV altında kahverengi-sarı renk
Çözünürlük (suda)	Az

Çizelge 2.12 Doğal ve sentetik Fabianit'in bileşenleri

İçerik	Doğal Fabianit (%)	Sentetik Fabianit (%)
B ₂ O ₃	57,90	61,61
CaO	32,1	33,08
H ₂ O	5,2	5,31
SO ₃	2,2	-
Fe ₂ O ₃	0,6	-

2.10 Çinko Boratlar

Çinko boratlar, bor içerikli $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ yspısındaki alev geciktiricilerdir. PVC, poliolefinlerde, elastomerlerde, poliamitlerde, epoksi reçinelerde kullanılmaktadır. Halojen içeren sistemlerde antimon oksitle birlikte kullanılır. Halojen içermeyen sistemlerde ise ATH (alüminyum trihidroksit) ve MH (Magnezyum hidroksit) ile birlikte kullanılır. Çinko borat; halojen kaynaklarının bozunmasını hızlandıran çinko oksit halidleri üzerinde etkilidir. Ayrıca borat bileşimi düştükçe daha düşük bir ergime camı oluşur bu da kavrulmuş parçayı daha dengeli bir hale getirir. Endotermik oluşu kavrulmuş kısım üzerinde su oluşumunda etkilidir. Ayrıca yapılan bilimsel çalışmalar alev geciktirici olarak çinko borat içeren malzemelerin yanması sonucu sulu bileşiklerin oluştuğunu ve kalıntıyı kaplayarak daha da oksitlenmesini engelleyen bir camsı fazın

kalıntıyı örttüğünü göstermiştir. Diğer taraftan aynı amaçla kullanılan antimon oksidin (daha çok buhar fazında alev durdurucu olan) malzeme yüzeyini örten camsı faz oluşumuna çok az etkisi olduğu belirlenmiştir. Klor içeren ürünlerin yanma ürünlerinden olan ve yangın sonrası bina içindeki metal alaşımın korozyona uğramasına sebep olan HCl gazı da çinko borat kullanımı ile kontrol altına alınabilmektedir. Oluşan HCl aşağıdaki reaksiyona göre nötralize edilebilmektedir.



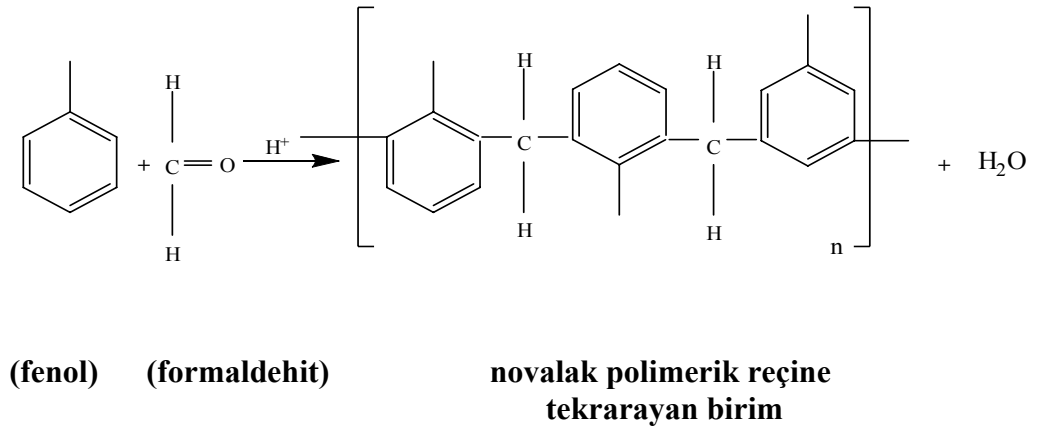
Halojen içermeyen polimerlerde alev geciktirici madde olarak kullanılan malzemelerin başında 350°C sıcaklık civarında yanma esnasında endotermik dehidratasyon göstermesi nedeniyle ATH ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gelmektedir.

Çinko boratlar, beyaz renkte, granüler görünümde, 550°C civarında ergime noktasına sahip, 8–20 µm parçacık boyutlu, 7.6 pH'lı malzemelerdir. Çinko boratların alev geciktirici olarak kullanılmalarının dışında, mantar, böcek öldürücü olarak ahşap malzemelerin korunmasında, bor silikat ham maddelerinde ve seramik sanayinde ergime noktası düşürücü (flux) olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

2.11 Fenol-formaldehit Reçineler

Endüstriyel ürünlerin rekabet edebilir ve ekonomik olmasının yanısıra, çevreye de zarar vermemesi gerekir. Benzen halkasının hidroksil grubuna orto ve para konumları serbest olmak koşulu ile fenoller aldehitlerle reaksiyona girer ve kondenzasyon ürünleri oluştururlar. Reaktifliği nedeniyle en çok kullanılan aldehit, formaldehittir. Fenol ile formaldehit arasındaki reaksiyon katalizör yokluğunda çok yavaştır. Reaksiyonun hızlandırılması için hem asitler hem de bazlar katalizör olarak kullanılabilir. Fenol-formaldehit reçine sentezinde katalizör seçimi oldukça önemlidir; çünkü reaksiyon ürününün yapısı kullanılan katalizör cinsine bağlıdır (Tihic 2004). Çinko asetat, sülfürik asit, okzalik asit, hidroklorik asit, dietil sülfat reaksiyon ortamında katalizör olarak kullanılabilen maddelerdir. Baz katalizörler ile Resole reçineleri, asit katalizörlerle de Novalak reçineleri elde edilir (Zhang 1997, Gürü 2001, Şahin 2006).

Formaldehit, fenolik reçinelerin üretilmesinde kullanılan en önemli aldehit türüdür ve %30–60 aralığında değişen konsantrasyonlarda sulu çözeltileri kullanılır. Bu çözelti aynı zamanda formik asit ve metanol de içermektedir. Metanol, fenolik reçine üretimi sırasında yüksek molekül ağırlıklı polioksimetilenlerin oluşup çökmesini engeller. Ancak yan reaksiyonların oluşmasını önlemek için metanol konsantrasyonu mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır (Pişkin 2003). Fenolik reçinelerin sentezinde çeşitli zayıf asit, baz ve baz tuzları kullanılır. Polikondenzasyonda ilk basamak karbonil bileşiğinin (formaldehitin) sırasıyla fenol molekülünün (asit katalizli durumda) veya fenolik anyonun (baz katalizli durumda) para ve/veya orto konumuna yaptığı elektrofilik atak ile başlamaktadır. Bu reaksiyon, fenol ile formaldehitin substitüsyonu ile gerçekleşir. Hidroksimetil bağlı fenoller fenole göre daha reaktif olduğundan hidroksimetilasyon kendiliğinden ilerler. Oluşan hidroksimetil bileşenleri asidik ortamda kararsızdır ve metilen köprüleri kurarak hızla fenolik polimeri oluşturur (Şekil 2.8). Burada olduğu gibi fenolik hidroksil grupları dışında fonksiyonel gruplar içermeyen fenolik reçineler novalaklar olarak isimlendirilir (Pişkin 2003).

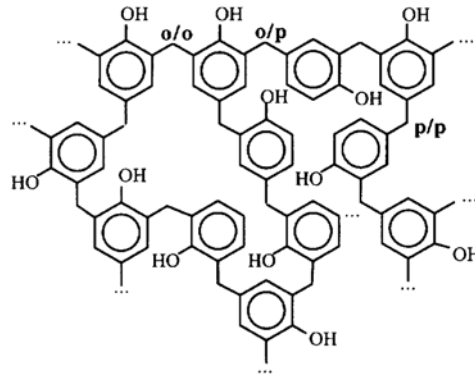


Şekil 2.8 Fenolik-novalak reçine sentezi

2. 12 Novalaklar

Fenol ve formaldehitin asitli ortamda kondenzasyonu ile elde edilen reçineye novalak reçinesi denir. Asidik koşullarda metilolfenollerin kondenzasyonu, sadece metilen köprüleri içeren yapıların oluşumuna yol açar. Endüstriyel uygulama formaldehit/fenol

mol oranı 0,8 olmak ve %1 dolayında okzalik asit, sülfürik asit vb. katalizörler kullanılarak resole reçinelerinde olduğu gibi elde edilirler. Novalak'ın dehidratasyonu ile elde edilen çözünür reçine, sertleştirici ve kalıp ayırıcı vb. bileşenlerle karıştırılıp öğütülerek kalıplama bileşimlerinin hazırlanmasında veya alkolde çözülerek verniklerin yapımında kullanılır. Fenol ile formaldehitin kondenzasyon tepkimesi ile sentezlenen polimer, fenol-formaldehit reçinesini meydana getirir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 o-o, o-p ve p-p konumlarından bağlanarak polimerleşen fenolik-Novalak yapısı (Ottenbourgs 1998)

2.13 Süngerler (poliüretanlar)

Süngerler, döşemecilik, otomotiv, tekstil, mobilya sektörlerinde, yalıtım malzemelerinde, laminant kaplamalarda birçok amaca yönelik kullanılan ürünlerdir. İzosiyonat ve poliöl türevlerinin katalizör varlığında polimerleşmesiyle elde edilirler. Süngerler bir diğer adıyla poliüretanlar, rigid ya da esnek olmak üzere iki formda bulunurlar. Bu malzemelerin kullanıldıkları sektör her ne olursa olsun alev geciktirici özelliğe sahip olması özellikle günümüzde son derece önem arz etmektedir. Döşemecilik, mobilya, zemin kaplama ve otomotiv sanayilerinde kullanılan poliüretan parça ya da kaplamaların yanmaya karşı direçli olması ticari anlamda da talep gören bir durumdur. Bu amaçla ürün içerisinde kullanılan çeşitli alev geciktiriciler mevcuttur. Özellikle laminant rigid formdaki poliüretan ya da poliizosiyonür süngerler için, klor ya da brom ihtiva eden polioller, alev geciktirici malzeme olarak kullanılmaktadırlar.

Yine rijid sünger üretiminde halojensiz poliol bileşikleri de alev geciktirici katkı malzemesi olarak kullanılsa da, dietanolamin, formaldehit ve fenolden üretilen aromatik halkalı polioller (Mannich Poliolleri), yapısındaki fenolik halkaların yanma esnasında kömürleşmeyi arttırmasına rağmen, içerdiği azot ve süngerimsi formu oluşturan polimerleşme reaksiyonuna sağladığı katalitik etki sayesinde alev geciktirici madde olarak oldukça avantajlıdır.

Ancak rigid poliüretan süngelerde alev geciktirici malzeme olarak kullanılan bor bileşikleri diğer türlere göre daha az kullanım alanı bulmaktadır. Bunun iki nedeni vardır. Bor bileşikleri fosfor, klor ve brom içeren malzemeler kadar alev geciktirici etkinliğe sahip değildir ve çoğu zaman bu etkiyi maksimum yapabilmek için belirgin miktarda halojen ilavesine ihtiyaç duyarlar. Bir diğer nedeni ise çoğunlukla sıvı halde olmayan bor bileşiklerinin, katı formda malzeme içinde kullanıldıklarında üründe çeşitli sorunlar meydana getirmesidir (Hilado 1970).

Esnek süngerlerin kullanımına dair ise en büyük pazar payı mobilya, halı ve otomotiv sanayilerine aittir. Alüminyum trihidrat (ATH) ise mobilya ve halıların arka yüzlerinde en sık kullanılan alev geciktirici katkı maddesidir. Genel olarak, alev geciktirici katkı malzemeleri süngerin tutuşma sıcaklığını arttırarak, alev yayılma hızını azaltırlar (Weil 2004).

Fosfor, halojen ya da her ikisini birlikte içeren plastikleştirici benzeri maddeler, mobilya sektöründe kullanılan esnek sünger üretiminde en çok tercih edilen alev geciktirici katkı malzemeleridir. Melamin türevi maddeler ise poliüretan esnek sünger üretimi esnasında tek başına pek tercih edilmezken, Avrupa pazarında alev geciktirici malzeme sisteminin bir parçası olarak sıklıkla kullanılmaktadırlar. Bu amaçla daha dayanıklı, rahat yatak ve mobilyaların üretiminde kullanılan esnek süngerlerin içerisine belirli diol bileşiklerinde hazırlanan dispers karışımları etkin alev geciktirici malzeme olarak ilave edilir. Özellikle belirli oranlarda hazırlanan melamin ile amin içeren poliol-izosiyonat kondenzasyon ürünleri, yüksek alev geciktiricilik özelliği sağlamaktadır.

Kalsiyum karbonat veya baryum sülfat gibi alev geciktirici özelliğe sahip olmayan dolgu maddeleri, esnek sünger içerisine fazla miktarda biriktirilmediği zaman süngerin alev geciktirici özelliğini azaltmaktadır. Ürün içerisinde çözünmeyen ya da homojen olarak dağılmayan pigmentler tutuşabilirlikte özellikle içten yanma olayı üzerinde çoğu zaman olumsuz bir etki meydana gelir. Bu nedenle pigment ilavesi ya da değişimi söz konusu olduğunda ürünlerdeki alev geciktirici etki kontrol edilmelidir. Demir, magnezyum ya da kalsiyum içeren pigmentler bu konuda şüphe uyandıran örnekler olarak anılmaktadır.

2.14 Boyalar

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

2.14.1 Boya bileşimine giren maddeler

Boya üretiminde kullanılan kimyasal maddeler başlıca dört grup altında toplanabilir:

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

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

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

Çözücü: Boyanın uçucu kısmını oluşturan kimyasal maddelerdir. Çözücüler boyanın çözünürlüğünü, viskozitesi, yoğunluğu ve kuruma hızını belirler. Bu nedenle boya üretiminde kullanılan çözücülerin seçiminde çözme gücü, buharlaşma hızı, alevlenme noktası, insan ve çevreye zararlılık derecesi dikkate alınan özelliklerdir. Boya üretiminde bağlayıcı cinsine göre tek bir çözücü kullanılabileceği gibi çözücüler karışımı da kullanılabilir. Bu çözücüler karışımına *tiner* adı verilir. En çok kullanılan çözücüler alkoller, eterler, ketonlar ve aromatik hidrokarbonlardır.

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

2.14.2 Pigmentler

Pigment karıştırıldığı kimyasal içerisinde çözünmeyen, ancak bu ortamda mekanik olarak dağıtılarak çözeltinin (boya) rengini ve ışık dağıtma (parlaklık) özelliklerini değiştiren maddelerdir. Pigmentler seramiklerde birçok dekoratif, koruyucu ve işlevsel kaplama sisteminin ayrılmaz parçalarıdır. Pigmentlerin ana işlevleri kaplama tabakasında istenen rengi, örtücülüğü ve diğer görsel özellikleri sağlamaları yanında sertlik, dayanıklılık ve koruyuculuk gibi özelliklere katkıda bulunmalarıdır. Pigmentler hammadde ve bileşimlerine bağlı olarak aşağıdaki gibi alt gruplara ayrılabilirler.

- İnorganik pigmentler
- Organik pigmentler
- Dağılmış pigmentler

Dağılmış pigmentler genellikle inorganik ve organik pigmentleri kapsarlar. Tek farkları bulundukları ortam içerisinde toz halin dışında çok iyi dağılmış olmalarıdır. Seramik pigmentin içinde bulunacağı sır, üzerinde bulunduğu seramik yapıyla birlikte pişirildiğinden, maruz kalacağı yüksek sıcaklık ve aşındırıcı etkiye dayanabilecek kristal yapıya sahip olması seramik pigmentin kullanılmasının ana nedenidir.

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

2.15 Yanmayı Önleyici/Geciktirici Malzemeler

Yangınlarda can ve mal kaybını azaltmak için plastik, ağaç ürünleri, tekstil, kağıt vb malzemelerin içine yanmayı önleyici/geciktirici ve dumanı bastırıcı mineral katkı maddelerinin ilavesi günümüzde sürekli artmaktadır. Alev maruz kalınması durumu için duman ve ısı detektörleri, pulvarize su püskürtme sistemleri ve daha başka erken uyarı sistemleri geliştirilmektedir. Fakat tüm sistemler, bu ortamlarda bulunan malzemelerin güç tutuşurluk kazandırılmış malzemeler olması ile daha verimli hale gelebileceklerdir. Yanma; ısı, oksijen ve yakıt üçlüsü bir araya geldiğinde gerçekleşen kimyasal bir olaydır. Bu üç bileşenden ısı, alevlenmeyi başlatan etkindir ve ışık, ateş gibi çevresel kaynaklardan sağlanır. Yanma için gerekli oksijen atmosferde bulunmaktadır. Üçüncü bileşen olan yakıt ise malzemenin yapımında kullanılan maddenin kendisidir. Alev geciktirici ve duman bastırıcı malzemeler, katkı maddeleri ve reaktifler olarak iki ana gruba ayrılır. Katkı maddeleri genellikle dolgu maddeleri olarak kullanılıp, reaktif bileşenlerin aksine diğer bileşenlerle reaksiyona girmez. Plastiklerin bileşiminde polimer dışındaki alev geciktirici katkı mineral miktarı sürekli artmaktadır. Bu yardımcı malzemeler plastik yapma (karıştırma, çekme veya döküm esnasında viskozite değiştirici, plastikleştiriciler, döküm kalıbından gevşeticiler vs) ve aynı zamanda nihai ürüne mukavemet, rijidlik, esneklik ve kullanım şartlarına direnç de sağlar. Başlıca alev geciktirici katkı maddeleri şöyle sınıflandırılabilir:

- halojenli bileşikler,
- inorganik hidroksitli bileşikler,

- fosfor içerikli bileşikler,
- azot içerikli bileşikler,
- silicon içerikli bileşikler,
- bor içerikli bileşiklerdir (Lu 2002 ve Eroğlu 2008).

Alev geciktirme ve duman bastırmada inorganik mineraller/bileşikler önemli rol oynamaktadır (Mureinik 1998). Bu sistemler aleve karşı davranışı kimyasal ya da fiziksel olmak üzere iki türlü sergilerler. Kimyasal olarak en iyi işleyen alev geciktiriciler, gaz fazındaki brom ve klor içeren organik sistemler ya da fosfor ve azot içeren sistemlerdir. Fiziksel etkileşimle çalışan alev geciktiriciler metal oksitler ya da metal tuzlarıdır ki etkileri daha zayıftır (Dufton 2003).

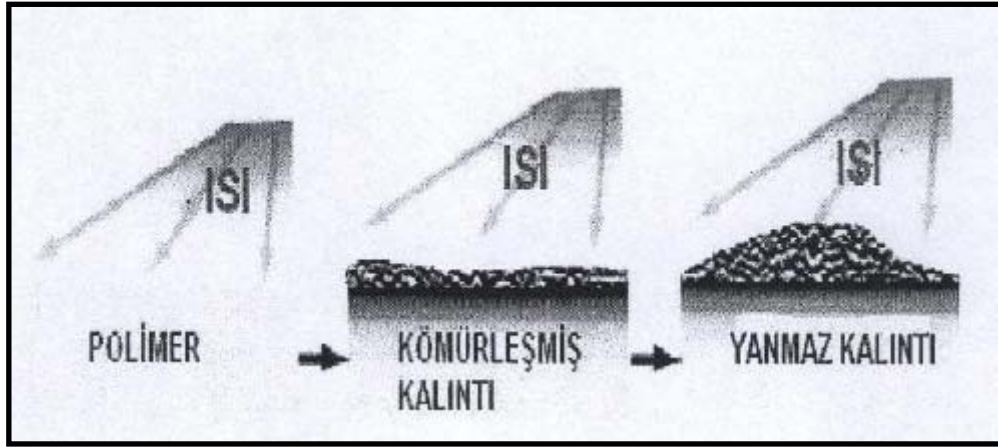
Bor içeren yanma önleyiciler; boratlar ve borik asit, özellikle ve halojen-polimer sistemleriyle, sinerjik etkisi olan yerleşmiş yanma önleyicilerdir. Bor bileşikleri yoğunlaşma evresinde harekete geçip ayrışma sürecini CO ya da CO₂ yerine karbon oluşumu lehinde yönlendirirler. Aynı zamanda, yanma önleyiciliğin, karbon oksidasyonunu önlemek için oksijen ulaşımına bir bariyer görevi yapan koruyucu camsı bir tabaka oluşumuyla ilgili olduğu varsayılmaktadır. Bu koruyucu tabaka oksijenin yüzeyle temasını engelleyerek karbonun oksitlenmesini önler. Bor içeren yanma önleyiciler, antimon oksit gibi geleneksel yanma önleyicilere göre daha ucuz ve toksit özelliği daha az olan alternatif maddelerdir (Lewin 1997, Lu 2002).

Genelde alev geciktiricilerin, öncelikle alev geciktirme etkisine sahip olması ve daha sonra içine katıldığı ana malzemenin işlenme özelliklerine zarar vermemesi beklenir. Belli oranlarda ilave edilen alev geciktirici katkı maddeleri, hem kolay yanıcı ana malzemeyi seyreltmekte hem de ana maddenin oksijen indeksini azaltmaktadır. Oksijen indeksi ana maddenin yanmasına devam edebilmesi için gerekli olan minimum oksijen miktarıdır. Etkin bir alev geciktiriciden şu özellikler istenir:

- Düşük tutuşma hızı,
- Düşük hızda ve miktarda duman meydana gelmesi,
- Yanabilen gazları düşük seviyede tutuşabilmeleri ve zehirli olmaması,

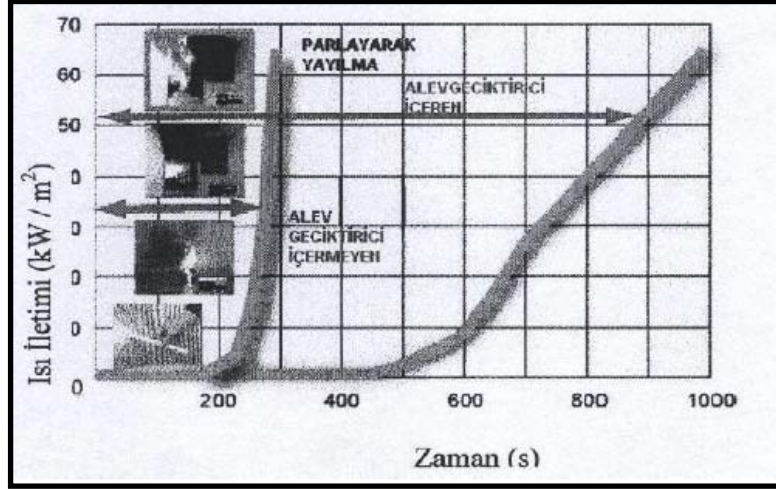
- Kullanım sırasında yanıcılığın şiddetinin azaltılabilmesi,
- Belirli kullanım alanı için özelliklerinin ve görünüşlerinin kabul edilebilir olabilmesi,
- Ürünün fiyatına etkisinin az olması gereklidir.

Bu katkı malzemeleri, özellikle polimerlerde ateşe maruz kaldıkça yüzey ile alev arasında zamanla bir bariyer tabaka oluştururlar. Bu kalın, kömürleşmiş tabaka da ürün içerisine oksijen girişini engellediği için yanmayı geciktirir. Sözü edilen bu oluşum şekil 2.10 'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Polimer yüzeyinde oluşan kömürleşmiş tabaka

Bir alev geciktirici, alev ve malzeme arasında bariyer olarak davranan katı bir birikim oluşumunu sağlaması nedeniyle kullanım kolaylığı oluşturmaktadır. Alev ve duman yerine katı artığın oluşması hem yangına müdahaleyi kolaylaştırmakta hem de yangının büyümesini engellemektedir. Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin yangın anındaki davranışı şekil 2.11 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Alev geciktirici içeren ve içermeyen malzemelerin aleve maruz bırakıldıkları zamanki davranışları

Alev geciktirici ve türevleri çalışma mekanizması, gaz fazında gerçekleşen yanma prosesinin radikal mekanizmasını durdurmalarına dayanır. Böylece alevde gerçekleşen ekzotermik olaylar durdurulur bu da sistemin soğumasını ve yanıcı gazların azalmasını sağlar. Son derece aktif olan HO ve H gaz fazında diğer radikallerle reaksiyona girebilirler. Yanmanın hızını düşüren daha az aktif radikaller oluşturulur.

Malzemelerin aleve maruz bırakıldıklarında dayanıklılığını belirlemek için çeşitli testler mevcuttur. Yapılan bu testler gerek malzemenin türü, şekli ve boyutu, gerekse testin yapıldığı cihaz bakımından birbirinden ayrılmaktadır. Örneğin malzeme (substrat) olarak ahşap, kağıt kaplamaları, tekstil ürünleri ve polimerlere uygun olan farklı türlerde test yöntemleri mevcuttur. Bunlar:

1. Tutuşabilirlik testi
2. Alev Yayılım testi (yüzeyin alev alabilirliği)
3. Limit Oksijen İndeksi (LOI)
4. Isı Serbestleşme testi
5. Duman yoğunluğu testi

Çizelge 2.13 Alev testlerinde incelenen parametreler ve uygulama standartları (Schmidt 1999)

Ateş Tehlike Kriteri	ABD	Avrupa
Tutuşma	Oksijen İndeksi (ASTM D2863)	EC 332-3 Ek-A
Yayılım	Dikey tepsi UL 1581	IEC 332-3
Duman	NBS Oda (ASTM E-662) „	3 metre küp IEC 220(CO) (78)
Zehirlilik	New York State (Pittsburgh University)	ISO Rehberi (TR 9122)
Aşındırıcılık	ASTM batar ayna testi	IEC 754-1

Bu testler arasında LOI, bir O₂/N₂ gaz karışımında, tutuşma sonrasında yanmanın devamını sağlayan minimum O₂ konsantrasyonunun ölçüldüğü, en sık kullanılan yanabilirlik testidir. Alev geciktiricilik kızdırma kaybı, LOI ile kontrol edilir. LOI testleri numunenin yanması için gerekli oksijeni belirler.

2.16 Limit (Sınırlayıcı) Oksijen İndeksi (LOI) Tayini

Limit oksijen indeksi, belirli deney şartlarında, dik konumdaki deney numunelerinin yanmalarının devamı için, azot ve oksijen gaz karışımlarında, bulunması gerekli en düşük oksijen konsantrasyonu olarak açıklanmaktadır. Sonuçlar, hacimce % oksijen cinsinden verilmektedir. LOI yöntemi, ASTM D2863 ya da ISO 4589-2 standartlarına (İŞBİR SÜNGER A.Ş.) uygun olarak gerçekleştirilen deneysel işlemleri kapsamaktadır. Çeşitli malzeme türleri için önceden belirlenmiş boyutlara sahip deney numunesi, içerisinden yukarı doğru bir oksijen ve azot karışımı geçen şeffaf bir baca içine düşey olarak yerleştirilmektedir.

Deney numunesinin üst ucu tutuşturulduktan sonra deney numunesinin yanma davranışı incelenerek yanmanın devam süresi veya yanan deney numunesi uzunluğu, bu tür bir yanma için önceden belirlenmiş sınır değerlerle karşılaştırılmaktadır. Farklı oksijen

konsantrasyonlarında, bir seri deney numunesi kullanılarak yapılan deneylerle, yanmanın devam etmesi için gerekli en düşük oksijen konsantrasyonu değeri istatistiki bir yöntem olan Dixon'ın alt–üst yöntemi kullanılarak hesaplaması yapılmaktadır.

LOI sonuçları, bazı kontrollü laboratuvar şartları altında plastik malzemelerin yanma özelliklerinin hassas bir ölçümünü sağlamaktadır ve bu bakımdan kalite kontrol amacı için faydalı olabilmektedir. Elde edilen sonuçlar, deney numunelerinin şekline, yönlenmesine, yalıtımına ve tutuşturma şartlarına bağlıdır. Farklı kalınlıklarda deney numuneleri veya farklı tutuşturma işlemleri kullanılarak elde edilen sonuçlar, başka yangın şartları altındaki tutuşabilirlik özellikleriyle ilişkilendirilemeyebilmektedir. Ayrıca, standartta verilen yöntemlere göre elde edilen sonuçlar, bir malzeme tipinin veya şeklinin, gerçek yangın şartları altında arz edeceği yangın tehlikelerini tarif etmek veya değerlendirmek için kullanılmamalıdır. Ancak, belli bir malzeme için özel bir uygulama alanı ile ilgili yangın tehlikesi değerlendirilirken, bu standarda göre elde edilen sonuçlar, yangınla ilgili bütün faktörleri hesaba katan genel bir yaklaşımda, anlamlı bir katkı sağlayabilmektedir.

Bu amaçla geniş kullanım alanı bulan ahşap boya malzemeleri ve kaplama vb. birçok alanda rol oynayan polimerik malzemelerin aleve karşı dayanıksızlıkları, düşük termal ve mekanik özellikleri yanmayı geciktirici çeşitli katkı maddelerinin ilavesiyle iyileştirilir. Bu katkı malzemeleri boyanın hazırlanmasında ya da polimerlerde polimerizasyon esnasında pigment olarak ortama ilavesiyle kullanılır.

Örneğin silikon esaslı bağlayıcı ile hazırlanan yüksek sıcaklık boya numunelerinde aleve karşı duyarlılık testleri uygulanmış, bu amaçla LOI test cihazında ölçümler yapılmıştır. Silikon esaslı bağlayıcı kullanılarak geliştirilen yüksek sıcaklık boyasında hem bağlayıcı hem de pigment yüksek sıcaklığa dayanıklı olmaları nedeni ile kompozit malzeme üretiminde uyumluluk içerisindedirler ve yanmaz boya olarak kullanılabilirler (Ayar 2007).

LOI değeri 25'ten büyük olan materyal havada genelde kendiliğinden sönmekte; 25'ten küçük olan ise çok kolay yanmaktadır (Kaya 1999).

Çizelge 2.14 LOI'ye göre alev geciktirici sınıflandırması (Schmidt 1999)

< %24	Yanabilir, alev alabilir
%24-28	Sınırlı alev geciktirici
% 29-34	Alev geciktirici
> %34	Ekstra alev geciktirici

2.17 ASTM D 2863 Standart Testi

Aleve karşı cevabın incelendiği bu standartta, ortama verilen oksijen-azot gaz karışımında alev karşısında tutuşma olayını meydana getiren minimum oksijen konsantrasyonu ölçülür ve bu değer yüzde hacim cinsinden ifade edilir. Test üç aşamadan oluşur:

1. Yüzeyin en uç noktasının alev ile tutuşturulması
2. Tutuşmanın yüzeyde yayılması
3. Minimum oksijen indeks değerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi

Test, kalıp, tabaka formundaki ya da selülozik yapıdaki materyaller ve polimerler ile dikey konumda kendiliğinden destekli durabilen esnek, ince film biçimindeki kalıp veya tabakaların incelenmesinde uygun bir standarttır.

Bu test motodu, kontrollü koşullar altında materyal, ürün veya parçaların ısı ya da aleve karşı cevaplarını ölçme ve tanımlamada kullanılır ancak direk ateşe maruz kaldıkları andaki durumunu kesin olarak belirleyemez.

Standarta göre oksijen-azot gaz karışımı içindeki yüzde hacim cinsinden belirlenen oksijen indeksi (LO) tayini, 23 ± 2 °C'de başlatılır.

Tutuşma, alev kaynağının dikey konumda numunenin en üst kısmına aşağı doğru teması ile gerçekleştirilir. Fazla güçlü olmayan sabit miktardaki alev, malzemenin uç kısmında (gerekirse üst yüzeyi kaplayacak biçimde) sürekli hareket ettirilmek suretiyle, 30 saniye kadar uygulanır ve her 5 saniyede bir uzaklaştırılarak numunenin kendiliğinden yanmaya devam edip etmeyeceği gözlenir. Alevin, dikey konumdaki malzemenin yüzey ya da köşelerine sürekli temas halinde bırakılmaması önemli bir parametredir.

ASTM D standardına göre gerçekleştirilen alev testinde, teste başlamadan önce malzemenin açık havada yakılarak davranışı incelenir. Eğer ürün hemen yanıyorsa ölçümdeki başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık %18; eğer içten hafif hafif yanmaya devam ediyorsa başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık %21 ve havada yanması devam etmiyorsa başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık %25 alınır.

Diğer ASTM standartları:

D 618 : Plastik malzemelerin test için koşullara hazırlanmasını amaçlayan işlemleri kapsar.

D 1071: Gaz halindeki yakıt örneklerinin hacimsel ölçümlerini içerir.

D 1622: Rigid selülozik plastik malzemelerin varlığında kullanılır.

D 4802: Poli (metil metakrilat) Akrilik plastik tabakaların tayininde kullanılır.

E 176 : Alev testi standartlarının terminolojisini içerir.

Oksijen indeksinin hesaplanması : Yüzde hacim cinsinden hesaplanan oksijen indeksi (OI) aşağıdaki eşitliğe göre bulunur :

$$OI = C_F + kd \quad (2.1)$$

C_F = Yüzde hacimdeki son oksijen konsantrasyonu

d = Yüzde hacim cinsinden kullanılan oksijen konsantrasyonları arasındaki en az bir ondalık haneye karşılık gelen aralık

k = Ölçüm faktörü

Çalışmada yer alan bor ve türevlerine ilişkin literatür çalışmaları şöyle özetlenebilir :

Erd vd. 1961 tarihli yayınlarında, ilk defa 1909 yılında jeolog Dr. Levi F. Noble tarafından keşfedilerek adını alan Nobleit ($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) mineralinin dünyada bulunduğu yataklar, sentetik üretimi, karakteristik özellikleri ve kristal yapısı hakkında geniş bir çalışma sunmuşlardır. Bu yayın doğrultusunda, Nobleit'in dünyada sadece Kaliforniya'nın Death Valley bölgesinde bulunan, Tunellit minerali ile analog ($\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bir mineral olduğu vurgulanmıştır. Doğal ve sentetik Nobleit ürünü X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Daha sonra titrimetrik, termal, optik, fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

Literatürde Nobleit minerali ile ilgili parça parça bilgilere ulaşılsa da, Erd'in bu çalışmasından daha kapsamlı bir başka çalışmaya rastlanmamıştır.

Bengelsdorf ve Woods (1966) çalışmalarında organoboron bileşiklerini süngerlerde alev geciktirici malzeme olarak kullanmış; borik asit ve gliserolden oluşan gliseril borat bileşiminin, ASTM D 635-531 standardına göre gerçekleştirilen alev dayanım testlerinde yanma esnasında süngere kendiliğinden sönmülenebilme özelliği kazandırdığını bulmuşlardır.

Von Bonin (1991) US 5034056 kodlu patent çalışmasında, aleve karşı dirençli malzeme üretiminde kullanılan $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e, doğal ya da sentetik kalsiyum borat mineral veya ürünlerinin ilave edilmesinin alev geciktirici etkiyi arttırdığını ifade etmiştir. Bu duruma göre kullanılabilen uygun kalsiyum borat türleri, Kolemanit, Nobleit, Fabianit, Goverit, Pandermit, Meyerhoferit, İnyoit vb'dir. Çalışmaya göre kalsiyum borat türünün yanı sıra karışımda %35-%60 aralığında $\text{Al}(\text{OH})_3$ varlığının alev geciktirici olarak ideal sonuç vereceği belirtilmiştir.

Jun vd.'nin (1997) çalışmalarında CaO , H_3BO_3 ve H_2O 'dan yola çıkarak, Nobleit ve Goverit'in de içlerinde bulunduğu beş farklı kalsiyum boratın sentezini gerçekleştirmişlerdir. Termokimyasal çalışmalarından yola çıkarak, reaksiyona giren

reaktiflerin stokiyometrilere hakkında bir genellemeye varmışlardır. Ardından kalorimetrik deneylerin gerçekleştirilmesiyle Sentetik Nobleit ve Goverit örneklerinin molar standart oluşum entalpilerini sırasıyla -5819.09 ± 4.92 kJ/mol ve 6096.38 ± 4.92 kJ/mol olarak tayin etmişlerdir.

Costa vd. (1997) yaptıkları çalışmada fenol kaynağı olarak kullanılan üç farklı molekülden yola çıkarak elde edilen, fenol formaldehit (PH-F), m-kresol formaldehit (MC-F) ve p-kresol formaldehit (PC-F) tipi ticari novalak reçine ürünleri ile bu ürünlerin laboratuvar ortamında üretilmesiyle elde edilen sentetik formlarının termal (TGA-DTA) ve spektroskopik (FT-IR) karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Termogravimetrik analizler sonucunda, farklı fenol türlerinden yola çıkılarak sentezlenen Novolak tipi reçinler arasında, çapraz bağlı olsun ya da olmasın, fenol formaldehit (PH-F) türü reçinenin en kararlı yapıya sahip olduğu, p-kresol formaldehit (PC-F) türü reçinenin ise en düşük termal kararlılıktaki Novolak reçine örneği olduğu tayin edilmiştir.

Yine Jun vd. (1998), yapısında kristal su bulunduran çeşitli lityum boratları termokimyasal olarak incelemiş ve standart molar oluşum entalpilerini tayin etmişlerdir. Kalorimetrik deneyler sonucunda reaktiflerin molar entalpi değerlerine göre reaksiyon oluşum entalpisini tayin ederek türettikleri eşitlikle, monoborattan hekzaborata anyonuna kadar Nobleit ve Goverit dahil olmak üzere yine birçok hidratlı borat yapısının oluşum entalpilerini hesaplayabildiklerini görmüşlerdir.

Gao vd. (1999), resol türü fenol formaldehit reçine sentezini borik asit varlığında gerçekleştirmiş ve bor kaynağının reçineye alev geciktirici etkisini limit oksijen indeksi tayini ile incelemişlerdir. Termal (TGA) ve spektroskopik (FT-IR) karakterizasyonların yanı sıra borik asit içeren fenol formaldehit reçinenin mekanik ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Bunun sonucunda bor katkılı reçinenin daha üstün mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Zhihong ve Mancheng (2003), yürüttükleri çalışmada bir hekzaborat olan $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ molekülünü sentezlemiş ardından termokimyasal olarak incelemişlerdir. Sentez, Mg tuzu, H_3BO_3 ve H_2O reaktiflerinin reaktörde üç gün süren reaksiyonu sonucunda gerçekleştirmiştir. Zhihong ve Mancheng kalorimetrik çalışmaların yanı sıra örneğe dair alınan FT-IR ve Raman spektrumlarına göre, $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ yapısının kendi benzeri olan farklı kristal su içeren örneklerden $[\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \text{ (n=7.5, 7, 6.5)}]$ daha çok Nobleit ($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) yapısına benzediğini ifade etmişlerdir.

Martin vd.'nin (2006) yapmış oldukları bir çalışmada, bor türevi içeren novalak türü fenol formaldehit reçinenin alev geciktirici etkinliği incelenmiştir. Ürün, Novalak ve bis(benzo-1,3,2-dioksaboranil) oksit ve bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaboranil) oksitten elde edilmiştir. Karakterizasyon, H-NMR, C-NMR, TGA ve LOI ile gerçekleştirilmiştir. Boş Novalak'a göre bor bileşiği ile modifiye edilmiş reçinenin limit oksijen indeksi (LOI) değerinin %24,6'dan %38,2'e yükseldiği, dolayısıyla alev geciktirici etkinliğin arttığı, reçinenin daha dayanıklı hale geldiği tespit edilmiştir.

Huang vd. (2009), kalsiyum hekzaborat (Nobleit) ve metalik Mg'den yola çıkarak yüksek erime noktası, yüksek kimyasal kararlılık, direnç ve elektronik işlevsellik gibi birçok üstün özelliğe sahip olan toz CaB_6 sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada Nobleit türü kalsiyum borat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3BO_3 ve H_2O 'nun 120°C 'de 3 saatlik reaksiyonu sonucunda üretilmiştir. DSC termal analizi ile Nobleit yapısındaki 4 mol su, titrimetrik analizler ile de $\%\text{B}_2\text{O}_3$ ve $\%\text{CaO}$ miktarları tayin edilmiştir. CaB_6 üretiminde bor ve kalsiyum kaynağı olarak bir hekzaborat türü olan Nobleit'in seçilme nedeni, B_4C ya da B_2O_3 'e göre daha düşük maliyet, daha az enerji tüketimi ve daha saf ürün elde edebilme imkanı sunmasıdır.

Zhang vd. (2010) yaptıkları bir çalışmada, polimerik fiber üretiminde kullanılan hızlı soğutma tekniğinden yararlanılarak, eriyik haldeki Novalak tipi polimerik reçine ile borik asit, asit katalizöründe formaldehit ile kürleme reaksiyonuna tabi tutulmuş;

böylece bor içeren fenolik fiber yapıları sentezlenmiştir. Yapıda oluşan B-O bağları, metilen köprülerinin karbonile dönüşümüne imkan vererek, ürüne kararlılık sağlamıştır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda reaktiflere ekstra bir saflaştırma işlemi uygulamaksızın, kalsiyum borat elde etmek üzere CaO (CaCO_3 'ın bozunmasından elde edilmiştir), Ca(OH)_2 (Merck), H_3BO_3 (Merck) ve $\sim 18.3 \text{ M}\Omega\text{cm}$ direnç sahip (Human Power 1⁺) ultra saf su kullanılmıştır. Sentez ürünlerinin titrimetrik olarak karakterizasyonunda %99'luk etilendiamintetraasetik asit dihidratlı disodyum tuzu-EDTA (Sigma), D-Mannitol (Merck), NaOH (Merck), HCl (Reidel-de Haën) ile birlikte Eriochrome black-T (Merck), metil kırmızısı (BDH) ve fenolftalein (Reidel-de Haën) indikatörleri kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin saflaştırılmasında ise aseton (Reidel-de Haën) ve etil alkol (Reidel-de Haën) görev almıştır. Novalak türü fenolik reçine sentezi için %37'lik formaldehit (Merck), fenol (Sigma-Aldrich) ve H_2SO_4 (Fluka) kullanımı uygun görülmüştür.

3.2 Kalsiyum Boratların Sentezi

Ca(OH)_2 ya da CaCO_3 , H_3BO_3 ve H_2O 'nun farklı oranlarda karıştırılmaları ile 70°C ve 100°C arası değişen sıcaklık değerlerinde, 3 saatlik reaksiyon sonucunda EX-1, EX-3, AX-05, AZ-05 ve AZ-07 kodlu kalsiyum borat örnekleri sentezlenmiştir. Farklı sıcaklık, süre ve mol oranlarına göre belirlenen sentez şartları çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Ürünler reaksiyon bitiminde süzülerek ve saf su ile yıkanmıştır. AX-05, AZ-05 ve AZ-07 kodlu numuneler yıkanma işleminin ardından 4 gün süreyle açık havada kurutulmuş; EX-1 ve EX-3 kodlu örnekler ise 2 saat açık havada kurutulduktan sonra 4 gün süreyle 60°C'de etüvde kurumaya bırakılmıştır.

Çizelge 3.1 USA Patent 5785939'dan yola çıkılarak elde edilen modifiye metot kalsiyum borat ürünlerinin sentez şartları

NUMUNE KODU	SICAKLIK (°C)	Ca(OH) ₂ :H ₃ BO ₃ (mol)	H ₃ BO ₃ :H ₂ O (mol)	Reaksiyon Süresi (saat)
EX – 1	100	0,13:1	0,33:1	3
EX – 3	100	0,13:1 ^a	0,33:1	3
AX – 05	90	0,52:1	0,09:1	3
AZ – 05	90	0,52:1	0,30:1	3
AZ – 07	90	0,18:1	0,30:1	3

^aCaO kaynağı, CaCO₃'tür.

İkinci sentez metoduna göre elde edilen N-1, N-1-4, N-1-20, N-1-CO₃ ve N-1-80 kodlu numunelerin sıcaklık, süre, karıştırma hızı ve CaO kaynağındaki değişimlere göre belirlenerek alınan oranları Çizelge 3.2'de verilmiştir. CaO kaynağı CaCO₃'ün gravimetri fırınında 950°C'de 3 saat süren bozunma reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Zhihiong 2005). Sentez ürünleri reaksiyon bitiminde sırasıyla saf su, aseton ve metil alkol ile yıkanıp vakum pompası yardımıyla süzülmüştür. Ardından ürün 1 saat kadar açık havada bekletildikten sonra yaklaşık 70°C'de 5 gün süreyle etüvde kurutulmuştur. N-1 kodlu ilk sentez ürünün de Nobleit türü kalsiyum borat eldesinin ardından metot üzerinde çeşitli parametreler değiştirilerek modifiye ürünler elde edilmiştir. Değişen parametrelere göre oluşturulan sentez şartları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Alev geciktirici özellikleri incelenen kalsiyum borat numunelerinin elde edildiği sentez şartları

Numune Kodu	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (Saat)	Karıştırma Hızı (rpm)	CaO (mol)	H ₃ BO ₃ (mol)	H ₂ O (mol)
N – 1	48	30	500	0,03	0,16	1,39
N -1- 4	48	30	1000	0,03	0,16	1,39
N -1- 20	48	20	500	0,03	0,16	1,39
N -1-CO ₃	48	30	500	*CaCO ₃ 0,016	0,16	1,39
N -1- 80	80	30	500	0,03	0,16	1,39

*CaO kaynağı, CaCO₃'tür.

3.3 Kalsiyum Boratların XRD Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

Sentezlenen kalsiyum borat numunelerinin XRD analizleri, ETİ Maden İşletmeleri laboratuvarında Rigaku D-Max–2200 ULTIMAN+/PC marka XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonucunda N-1, N-1-4, N-1-20, N-1-CO₃ ve N-1-80 kodlu sentetik numuneler kalsiyum borat olarak karakterize edilmiştir (Erd 1961).

3.4 Kalsiyum Boratların İnfrared (IR) Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

Sentezlenen kalsiyum borat bileşiklerinin karakterizasyonunda infrared spektroskopisi (FT-IR) de kullanılmıştır. Bu analizlerde Harrick marka ATR (attenuated total reflectance/azaltılmış toplam yansıma) aksesuarı eşliğinde Bruker-Tensor 27 marka FT-

IR cihazından yararlanılmıştır. Deneyler, DTGS (Deuterated triglycine sulfate /döteryumlanmış triglisin sülfat) dedektör ve Ge (Germanyum) kristal kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır.

Bu amaçla sentezlenen bileşiklerin 4000-600 cm^{-1} aralığında ve 64 tarama sayısında IR spektrumları alınmıştır. IR analizleri sonunda sentezlenen ürünlere karakteristik özellik kazandıran grup ya da yapılar tespit edilip incelenmiştir. Kalsiyum borat yapısındaki karakteristik bor-oksijen, bor-oksijen-hidrojen bağları ve kristalize suya ait O-H bağı ile birlikte H-O-H bağları tespit edilerek yorumlanmıştır.

3.5 Kalsiyum Boratların Raman Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

Sentezlenen Nobleit ürünlerinin bir diğer spektroskopik karakterizasyonu Nicolet Almega Dispersive Raman Spektrometresi, 785 nm laser, 50x objective kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez ürünlerinin Nobleit olması nedeniyle, N-1-80 hariç, sadece farklılığı görmek açısından iki Nobleit (N-1 ve N-1-CO₃) ve N-1-80 örneğine ait Raman spektrumları alınmış ve bu analizler sonunda sentezlenen ürünlere karakteristik özellik kazandıran grup ya da yapılar tespit edilip incelenmiştir. Kalsiyum borat yapısındaki karakteristik bor-oksijen, Ca-oksijen ve hekzaborat anyonuna ait sırasıyla B(3)-O, B(4)-O, Ca-O ve [B₆O₇(OH)₆]²⁻ titreşim bantları yorumlanmıştır (Smith 2005).

3.6 Kalsiyum Boratların TGA-DTA ile Termal Analizleri

Proje kapsamında, alev geciktirici etkileri incelenecek olan kalsiyum borat numunelerinin termal analizleri SHIMADZU marka Thermal Analyzer TA-60 WS / DTG-60 H Simultaneous DTA-TG Apparatus cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Deney azot atmosferinde, 20 $\text{cm}^3 \cdot \text{dak}^{-1}$ gaz akış hızı ve 10°C dak^{-1} ısıtma hızı ile platin hücre içinde yapılmıştır. İncelenen termogramlar sonucunda kristal örgü yapısındaki su moleküllerinin yapıdan ayrıldığı sıcaklık ve enerji değerleri tespit edilmiştir (*Termogramlarda yer alana kırmızı eğri TGA analizini, mavi eğri ise DTA analizini simgelemektedir*) (Erd 1961 ve Huang 2009).

3.7 Kalsiyum Borat Numunelerinde B₂O₃ Miktarının Titrimetik Tayini

CaO (veya CaCO₃), H₃BO₃ ve H₂O'nun farklı oranlarda karıştırılmaları sonucu 48°C ve 80°C sıcaklıklarda sentezlenen kalsiyum borat numunelerinde B₂O₃ miktar tayini, boratların kimyasal formüllerinin tespit edilebilmesinde kullanılmak üzere yapılmıştır. Çeşitli parametrelerin değiştirilmesi suretiyle elde edilen numuneler, yaklaşık 70°C'de etüvde birkaç gün kurutulmuş ve otomatik titratör yardımıyla B₂O₃ yüzdesinin hesaplanması için aşağıdaki işlemlere tabi tutulmuştur (Köklü 2003 ve Çakal 2004).

1. Kalsiyum borat numunelerinden 0,5 gram civarında 0,1 mg hassasiyetle tartılmıştır.
2. Human Power 1⁺ cihazından elde edilen ultra saf su ile 50 mL hacme seyreltilmiş ve üzerine 5 mL der. HCl (Riedel) ilave edilmiştir. Böylece numunenin tam çözünmesi sağlanmıştır.
3. Çözelti, manyetik karıştırıcıda kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Sıcak çözelti 1 M'lık NaOH (Riedel) ile metil kırmızısı indikatörü (Merck) eşliğinde nötrleştirilmiştir. Bütün çözeltilerin pH'ları bir pH-metre (Orion 3 Star) ile kontrol edilmiştir.
4. Oda sıcaklığına kadar soğutulmuş çözeltiye 10 g mannitol (Merck) ilave edilmiştir. Mannitolün çözünmesinden sonra çözelti, KEM EBU 610-20B marka otomatik titratör yardımıyla 1,000 mol/L'lik NaOH çözeltisi (Merck) ile titre edilmiştir. Titrasyonun sonucu her ne kadar otomatik olarak elde edilse de dönüm noktasının gözle takibi için titrasyon öncesi çözeltiye fenolftalein (Merck) indikatörü de ilave edilmiştir.
5. Titrasyon sonucu harcanan NaOH çözeltisinin hacmi belirlenerek numunelerdeki borat miktarları aşağıdaki formülden yüzde olarak tespit edilmiştir. S değeri sodyum hidroksitin hacmi (mL) olmak üzere 3,481 değeri 1,000 M sodyum hidroksite eşdeğer borat miktarı, m ise numune kütlesidir (g). M , NaOH çözeltisinin molaritesidir (burada 1,000 M) (Köklü 2003).

$$\% \text{B}_2\text{O}_3 = \frac{S \times M \times 3,481}{m} \quad (3.1)$$

Deneyler üçer kez yapılarak metodun ve cihaz kullanımının tekrarlanabilirliği hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

3.8 Kalsiyum Borat Numunelerinde CaO Miktarının Titrimetrik Tayini

Kalsiyum borat numunelerinde CaO tayini B_2O_3 tayininde olduğu gibi titrimetrik olarak yapılmıştır. Ca^{2+} iyonu, tampon çözelti ortamında, EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ile kompleksleşme titrasyonu sonucu tayin edilmiştir. Bu amaçla titrasyonda kullanılacak olan reaktiflerin hazırlanması ve titrasyon aşaması şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

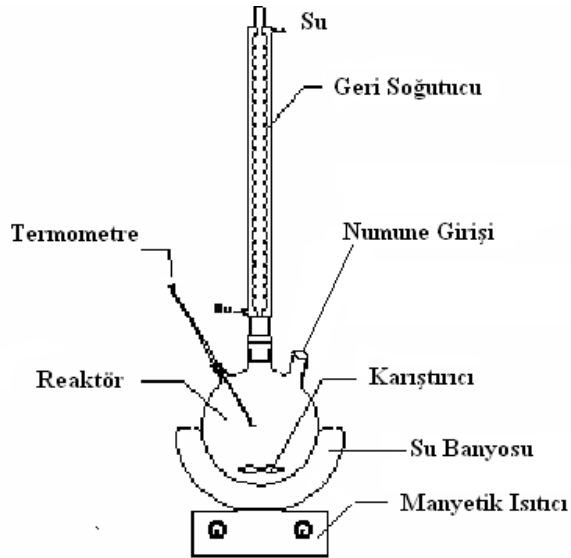
1. *EDTA çözeltisinin hazırlanması:* İlk önce $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ primer standart maddesi içinde bulundurabileceği nemin uzaklaştırılması için 2 saat kadar 80°C 'de etüvde tutulmuş ardından desikatöre alınarak nem çekici varlığında soğutulmuştur. Daha sonra 7,4448 g primer standart EDTA tartılıp oda sıcaklığında balon joje içinde 1000 mL'ye tamamlanmasıyla 0,0200 M titrant hazırlanmıştır.
2. *İndikatör çözeltisinin hazırlanması:* 0,3 g Eriochrome Black-T (EBT) 50 mL metanol içerisinde çözülerek indikatör çözeltisi hazırlanmıştır.
3. *Tampon çözelti hazırlanması:* 560 mL derişik NH_3 içerisinde 67 g NH_4Cl 'ün çözülmesiyle balon jojede hacim 1 litreye tamamlanmıştır.
4. Daha sonra kalsiyum içeren üründen 0,5 g alınarak yaklaşık 100 mL saf suda çözülmüştür. Nobleitin suda tamamen çözünmesini sağlamak amacıyla ortama birkaç damla HCl de ilave edilmiştir.
5. Numune çözeltisinden 50 mL alınarak 250 mL'lik bir erlen içerisinde konulmuş, üzerinde bazik $\text{NH}_3/ \text{NH}_4\text{Cl}$ tampon çözeltisinden, Ca^{2+} tayini için EBT indikatörlüğünde EDTA titrasyonuna uygun olan pH=10 değeri sağlanana kadar ilave edilmiştir.

6. Harcanan mL EDTA değerinden aşağıdaki eşitlik kullanılarak CaO miktarı hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\%CaO = \frac{5,6 \times M \times V}{m} \quad (3.2)$$

Yukarıdaki eşitliğe göre 5,6 değeri milimolgram EDTA'ya karşılık gelen Ca^{2+} iyon derişiminden yola çıkılarak sitokiyometrik olarak bulunan CaO miktarına karşılık gelmektedir. M değeri kullanılan EDTA'nın molaritesi (M), V değeri titrasyonda harcanan EDTA hacmi (mL) ve m değeri de numune kütlesidir (g) (Gürhan 2005, Ayar 2007).

3.9 Novalak (Fenol-formaldehit) Polimerinin Sentezi



Şekil 3.1 Novalak tipi fenol-formaldehit reçine üretim deney düzeneği

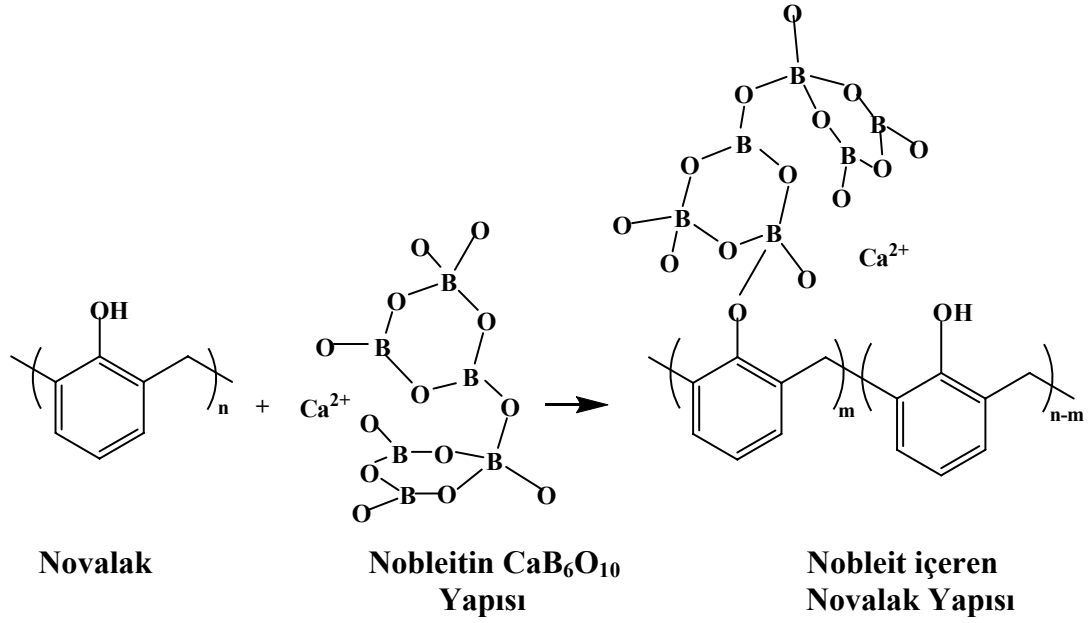
Bir fenol-formaldehit türevi olan novalak termoset polimer reçinesi, şekil 3.1'de görülen düzenekte geri soğutucu altında sentezlenmiştir. Novalak üretimi için endüstriyel üretimin aksine (fenol/formaldehit oranı 0,6-0,8) fenol/formaldehit oranı 1,0 alınarak deney asidik ortamda gerçekleştirilmiştir. Gerekli hesaplamalar sonucunda ilk

olarak 8 mL %37'lik formaldehit reaksiyon balonuna konulmuş ve üzerine 5 damla derişik H₂SO₄ eklenerek sıcaklık 45 °C'ye gelene kadar karıştırılmıştır. Ardından 10 g fenol yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edilerek sıcaklık 65±2°C'ye getirilmiştir. Reaksiyon bu sıcaklık değeriinde yaklaşık 15 dakika kadar sürekli karıştırılmak suretiyle kendi haline bırakılmıştır. Bulanık viskoz karışım reaksiyon tamamlandıktan sonra beyaz renkte belli bir kıvama gelmiş ve hızlı bir şekilde reaksiyon balonundan alınarak, yüzeyi önceden silikonlanmış bir kalıba dökülmüştür. Hemen sertleşen reçine birkaç gün açık havada kurumaya bırakılmış son olarak kalıptan çıkarılarak alev geciktiricilik testlerine tabi tutulmuştur.

3.10 Nobleit İçeren Novalak (fenol-formaldehit) Polimerinin Sentezi

Nobleit içeren novalak reçine sentezi de yukarıdaki düzenekte aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Buna göre yine 8 mL %37'lik formaldehit reaksiyon balonuna konulmuş ve üzerine 5 damla derişik H₂SO₄ eklenerek sıcaklık 45 °C'ye gelene kadar karışmaya bırakılmıştır. Ardından 10 g fenol reaksiyon ortamına ilave edilerek sıcaklık 65±2 °C'ye getirilmiştir. Karışımın biraz viskoz hale gelmesiyle birlikte 0,8 g Nobleit ürünü yavaş yavaş ortama eklenmiştir. Homojen bir karışım sağlanmasının ardından süre tutulmuştur. Reaksiyon tamamlanınca kalsiyum borat içeren kirli beyaz renkte novalak ürünü balondan alınarak yüzeyi önceden silikonlanmış kalıba dökülmüş ve birkaç gün kurumaya bırakılmıştır. Kalıptan çıkartılan sert plastik numune, alev testine tabi tutularak reçinedeki Nobleit içeriğinin etkinliği incelenmiştir.

Nobleit ile novalak polimerinin reaksiyonu sonucunda literatüre dayanılarak oluşturulan tahmini yapı (Martin 2006) şekil 3.2'de sunulmuştur.



Şekil 3.2 Bor içeren novalak polimerinin birim yapısı

3.11 Ahşap Koruyucu Yüksek Sıcaklık Boya Üretimi

Ahşap yüzeylerine alev karşı dayanıklılık kazandırmak amacıyla sentezlenen yüksek sıcaklık boyası 6 g silikon, 1,8 g talk pudrası, 2,4 g ksilenin homojen olarak karıştırılmasıyla elde edilmiştir.

3.12 Nobleit Pigmenti İçeren Ahşap Koruyucu Yüksek Sıcaklık Boya Üretimi

Nobleit içeren ahşap yüzeyi koruyucu yüksek sıcaklık boya üretimi kısım 3.11’de ifade edildiği gibi 6 g silikon (bağlayıcı malzeme), 1,8 g talk pudrası (kıvamlaştırıcı malzeme), 2,4 g ksilene (sıvılaştırıcı malzeme) toplam karışımın %15’ine karşılık gelen 1,8 g Nobleit (pigment) ilave edilerek (piyasada sentetik boya üretimine göre pigment girdisi %10-%20 arasındadır, Ayar 2007) homojen bir karışımın sağlanmasının ardından ürün elde edilmiştir. Buna göre ilk önce talk pudra ve Nobleit pigmenti havan içerisinde iyice öğütülerek karıştırılmıştır. Ardından karışıma silikon ilave edilmiş; son olarak da ksilen eklenerek homojen karışım elde edildiğinde üretim tamamlanmıştır. Belirli boyutlarda kesilmiş olan ahşap ürünleri, elde edilen boya ile üç kat boyanarak kurumaya bırakılmıştır. Son olarak Nobleit içeren yüksek sıcaklık boyası ile yüzeyi

kaplanmış olan numuneler LOI testine tabi tutularak, pigmentin boya içerisindeki alev geciktirici etkinliği incelenmiştir.

3.13 Sünger (poliüretan) Sentezi

Sünger malzeme üretimi İŞBİR Sünger A.Ş. (İstanbul Yolu 17. km Ankara) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. İzosiyonat ve poliöl türevi petrol malzemesinden yola çıkılarak sentezlenen sünger (poliüretan), firmanın kendisine ait ‘kutu modeli sünger üretim prosesi’ne göre üretilmiştir. 11,5 cc’lik kutu hacmi içerisinde 15-60 dansite aralığında değişen yoğunluklarda ürün elde edilmektedir. Bu çalışmada firmanın alev geciktirici malzeme katkılı sünger üretimi için daha önceden belirlemiş olduğu optimum yoğunluk 26 dansite olarak seçilmiş ve uygulamaya geçilmiştir.

3.14 Nobleit İçeren Sünger Üretimi

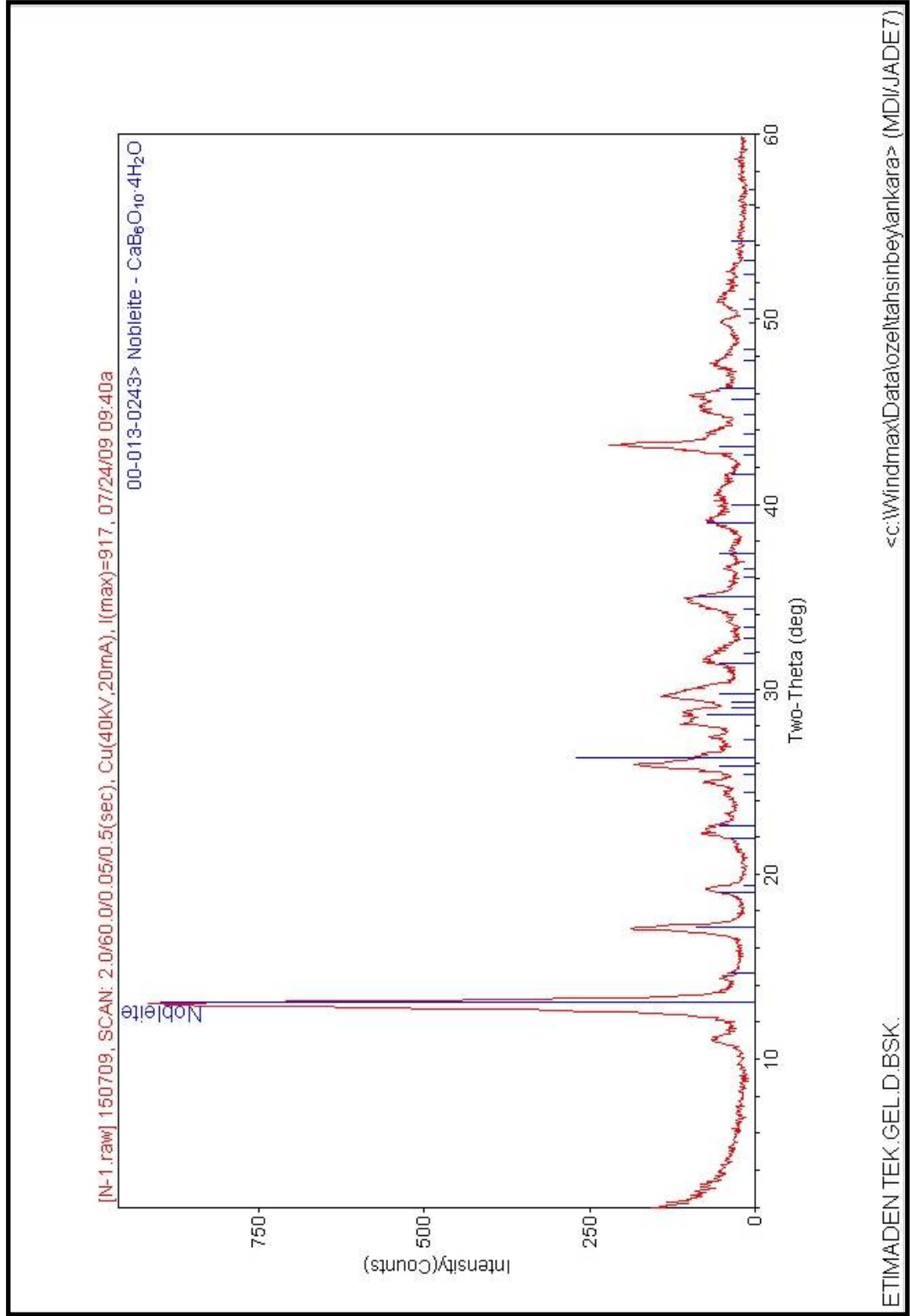
Nobleit içeren sünger üretimi de Kısım 3.13’te ifade edilen üretime göre gerçekleştirilmiştir. Bu prosese göre 11,5 cc’lik kutu hacmi içerisinde 1,6 cc’lik bir hacme karşılık gelen ve kütlice üretimdeki malzeme miktarının ortalama %6’lık kısmını oluşturan alev geciktirici ürünün (Nobleit) polimerleşme başlamadan önce ortama ilave edilmesiyle Nobleit içeren sünger üretimi yapılmıştır. Elde edilen ürün ASTM 3574, ISO 1798, FMVSS 302, ve ASTM 2863 standartlarına uygun olarak karakterizasyon ve iki ayrı alev geciktirici malzeme testine tabi tutulmuştur. Nobleit içeren sünger ürünü gerek İŞBİR Sünger firmasındaki FMSS 302 standardına göre, gerekse Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında ASTM D 2863 standardına göre gerçekleştirilen alev geciktirici malzeme LOI testini geçememiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

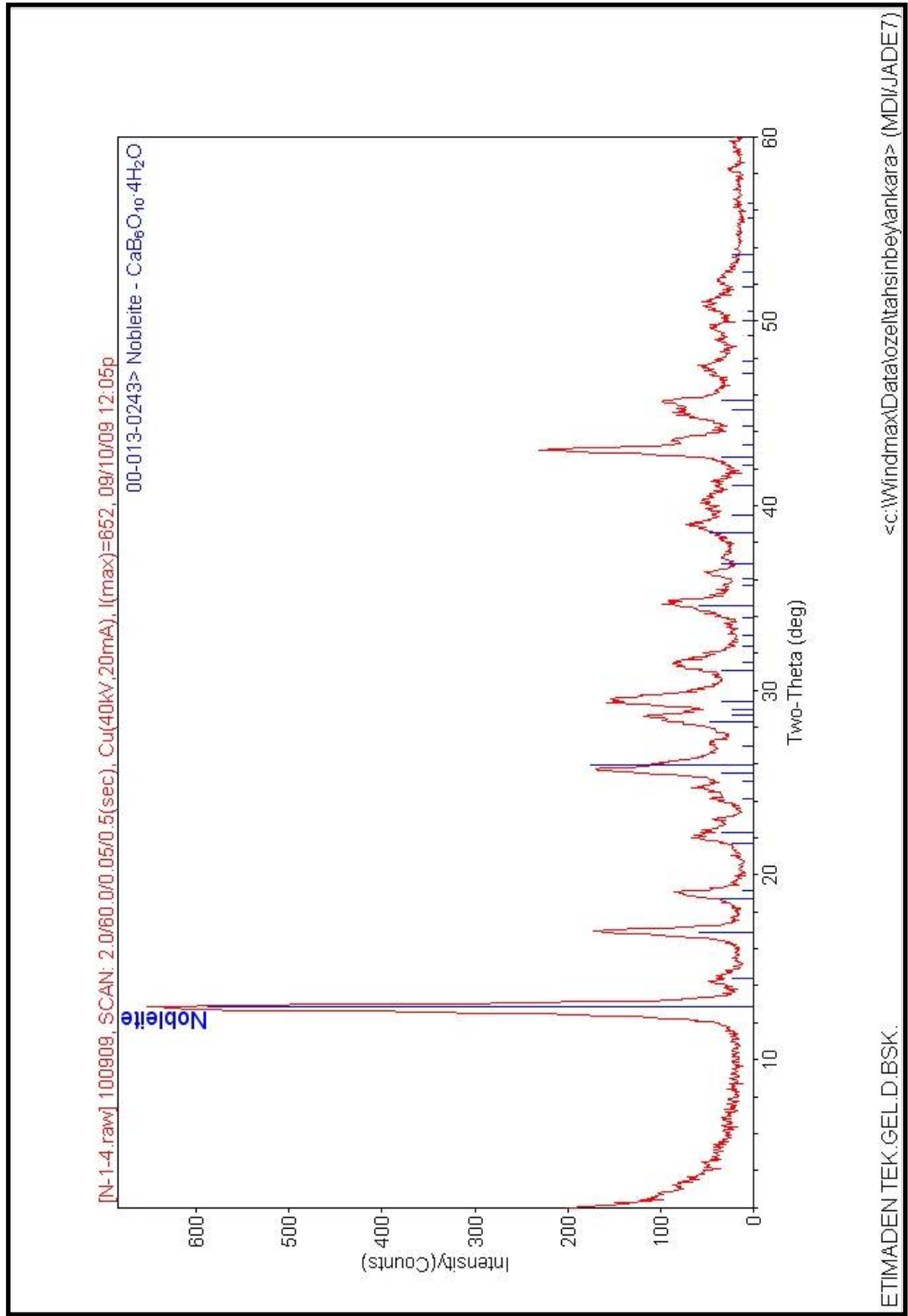
Sentezlenen dokuz kalsiyum borat numunesi Kısım 3.2’de açıklanan sentez metotlarına göre elde edilmiş, yapılan analizler sonucunda N-1, N-1-4, N-1-20 ve N-1-CO₃ kodlu ürünler amaçlandığı üzere sentetik Nobleit türü kalsiyum borat olarak tespit edilmiştir. EX-1, EX-3, AX-05, AZ-05 ve AZ-07 kodlu örnekler ise çeşitli kalsiyum borat türlerinin karışımı olarak bulunmuştur. Örneklerin titrimetrik, XRD, IR, Raman ve termal analizleri (TGA/DTA) sonucunda gerçekleştirilen karakterizasyonları ilgili kısımlarda açıklanmıştır.

4.1 Kalsiyum Boratların XRD Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

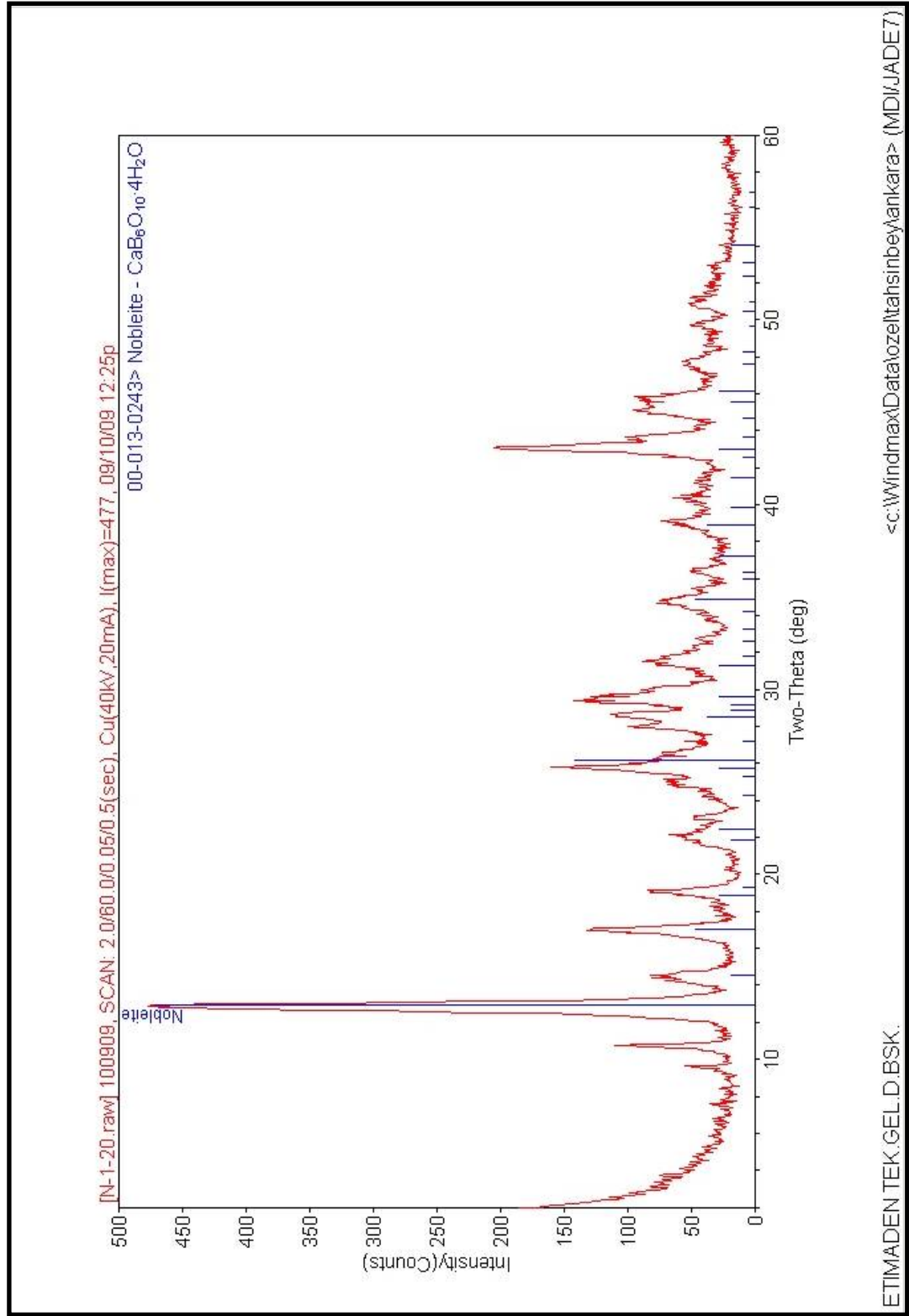
Sentezlenen örneklerden Nobleit türü kalsiyum borata ait orjinal metoda uygun olarak elde edilen N-1 kodlu numune ve modifiye metotlarla üretilen N-1-4, N-1-20 ve N-1-CO₃ kodlu numunelerin hem cihaz arşivine hem de literatüre uygun olarak XRD’deki karakteristik d-düzlemler arası uzaklık (Å) ve 2-teta (deg) değerleri, yapısal formülü CaO·3B₂O₃·4H₂O (veya CaB₆O₉(OH)₂·3H₂O) olan doğal Nobleit minerali ile uyumlu bulunmuştur. Bu türün dışında kalan Goverit, Hekzahidraborit, Fabianit gibi çeşitli kalsiyum boratların tespit edildiği diğer örneklere ait XRD spektrumları da incelemeye alınmış; tek bir ürünün gözlendiği hekzahidraborit yapısı için de (AZ-05 kodlu ürün) XRD’deki karakteristik d-düzlemler arası uzaklık (Å) tayin edilerek literatürle karşılaştırılmıştır. Sentezlenen ürünlerin XRD spektrumları şekil 4.1-4.12’de verilmiştir.



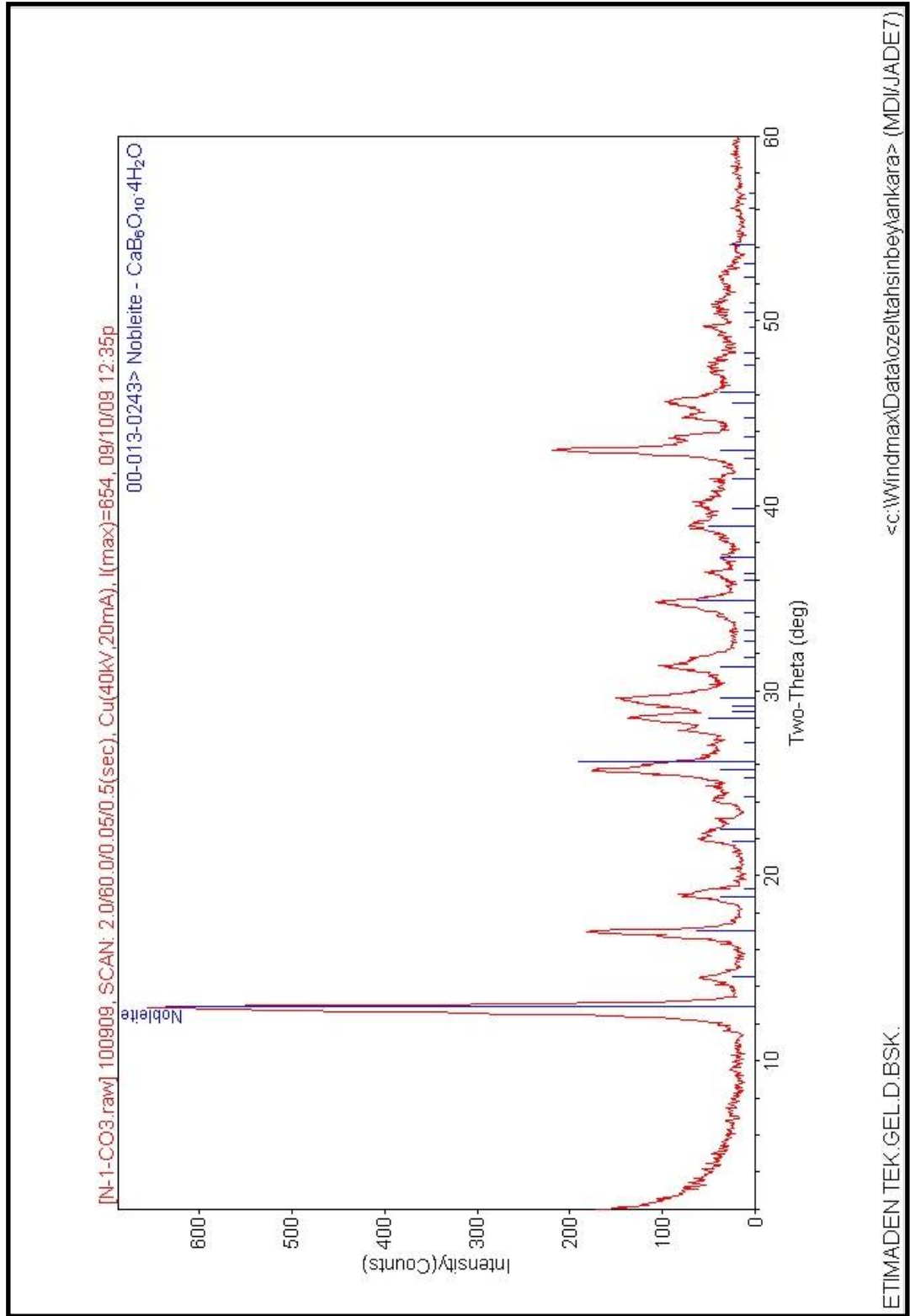
Şekil 4.1 N-1 kodlu numunenin XRD spektrumu



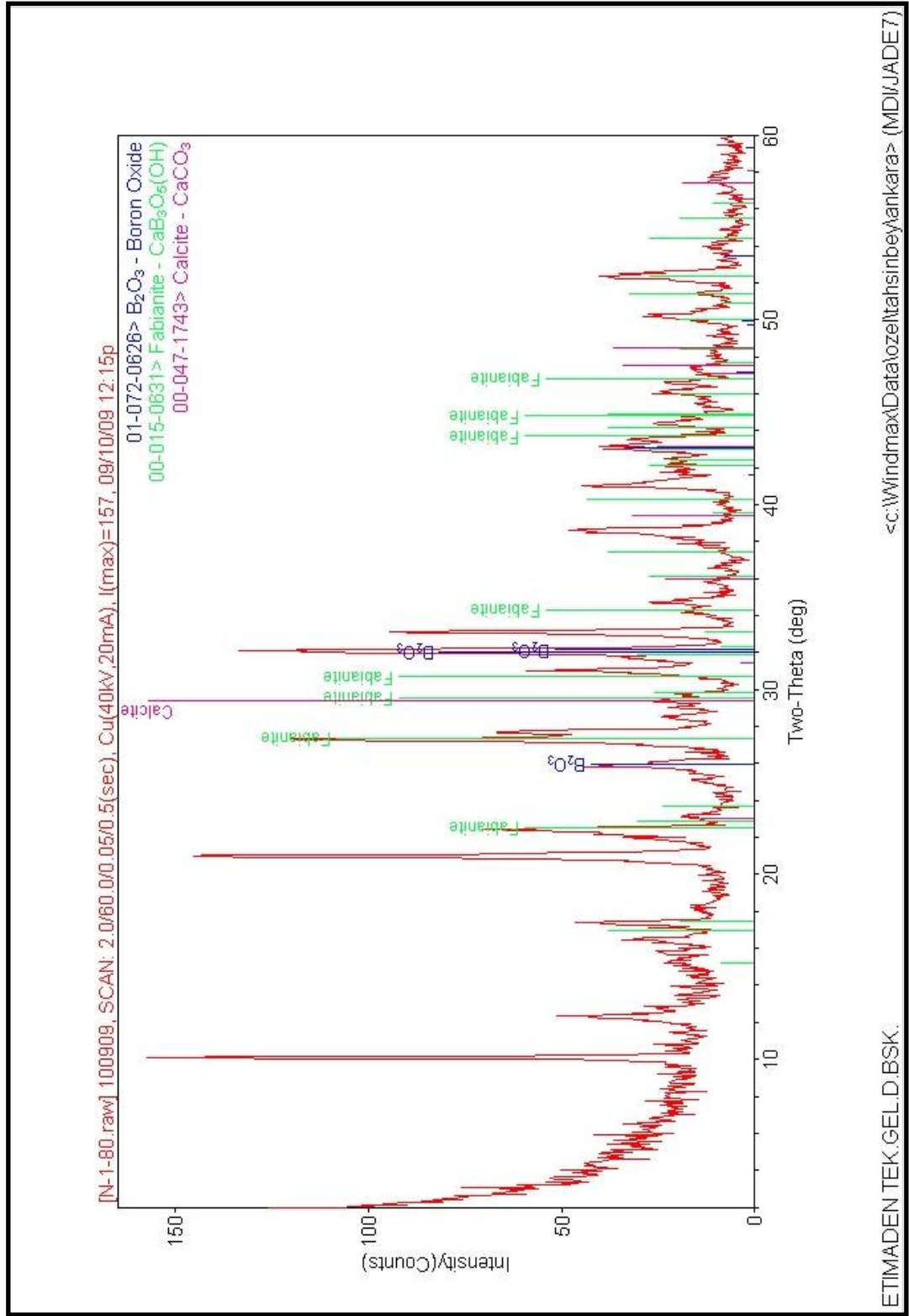
Şekil 4.2 N-1-4 kodlu numunenin XRD spektrumu



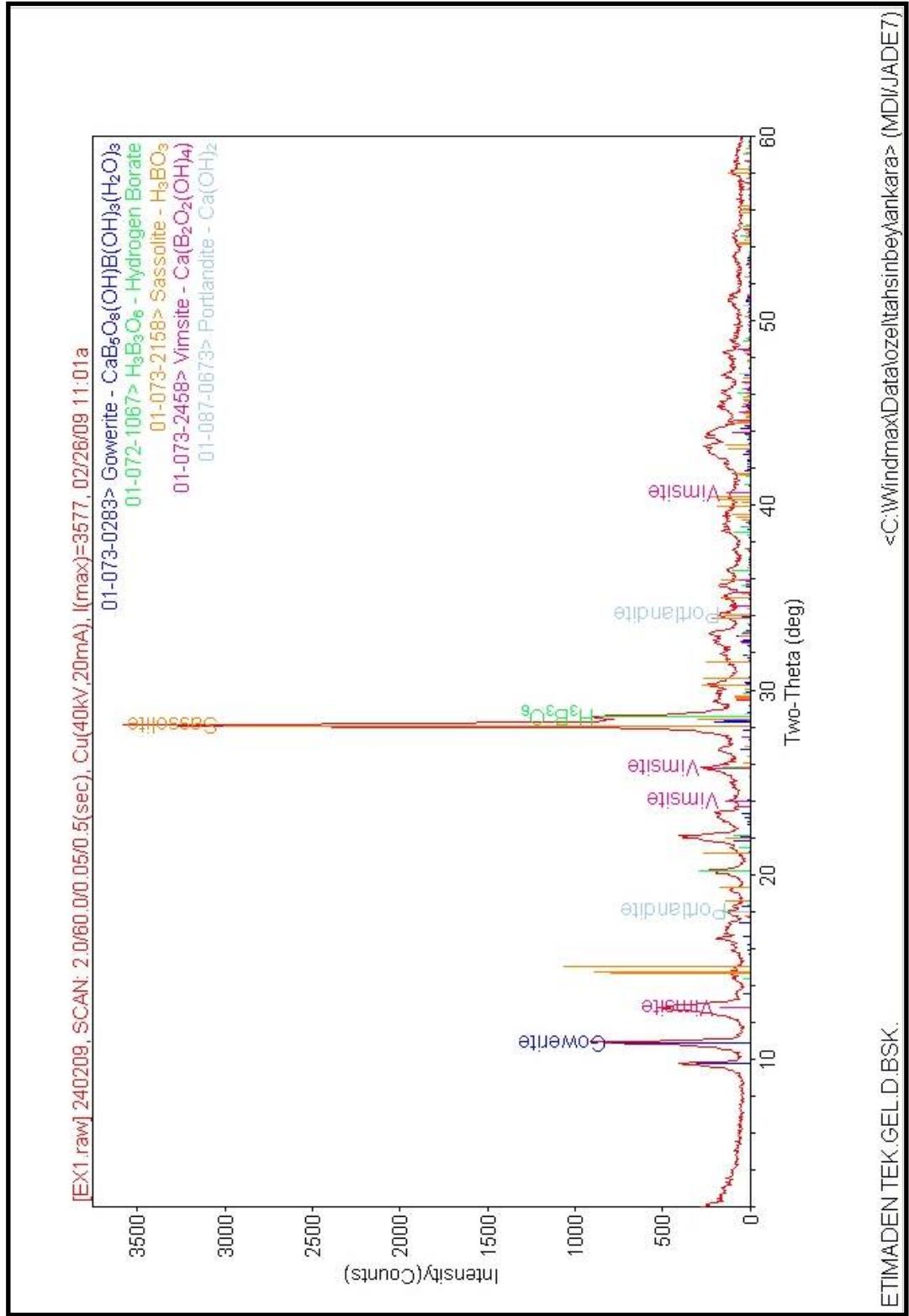
Şekil 4.3 N-1-20 kodlu numunenin XRD spektrumu



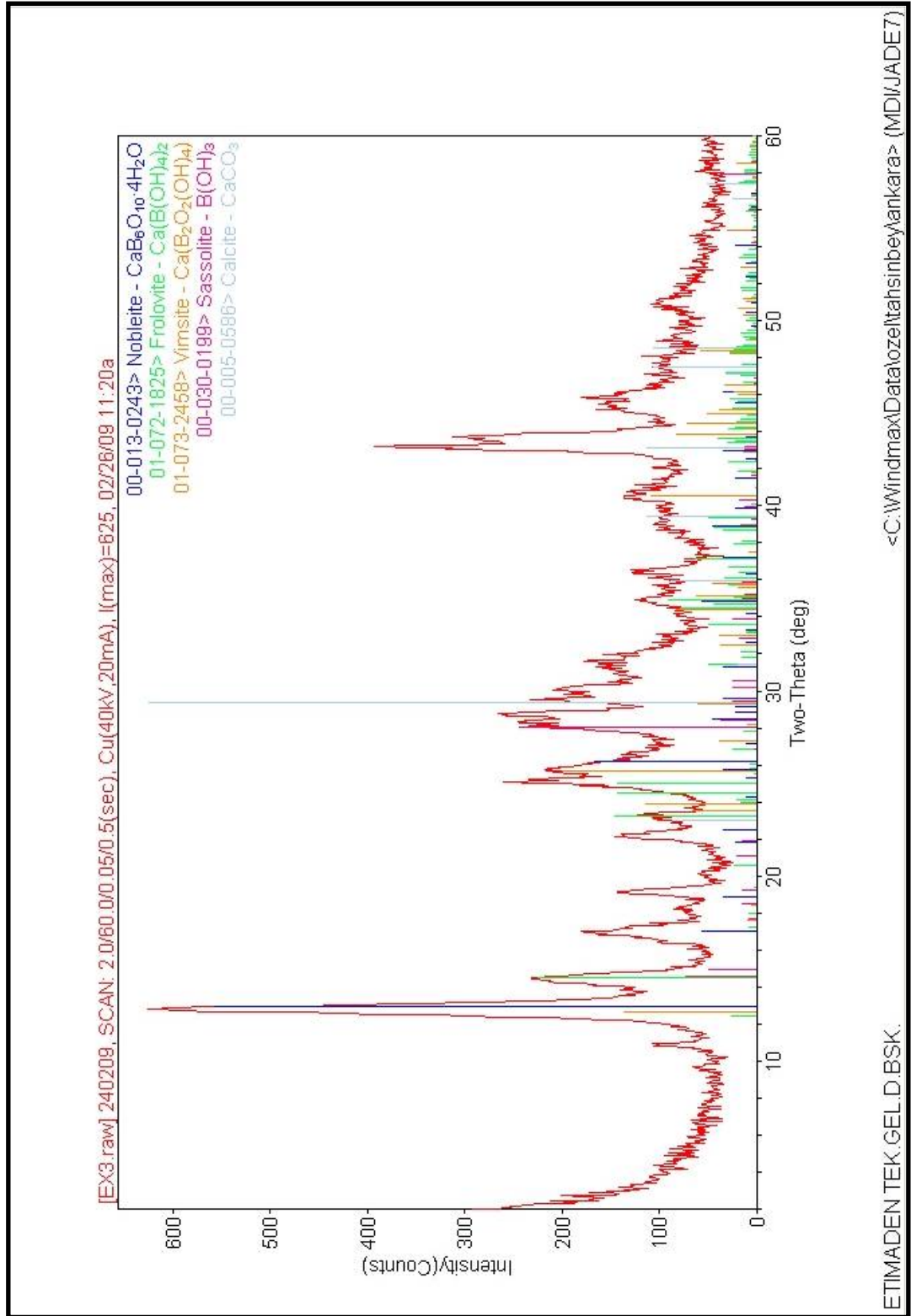
Şekil 4.4 N-1-CO₃ kodlu numunenin XRD spektrumu



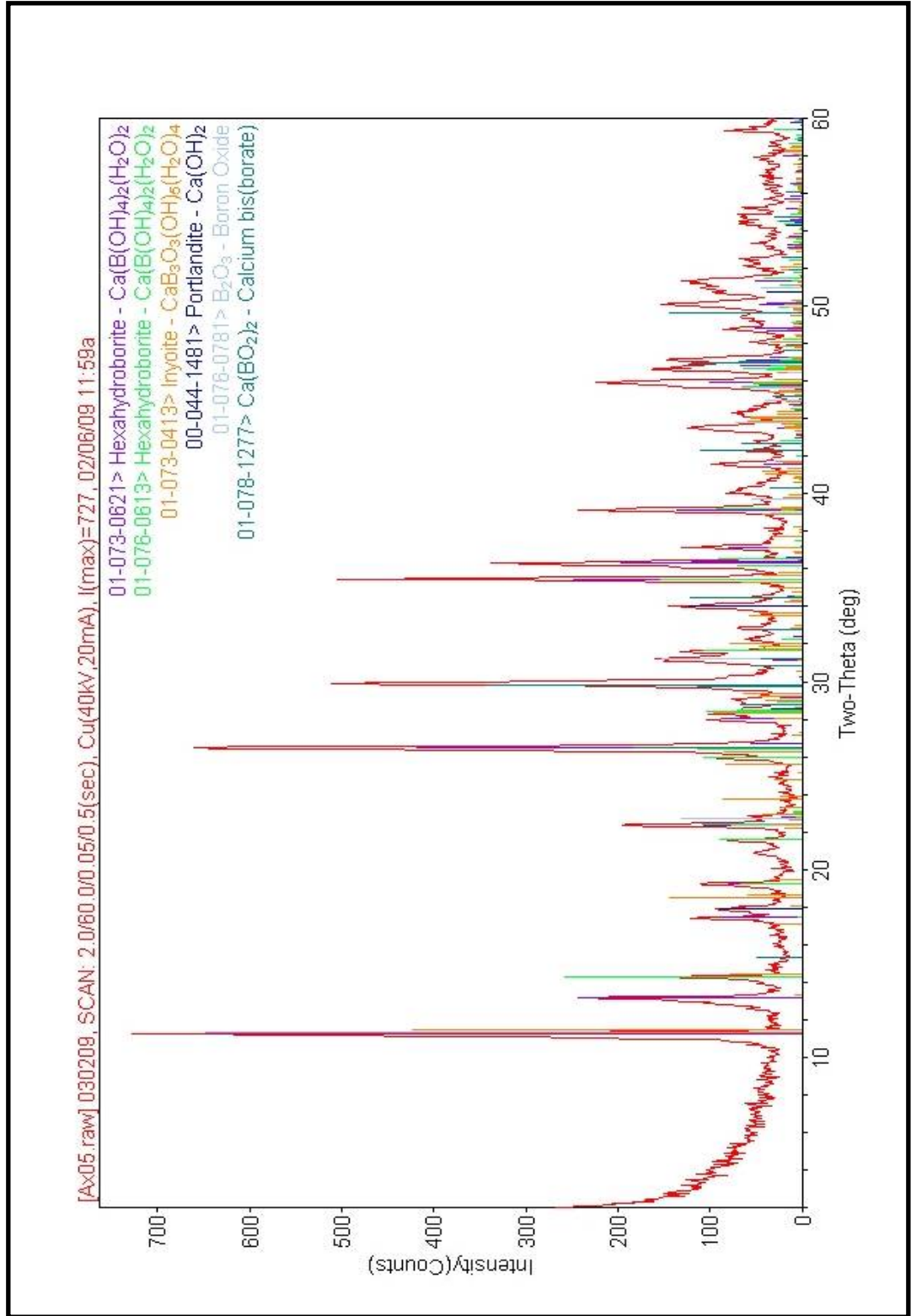
Şekil 4.5 N-1-80 kodlu numunenin XRD spektrumu



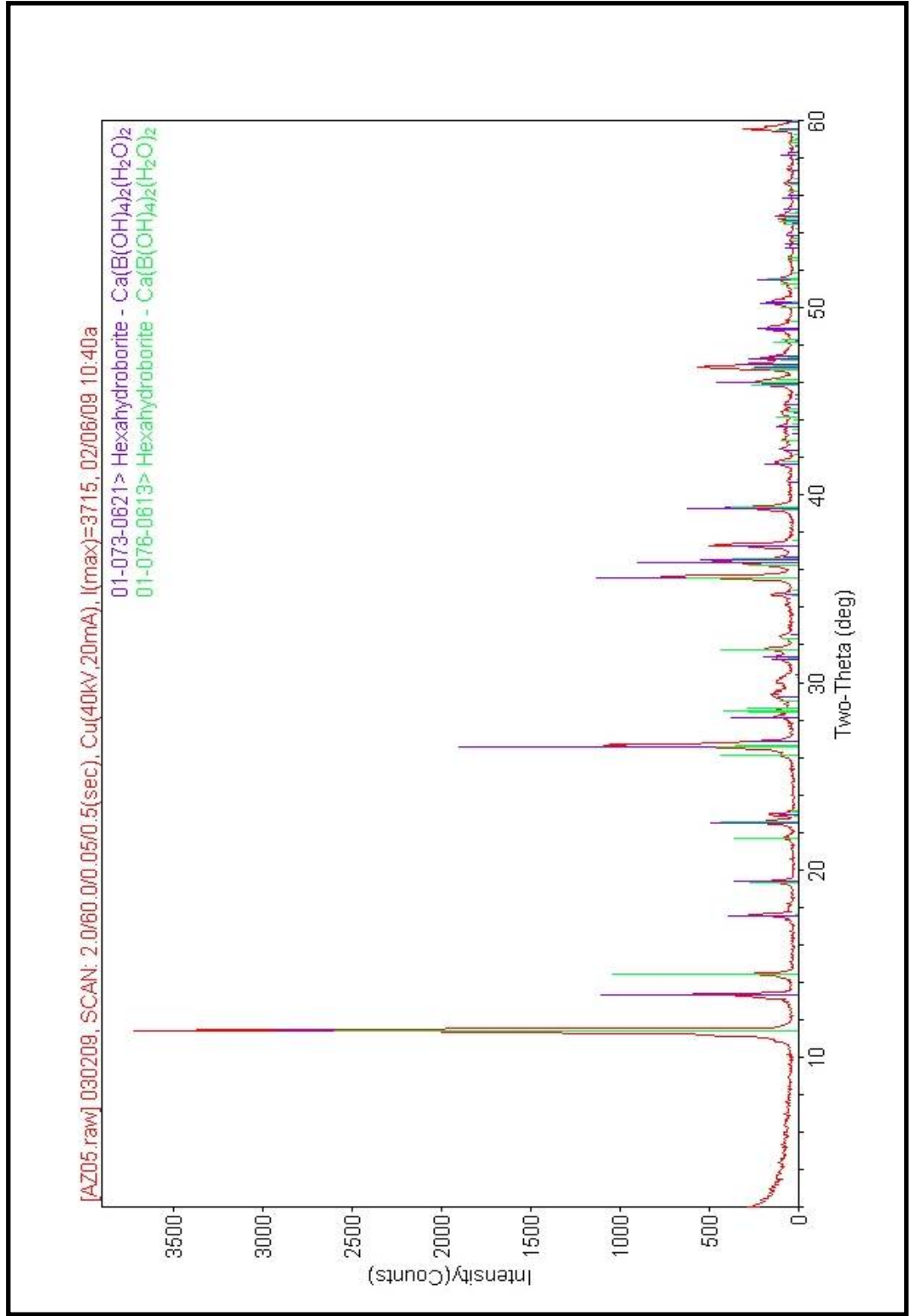
Şekil 4.6 EX-1 kodlu numunenin XRD spektrumu



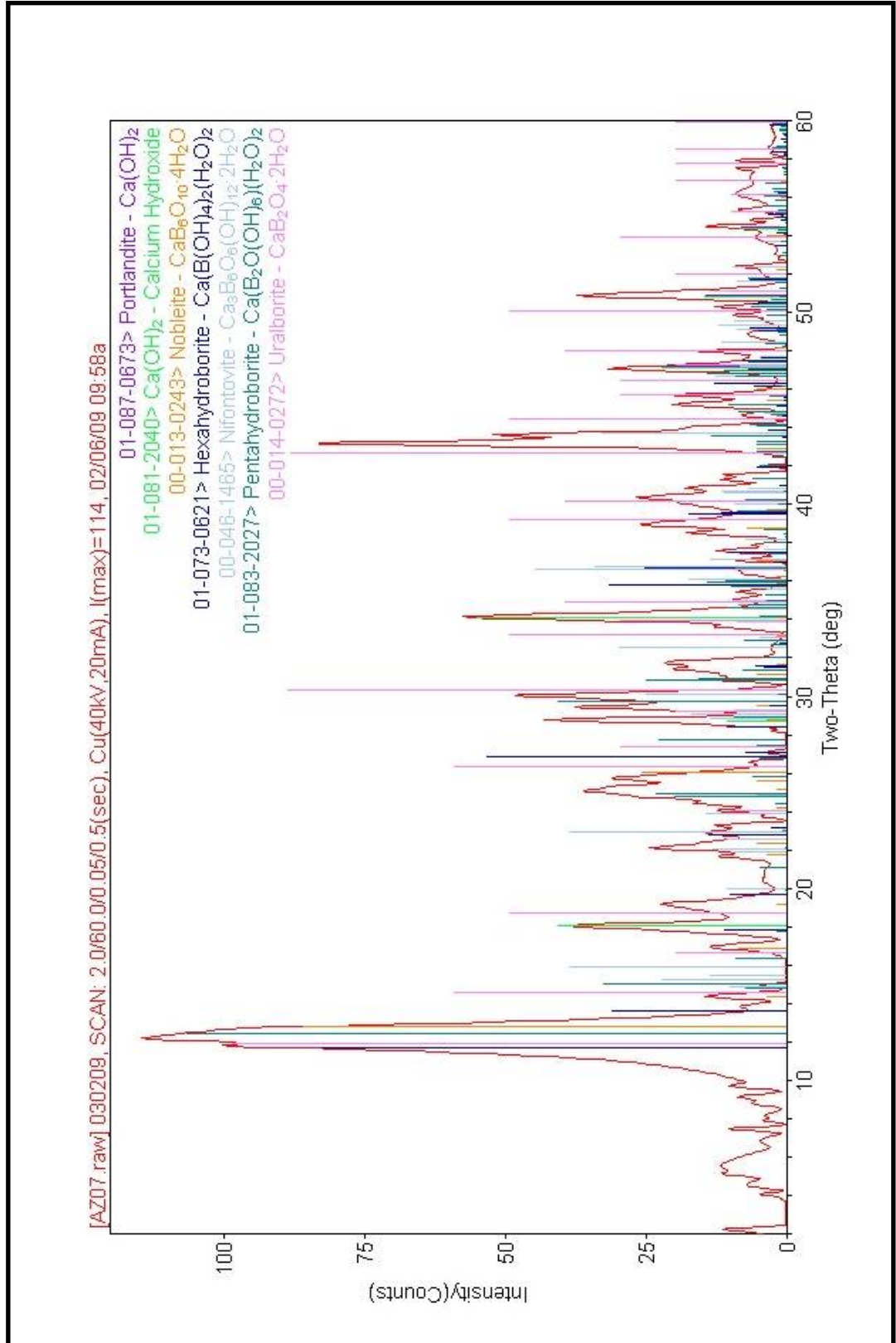
Şekil 4.7 EX-3 kodlu numunenin XRD spektrumu



Şekil 4.8 AX-05 kodlu numunenin XRD spektrumu



Şekil 4.9 AZ-05 kodlu numunenin XRD spektrumu



Şekil 4.10 AZ-07 kodlu numunenin XRD spektrumu

XRD sonuçlarına göre spektrumlar incelendiğinde başta N-1 kodlu numune başta olmak üzere, bu sentez metodu (Erd 1961) üzerinde çeşitli parametrelerin değiştirilmesiyle elde edilen N-1-4, N-1-20 ve N-1-CO₃ kodlu örnekler de (N-1-80 kodlu örnek hariç) Nobleit türü kalsiyum borat olarak tespit edilmiştir. İlk ve temel karakterizasyon metodu olan XRD spektroskopisi incelemelerine göre sentez ürünlerinin türleri çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Numune analizlerinde elde edilen kalsiyum borat türleri

<i>Numune Kodu</i>	<i>Kalsiyum borat Türü ve Diğer içerikler</i>			
	<i>Nobleit</i>	<i>Bor Oksit (B₂O₃)</i>	<i>Kalsit CaCO₃</i>	<i>Fabianit</i>
N-1	X			
N-1-4	X			
N-1-20	X			
N-1-CO₃	X			
N-1-80		X	X	X

Spektrumlar incelendiğinde N-1, N-1-4, N-1-20 ve N-1-CO₃ kodlu örneklerin hepsinin saf Nobleit çıktığı, sadece pik şiddetlerinde parametrelerin değiştirilmesi sonucu muhtemel küçük kristal yapı farklılıklarının meydana geldiği gözlenmiştir. Aynı ürüne ait farklı yollardan elde edilen sentetik ürünlerin XRD spektrumları incelendiğinde, Nobleit mineraline ait d ve 2-teta değerleri literatür ile uyumlu bulunmuştur. N-1-80 kodlu kalsiyum borat numunesi ise Nobleit olarak gözlenememiş, B₂O₃ ve CaCO₃ kirliliğiyle birlikte Fabianit [CaB₃O₅(OH)] mineraline (Fleischer 1963, Weir 1966, Pillonen 2005) benzer bir spektrum vermiştir.

Modifiye metotlarla elde edilen Nobleit numunelerinin XRD spektrumları temelde aynıdır. Gözlenen pik şiddetlerindeki önemsiz bazı farklılıklar, analizde incelenen numune miktarından, sentez esnasında oluşan hekzaborat anyonunun (polianyon) halka yapısı içindeki etkileşimlerinden kaynaklanabilmektedir. Ancak XRD spektrumlarındaki ufak farklılıklar, değiştirilen parametrelerin elde edilen ürün özelliğine etkisi dolayısıyladır. Spektrumların Nobleit ürününe ulaşılsa da daha kristalize ya da daha amorf bir örneğe ait gibi görünmesinin nedeni ise ürün sentezinin ardından üç basamaklı yıkama, süzme ve kurutma işlemleri esnasındaki kristallendirme aşamaları olabilir. Ürünün sulu fazdan alınan çamur hali vakum pompasında süzildikten sonra oda sıcaklığında açık havada kurutulmuştur. Gerek bu kurutma gerekse yıkama işlemi sırasında kullanılan su ve organik çözücülerden ürünü uzaklaştırma çalışmaları kristallenme farklılıklarına yol açabilir. Bu farklılıklar da XRD spektrumunda pik şiddetlerinde ufak değişimler yaratır. Bu durum, orijinal mineral ile uyumlu 2-teta değerlerine sahip, aynı sentetik Nobleite karşılık gelen örneklerin pik şiddetinde çok küçük azalma ya da artışlara neden olur. Örneğin N-1-20 ürününde bir-iki pik farklılaşması gözlenmiştir. Bunun nedeni ürünün Nobleit olmasına karşın, sentez esnasında reaksiyon süresinin daha kısa tutulmasıyla, hekzaborat polianyon halka geometrisinde ve kristal örgü sisteminde geçici değişikliklerin meydana gelişidir. Bu değişiklikler BO_4 ve BO_3 gruplarının veya oksijen atomlarıyla 7 koordinasyonlu sistemdeki metal katyonu- Ca^{2+} 'nin düzensiz etkileşimleri sonucunda polianyon halka yapısına olumsuz etkileri olabilir (Lee 1977, Chen 2008). Ancak safsızlık boyutunda herhangi bir ürünle karşılaşılmamıştır.

N-1 kodlu ana metot örneğinin modifikasyonu ile sentezlenen numunelerden N-1-4 kodlu örnek için reaksiyon karıştırma hızının 2 katına (1000 rpm) çıkarılmasıyla sentezin daha düzenli ilerlediği, reaktiflerin daha homojen karışarak polimerik yapıyı oluşturduğu, Nobleit ile uyumlu kristal örgüye sahip bir ürün elde edildiği XRD spektrumundaki karakteristik piklerden açıkça gözlenmiştir. Literatürden karıştırma hızının artırılmasıyla homojenliğin sağlanmasının, reaktiflerin ürüne dönüşme verimini arttırdığı ve de daha küçük partikül boyutlarında ürün eldesini sağladığı bilinmektedir (Çakal 2004 ve Gürhan 2005). Bu durum ileriki aşamalarda alev geciktirici etkisi

incelenen örnekler için boya, plastik vb malzemelere daha homojen ve kolay yayılmasını sağlaması açısından avantaj oluşturmuştur.

Yine N-1-CO₃ numunesi için de başlangıç reaktifi olarak, CaCO₃'ın bozunmasıyla elde edilen CaO yerine direk CaCO₃'ın kullanılmasının, metot açısından N-1 kodlu Nobleit örneği ile karşılaştırıldığında bir olumsuzluk oluşturmadığı gözlenmiştir. Son olarak sıcaklık parametresinin 48°C'den 80°C'e çıkarılmış olması (N-1-80 kodlu örnek) metoda göre sentezi olumsuz etkilemiş, oluşan ürün Nobleit çıkmamıştır. Cihaz arşivi ve literatür ile karşılaştırıldığında sentezlenen ürünün Fabianit [CaB₃O₅(OH)] adı verilen bir başka hekzaborat yapısına benzer olduğu (Christ 1960) ve bunun dahilinde B₂O₃ ile CaCO₃ safsızlığı içerdiği tespit edilmiştir.

Bir diğer sentez metodunun (US Patent 5785939) ve bu metodun modifiye hallerinin uygulanması ile elde edilen EX-1, EX-3, AX-05, AZ-05 ve AZ-07 kodlu diğer kalsiyum borat ürünlerinin de XRD ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiş; ve örneklerin çoğu safsızlıkla birlikte kalsiyum borat karışımı olarak analiz edilmiştir. Sentez metoduna göre EX-1 kodlu örneğin sentez şartları (Kısım 3.2) üzerinde CaO kaynağı olarak Ca(OH)₂ yerine CaCO₃'ın kullanılması EX-1 kodlu örnekte görülmeyen Nobleit ürün eldesi sağlamış ancak beraberinde safsızlarda gözlenmiştir. AX-05 kodlu örnek sıcaklığın 100°C yerine 90°C seçildiği başka bir modifiye metot ürünü olup, Hekzahidraborit türü kalsiyum borat ile birlikte safsızlık içermektedir. AZ-05 ve AZ-07 kodlu numuneler ise AX-05 örneğine ait sentez şartlarından sırasıyla H₃BO₃:H₂O oranının yaklaşık 3 kat arttırıldığı (AZ-05), Ca(OH)₂:H₃BO₃ oranının ise 1/3 oranında azaltıldığı (AZ-07) örneklerdir. Borik asit miktarındaki artış AZ-05 kodlu örnekte Nobleit eldesini sağlamayıp Hekzahidraborit oluşumu olarak izlenmiştir. Ancak CaO kaynağı miktarında azalmanın yapıldığı AZ-07 kodlu örnekte Nobleit eldesi, beraberinde çeşitli safsızlık ve yan ürün oluşumuyla birlikte gerçekleşmiştir. Bu ürünler, içerdikleri türlere göre çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 XRD analizlerinde sentetik numunelerde elde edilen kalsiyum borat türleri

<i>Numune Kodu</i>	<i>Kalsiyum borat Türü ve Diğer içerikler</i>														
	<i>Nobleit</i>	<i>Frolovit</i>	<i>Sassolit</i>	<i>Kalsit</i>	<i>Goverit</i>	<i>Hidrojen Borat</i>	<i>Portlandit</i>	<i>Pentahidroborit</i>	<i>Hekzahidroborit</i>	<i>İnyoit</i>	<i>Bor Oksit</i>	<i>Kalsiyumbisborat</i>	<i>Nifontovit</i>	<i>Uralborit</i>	<i>Vimsit</i>
EX-1			X		X	X	X								X
EX-3	X	X	X	X											X
AX-05							X		X	X	X	X			
AZ-05									X						
AZ-07	X						X	X	X				X	X	

Doğal Nobleit minerali (Erd 1961) ve sentez sonucu elde edilen N-1 kodlu Nobleit ürününün d ve 2-teta değerlerinin (Şekil 4.11) bir kısmı kıyaslamayı göstermek amacıyla çizelge 4.3 'te verilmiştir.

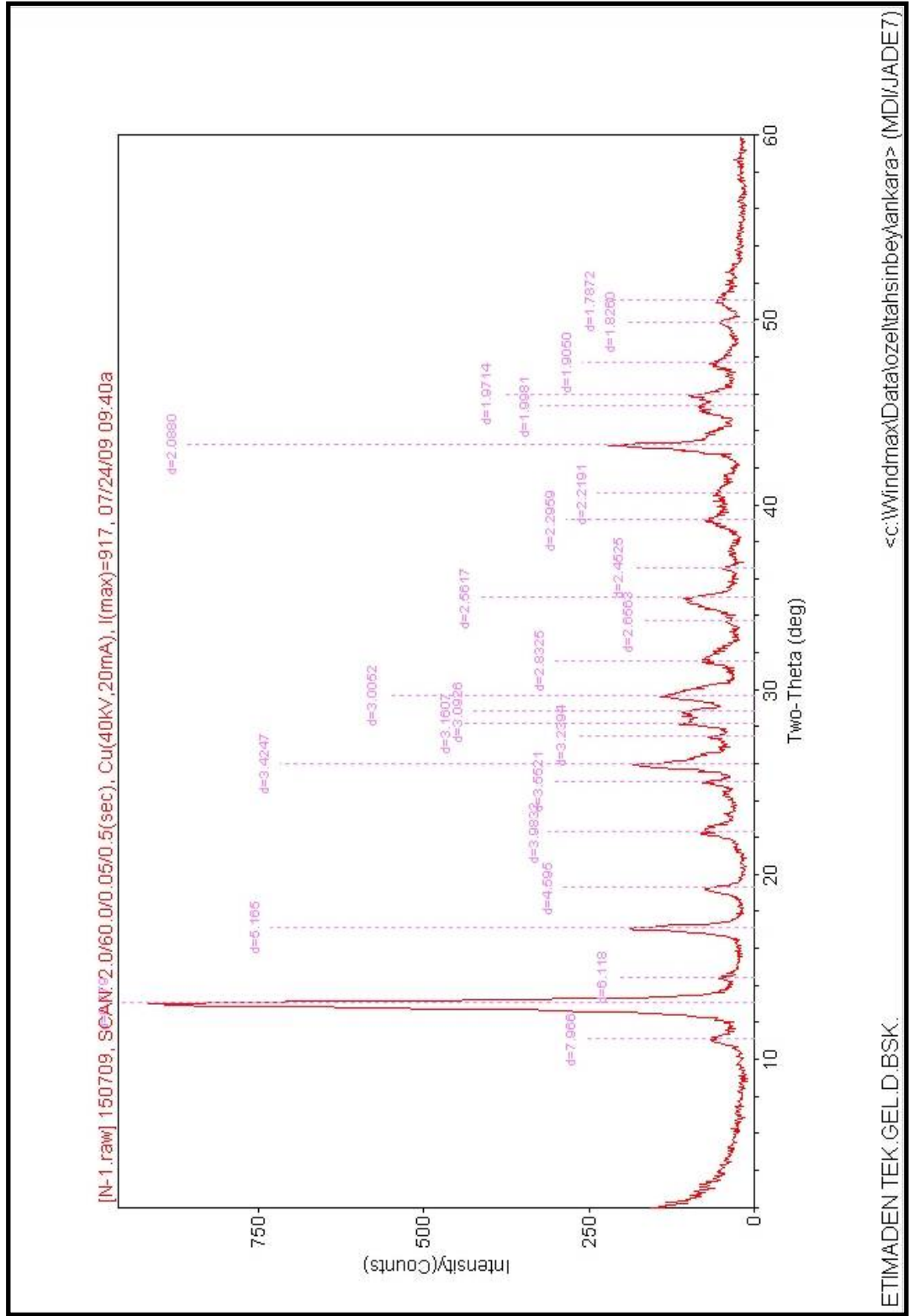
CaO yerine Ca(OH)₂'den yola çıkılarak farklı mol oranları ve sıcaklık değerlerinde sentezlenen diğer kalsiyum borat ürünlerinden AZ-05 kodlu örnek Hekzahidroborit türü kalsiyum borat olarak tayin edilmiş ve XRD spektrumu sonucunda elde edilen karakteristik d değerleri (Şekil 4.12) literatürdeki Hekzahidroborit mineraline ait d değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu kıyaslama ilişkin tablo çizelge 4.4'te sunulmuştur.

Çizelge 4.3 Nobleit minerali ve sentezlenen Nobleit ürününün d ve 2-teta değerlerinin karşılaştırılması

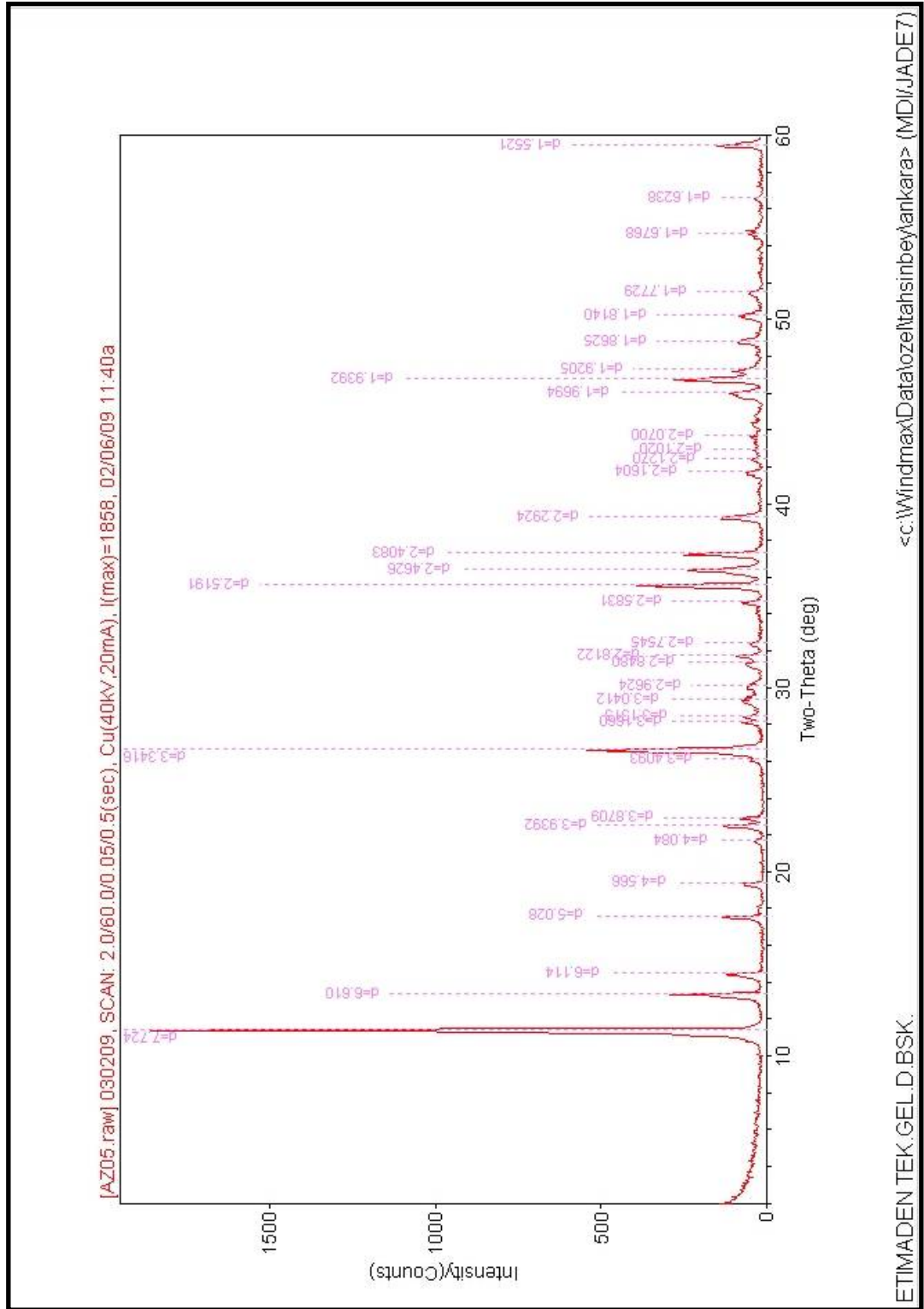
Mineral Türü	d- Değerleri (Å)					
Nobleit Minerali	6.7900	5.1800	4.5800	3.0060	2.0980	1.9050
Sentezlenen Nobleit (N-1 için)	6.7790	5.1650	4.5950	3.0052	2.0880	1.9050
2-teta (2- θ) Değerleri (deg)						
Nobleit Minerali	13.027	17.103	19.364	29.694	43.078	47.698
Sentezlenen Nobleit (N-1 için)	13.090	17.190	19.310	29.700	43.250	47.698

Çizelge 4.4 Hekzahidraborit minerali ve sentezlenen AZ-05 ürününün d değerlerinin karşılaştırılması

Mineral Türü	d- Değerleri (Å)					
Hekzahidraborit Minerali	7.7300	3.3700	2.7920	2.5500	2.4690	2.2830
Sentezlenen AZ-05 Örneği	7.7270	3.3416	2.7545	2.5191	2.4626	2.2924



Şekil 4.11 N-1 kodlu numunenin d değerlerini gösteren XRD spektrumu

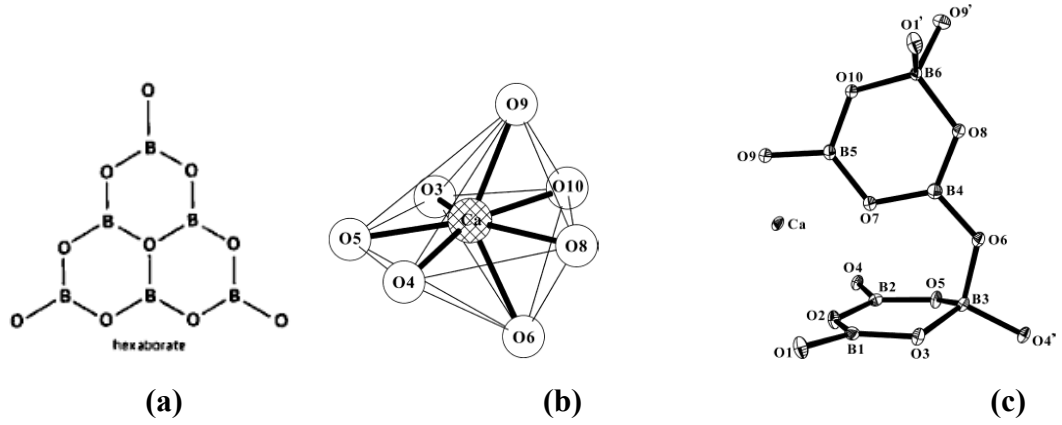


Şekil 4.12 AZ-05 kodlu numunenin d değerlerini gösteren XRD spektrumu

4.2 Kalsiyum Boratların İnfrared (IR) Spektroskopisiyle Karakterizasyonu

Sentezlenen kalsiyum borat bileşiklerinin karakterizasyonunda infrared spektroskopisi (FT-IR) de kullanılmıştır. Bu analizlerde Harrick marka ATR (attenuated total reflectance/azaltılmış toplam yansıma) aksesuarı eşliğinde Bruker-Tensor 27 marka FT-IR cihazından yararlanılmıştır. Deneyler, DTGS (Deuterated triglycine sulfate /döteryumlanmış triglisin sülfat) dedektör ve Ge (Germanyum) kristal kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır.

Nobleit, bor ve oksijen atomlarının bulunduğu 6 üyeli 3 halkanın birleşmesiyle meydana gelen borat polianyonuna $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$ sahip, kristal su içeren bir hekzaborattır. Karakteristik hekzaborat anyon yapısı, üç adet 3-koordinasyonlu-trigonal (BO_3), üç adet de 4-koordinasyonlu-tetrahedral (BO_4) anyonun birleşmesiyle oluşur ve düzlemler birbirine sadece hidrojen bağlarıyla bağlıdır. Sistemdeki Ca^{2+} katyonu ise H_2O molekülleri ve OH grupları ile koordine (Weir 1966, Pillonen 2005, Chen 2008). Hekzaborat anyonunu diğer borat anyonlarından ayıran en önemli özellik, diğer borat anyonlarında oksijen atomu köşelerdeki iki bor atomu tarafından paylaşılamayıp OH grubu oluşturmak üzere hidrojen atomuna atak yaparken; hekzaboratlardaki oksijen atomu üç halkanın ortak elemanıdır (Şekil 4.13) (Weir 1966). Kristal su içeren boratların infrared spektrumları susuz boratlara göre daha karmaşıktır. Bunun nedeni de borat anyonlarının hidrasyonu ve bu anyonlar arasındaki hidrojen bağlarıdır (Weir 1966). IR spektroskopisi, karakteristik grupların tayini açısından son derece destekleyici bir tekniktir. Bu amaçla sentezlenen bileşiklerin $4000-600\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve 64 tarama sayısında IR spektrumları alınmıştır. IR analizleri sonunda sentezlenen ürünlere karakteristik özellik kazandıran grup ya da yapılar tespit edilip incelenmiştir. Kalsiyum borat yapısındaki karakteristik bor-oksijen, bor-oksijen-hidrojen bağları ve kristalize suya ait O-H bağı ile birlikte H-O-H bağları tespit edilerek yorumlanmıştır.



Şekil 4.13 a. Halkalı sistemde merkezde ortak kullanılan oksijen atomu
b. Ca atomunun bulunduğu $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'ın koordinasyon geometrisi
c. $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'ın asimetrik birim görüntüsündeki atomik etiketleme şeması

N-1 numunesinde 3304 cm^{-1} 'de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1649 cm^{-1} 'de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, özellikle O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun varlığını işaret etmektedir. 1377 cm^{-1} ve 1333 cm^{-1} B(3)-O grubuna ait asimetrik, 977 cm^{-1} ve 893 cm^{-1} ise simetrik eğilme bantlarıdır. 1182 cm^{-1} 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 741 cm^{-1} de gözlenen bant ise düzlem dışı B(3)-O eğilmesine karşılık gelmektedir. Ayrıca 977 cm^{-1} 'de B(4)-O tetrahedral grubuna ait karakteristik şiddetli bir bant ve 810 cm^{-1} 'de de yine B(4)-O grubuna ait simetrik eğilme bandı gözlenmiştir (Emeléus 1982 ve Yongzhong 2000). 700 cm^{-1} 'in altındaki bantlar, molekülün zincir yapısı hakkında bilgi verir (Christ 1960, Weir 1966). Bu bağlamda 686 cm^{-1} 'de görülen bant hekzaborat anyonuna $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ ait karakteristik bir banttir. (B(3)-O ile 3-koordinasyonlu gruplar, B(4)-O ile de 4-koordinasyonlu gruplar gösterilmiştir.)

N-1-4 numunesinde 3323 cm^{-1} 'de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1658 cm^{-1} 'de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. 1372 cm^{-1} ve 1333 cm^{-1} B(3)-O grubuna ait asimetrik, 983 cm^{-1} ve 891 cm^{-1} ise simetrik eğilme bantlarıdır. 1187 cm^{-1} 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 739 cm^{-1} 'de gözlenen bant da düzlem dışı B(3)-O eğilmesine karşılık gelmektedir. 983 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli bant aynı zamanda B(4)-O tetrahedral grubuna ait karakteristik bir

bant; 804 cm^{-1} 'de gözlenen bant ise yine B(4)-O grubuna ait simetrik eğilme bandıdır (Emeléus 1982, Yongzhong 2000). Karakteristik hekzaborat bandı ise yine 686 cm^{-1} 'de görülmüştür.

N-1-20 numunesinde 3304 cm^{-1} 'de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1657 cm^{-1} 'de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. 1365 cm^{-1} ve 1332 cm^{-1} B(3)-O grubuna ait asimetrik, 979 cm^{-1} ve 889 cm^{-1} ise simetrik eğilme bantlarıdır. 1195 cm^{-1} 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 738 cm^{-1} 'de gözlenen bant da düzlem dışı B(3)-O eğilmesine karşılık gelmektedir. 979 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli bant aynı zamanda B(4)-O tetrahedral grubuna ait karakteristik bir bant; 808 cm^{-1} 'de gözlenen bant ise yine B(4)-O grubuna ait simetrik eğilme bandıdır (Emeléus 1982, Yongzhong 2000). Karakteristik hekzaborat bandı ise 687 cm^{-1} 'de görülmüştür.

N-1-CO₃ numunesinde 3223 cm^{-1} 'de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1647 cm^{-1} 'de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. 1375 cm^{-1} ve 1332 cm^{-1} B(3)-O grubuna ait asimetrik, 977 cm^{-1} ve 892 cm^{-1} ise simetrik eğilme bantlarıdır. 1183 cm^{-1} 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 741 cm^{-1} 'de gözlenen bant da düzlem dışı B(3)-O eğilmesine karşılık gelmektedir. 977 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli bant aynı zamanda B(4)-O tetrahedral grubuna ait karakteristik bir bant; 810 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar ise yine B(4)-O grubuna ait sırasıyla simetrik ve asimetrik eğilme bantlarıdır (Emeléus 1982, Yongzhong 2000). Karakteristik hekzaborat bandı da 683 cm^{-1} 'de görülmüştür.

N-1-80 numunesinde 3203 cm^{-1} 'de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1648 cm^{-1} 'de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen Fabianit türü kalsiyum borat (2CaO·3B₂O₃·H₂O) örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. Fabianit MO:B₂O₃:H₂O=2:3:1 biçimindeki bir borat bileşiğidir. Hekzaboratlara benzer 6 üyeli bor-oksijen halkaları içerir. Yapıda

hekzaboratlardan farklı olarak 1 adet BO_3 ve 2 adet de BO_4 grubu bulunur. Bu halka sisteminde oksijen atomu hekzaboratlardaki gibi halkanın ortak elemanı değildir. İki bor atomu tarafından paylaşılamaz ve $-\text{OH}$ grubu oluşturmak üzere hidrojen atomuna atak yapar (Christ 1960, Weir 1966). Bu bağlamda yapı incelendiğinde 1411 cm^{-1} ve 1355 cm^{-1} B(3)-O grubuna ait asimetrik, 962 cm^{-1} ve 906 cm^{-1} ise simetrik eğilme bantları gözlenmiştir. 1258 cm^{-1} deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 811 cm^{-1} ve 1021 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar yine B(4)-O grubuna ait sırasıyla simetrik ve asimetrik eğilme bantlarıdır (Emeléus 1982, Yongzhong 2000). 764 cm^{-1} 'de gözlenen bant da düzlem dışı B(3)-O eğilmesine karşılık gelmektedir. Hekzaborat anyon bandı Nobleit örneklerine göre 666 cm^{-1} 'de zayıf bir bant olarak gözlenmiştir.

Goverit türü kalsiyum borat ile birlikte yan ürün ve safsızlık içeren EX-1 numunesinde 3205 cm^{-1} de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1627 cm^{-1} de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. 1407 ve 1350 cm^{-1} 'de asimetrik, 962 ve 907 cm^{-1} 'de simetrik olmak üzere B(3)-O grubuna ait eğilme bantları gözlenmiştir. 1197 cm^{-1} 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 759 cm^{-1} 'de gözlenen bant da düzlem dışı B(3)-O eğilmesine karşılık gelmektedir.

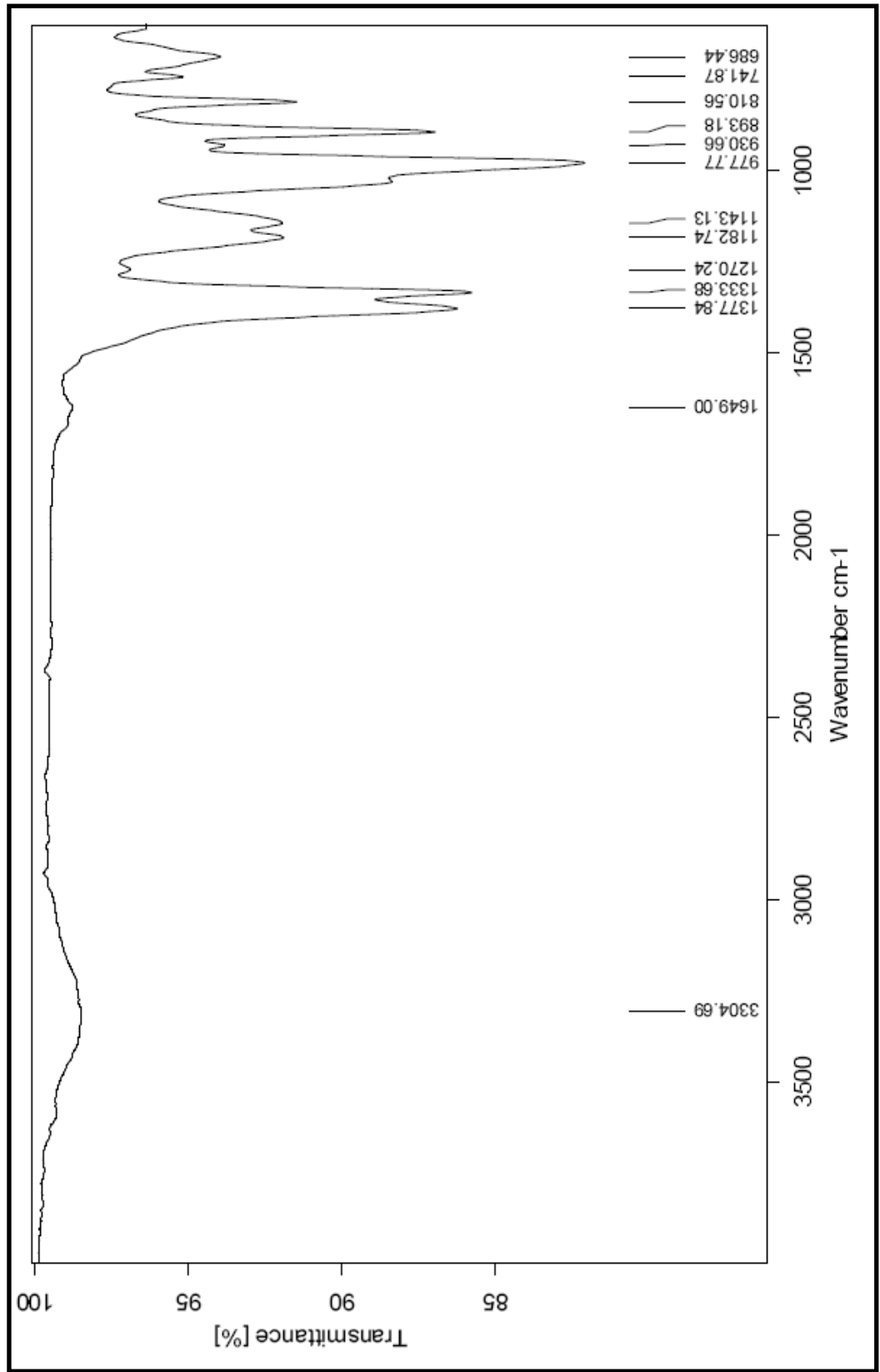
Sasızlıklar ya da yan ürünlerle birlikte Nobleit ağırlı ürün eldesinin gerçekleştiği EX-3 numunesinde 3207 cm^{-1} de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1647 cm^{-1} 'de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. 1371 cm^{-1} ve 1339 cm^{-1} 'de gözlenen pikler asimetrik B(3)-O eğilme hareketine karşılık gelirken, 892 cm^{-1} ve 980 cm^{-1} 'de B(3)-O grubuna ait simetrik eğilme bantları gözlenmektedir. 980 cm^{-1} ayrıca karakteristik B(4)-O grubunun eğilme hareketini de simgelemektedir. 1128 cm^{-1} 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 808 cm^{-1} 'de B(4)-O grubu simetrik eğilme hareketi, 689 cm^{-1} 'de gözlenen bant ise karakteristik hekzaborat anyonuna karşılık gelen titreşim hareketidir.

Kalsiyum borat türlerinin karışımı olmasıyla birlikte yapısında safsızlık da içeren AZ-07 numunesinde 3306 cm^{-1} de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1646 cm^{-1} de

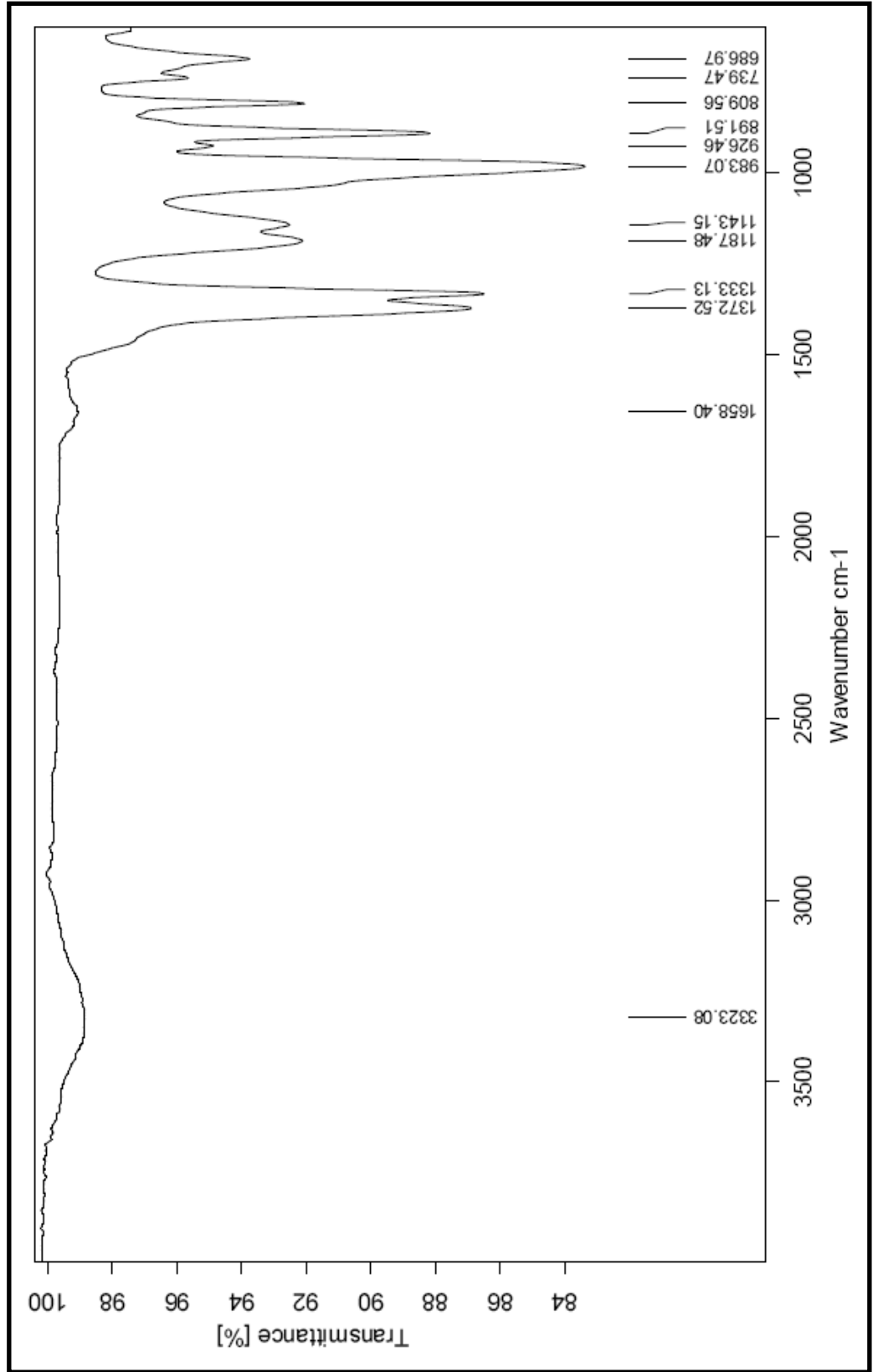
görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. 1371 cm^{-1} ve 1336 cm^{-1} 'de B(3)-O asimetric eğilme bağ hareketi, 973 cm^{-1} ve 891 cm^{-1} 'de ise B(3)-O grubu simetrik bağ hareketi gözlenmiştir. 1182 cm^{-1} 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 812 cm^{-1} 'deki bant B(4)-O grubu simetrik bağ hareketini simgelerken, 973 cm^{-1} 'deki bant ise bu gruba ait karakteristik bir bağ hareketine karşılık gelmektedir. Karakteristik hekzaborat anyon bandı 667 cm^{-1} 'de, düzlem dışı B(3)-O eğilme hareketi ise 744 cm^{-1} 'de elde edilmiştir.

XRD ile ürün karakterizasyonunda Hekzahidrorit olarak analiz edilen AZ-05 numunesinde 3239 cm^{-1} de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1660 cm^{-1} de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. 1372 cm^{-1} ve 1336 cm^{-1} ile 979 cm^{-1} ile 892 cm^{-1} 'de görülen bantlar B(3)-O grubuna ait sırasıyla asimetric ve simetrik eğilme bantlarıdır. 1143 cm^{-1} 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 810 cm^{-1} 'de karakteristik B(4)-O eğilme hareketi gözlenirken, 688 cm^{-1} 'de ise hekzaborat anyonuna ait karakteristik bir bant elde edilmiştir.

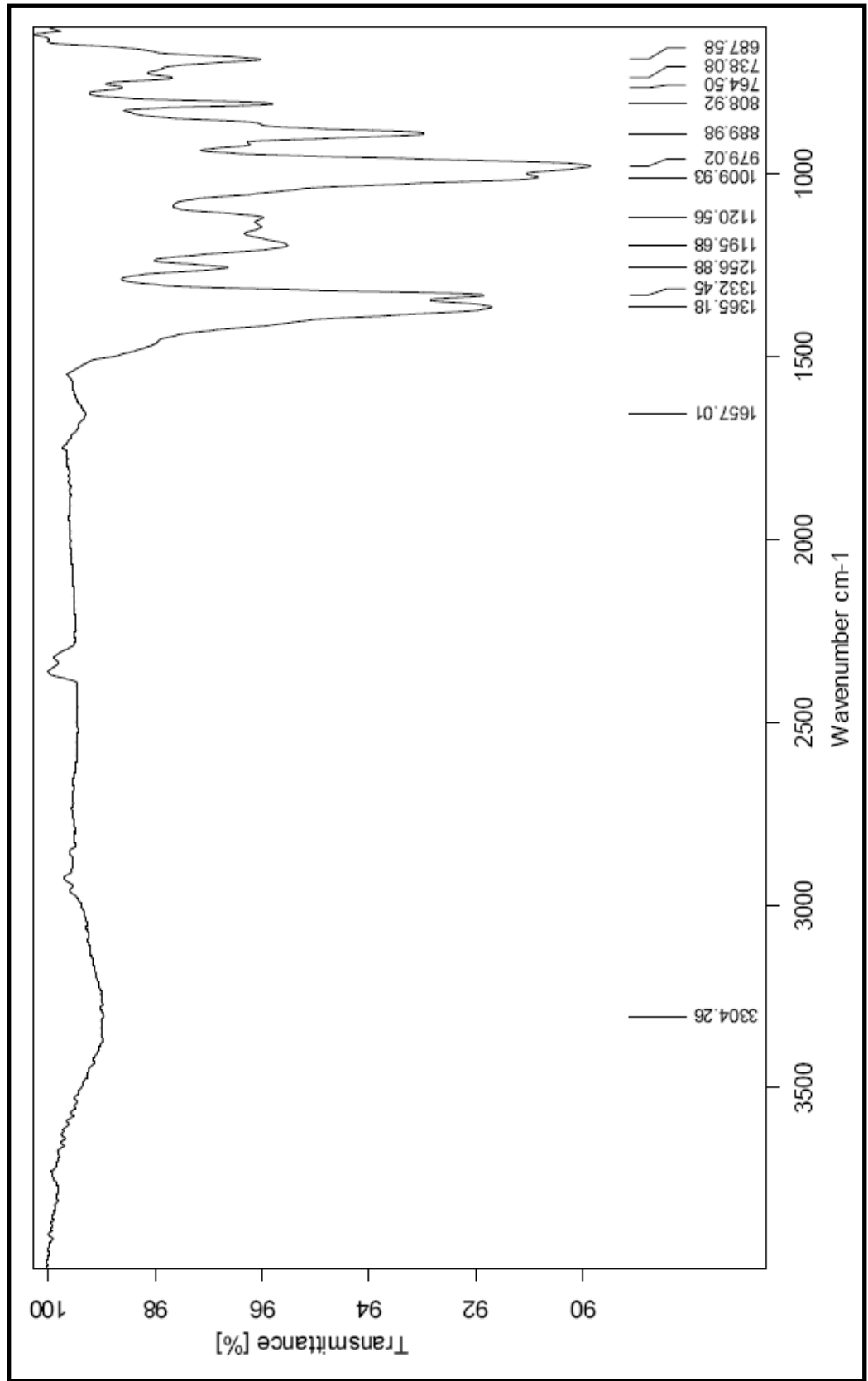
AX-05 numunesinde $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen yarılmış geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1689 cm^{-1} 'de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. 1402 cm^{-1} ve 1320 cm^{-1} ile 879 cm^{-1} 'de görülen bantlar B(3)-O grubuna ait sırasıyla asimetric ve simetrik eğilme bantlarıdır. 1182 cm^{-1} 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 698 cm^{-1} 'de hekzaborat anyonuna ait bağ hareketi gözlenmiştir.



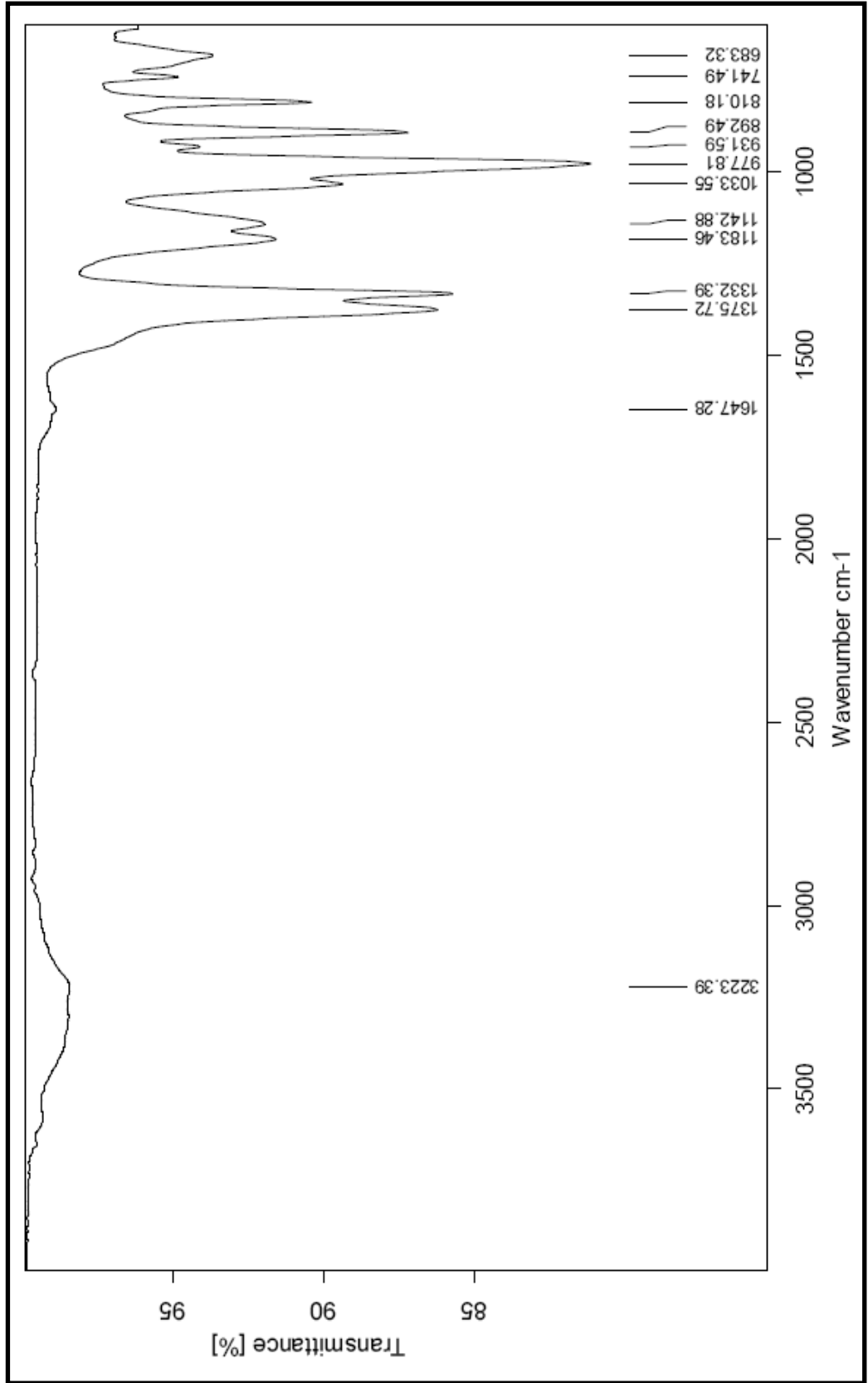
Şekil 4.14 N-1 kodlu numunenin IR spektrumu



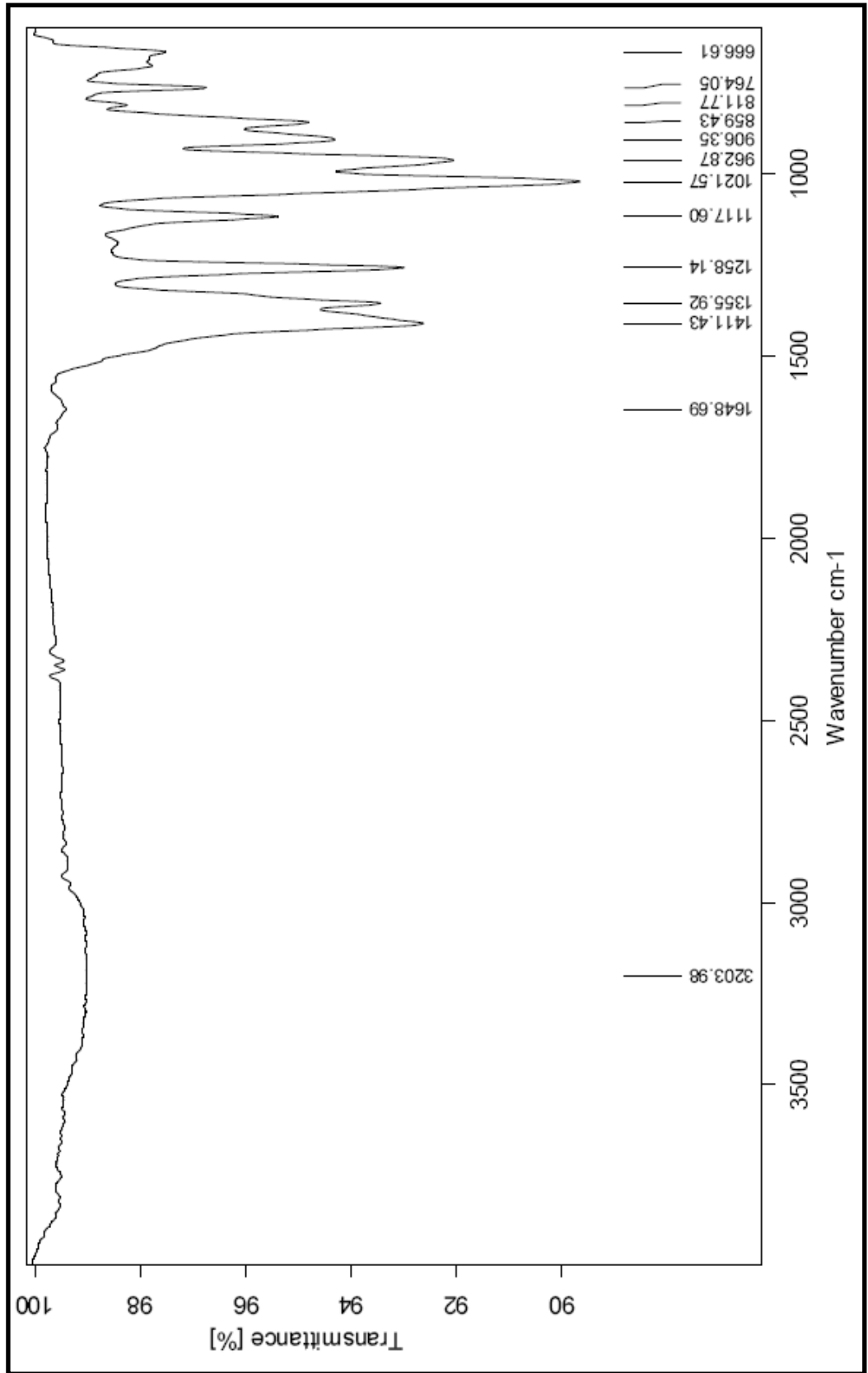
Şekil 4.15 N-1-4 kodlu numunenin IR spektrumu



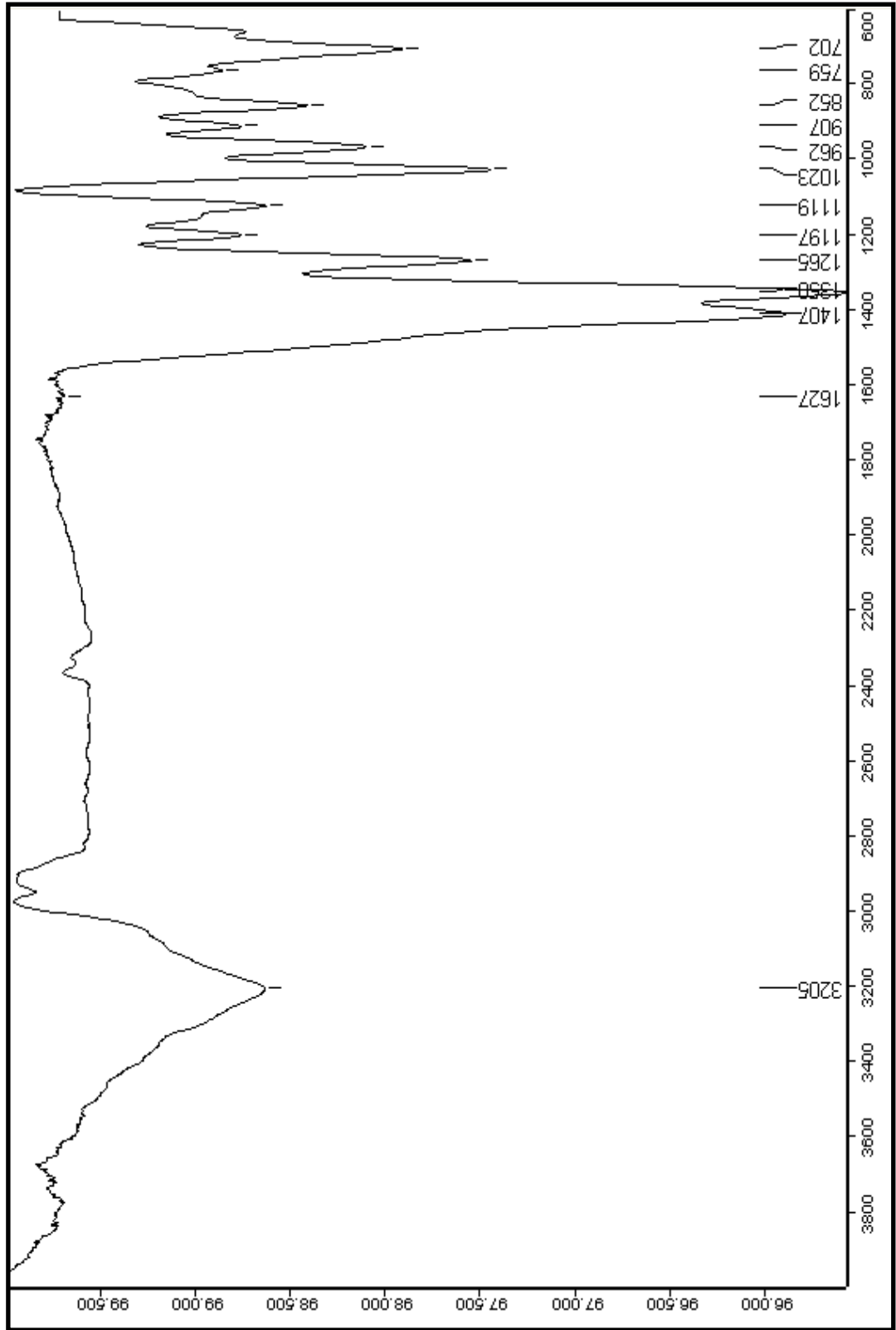
Şekil 4.16 N-1-20 kodlu numunenin IR spektrumu



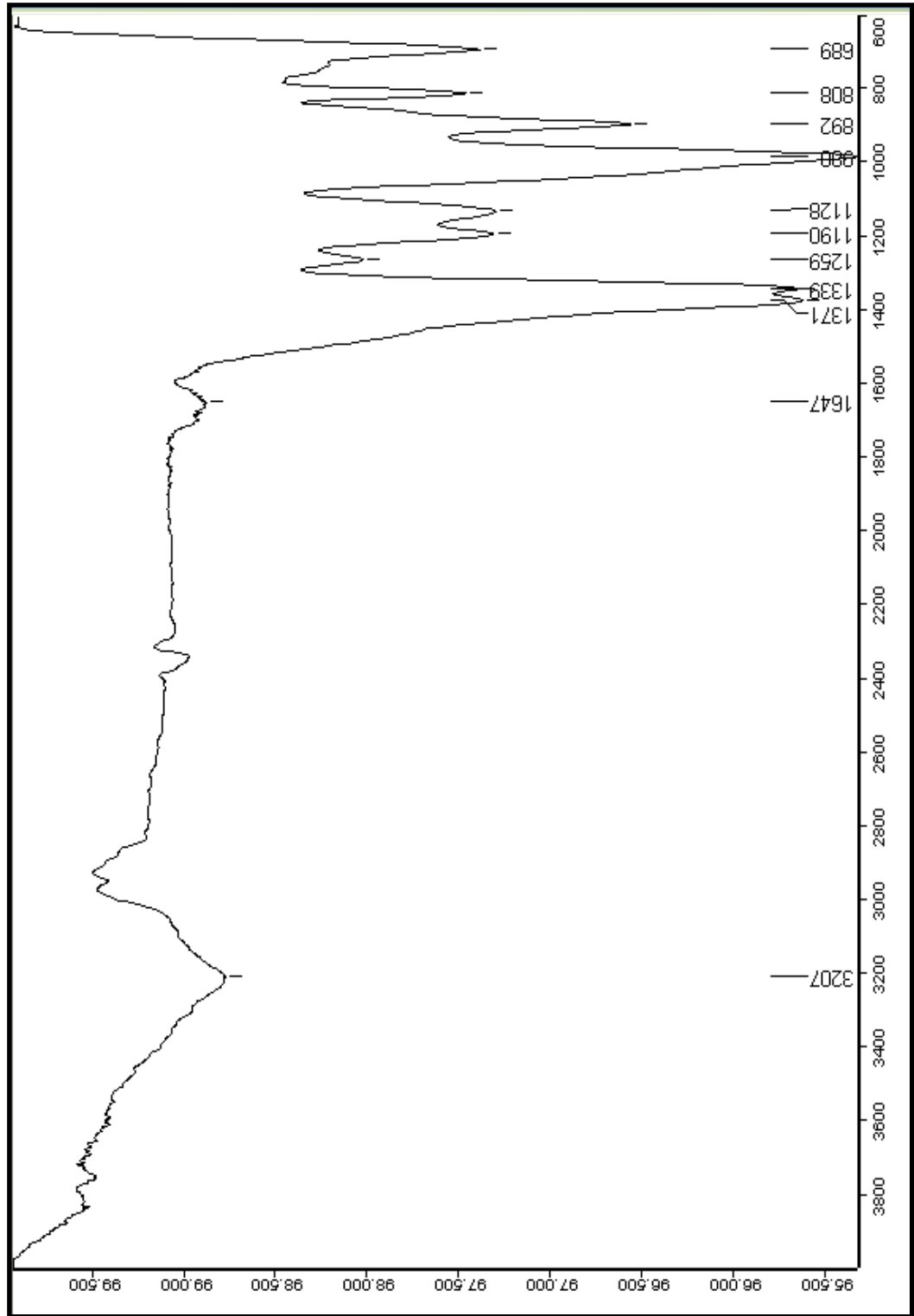
Şekil 4.17 N-1-CO₃ kodlu numunenin IR spektrumu



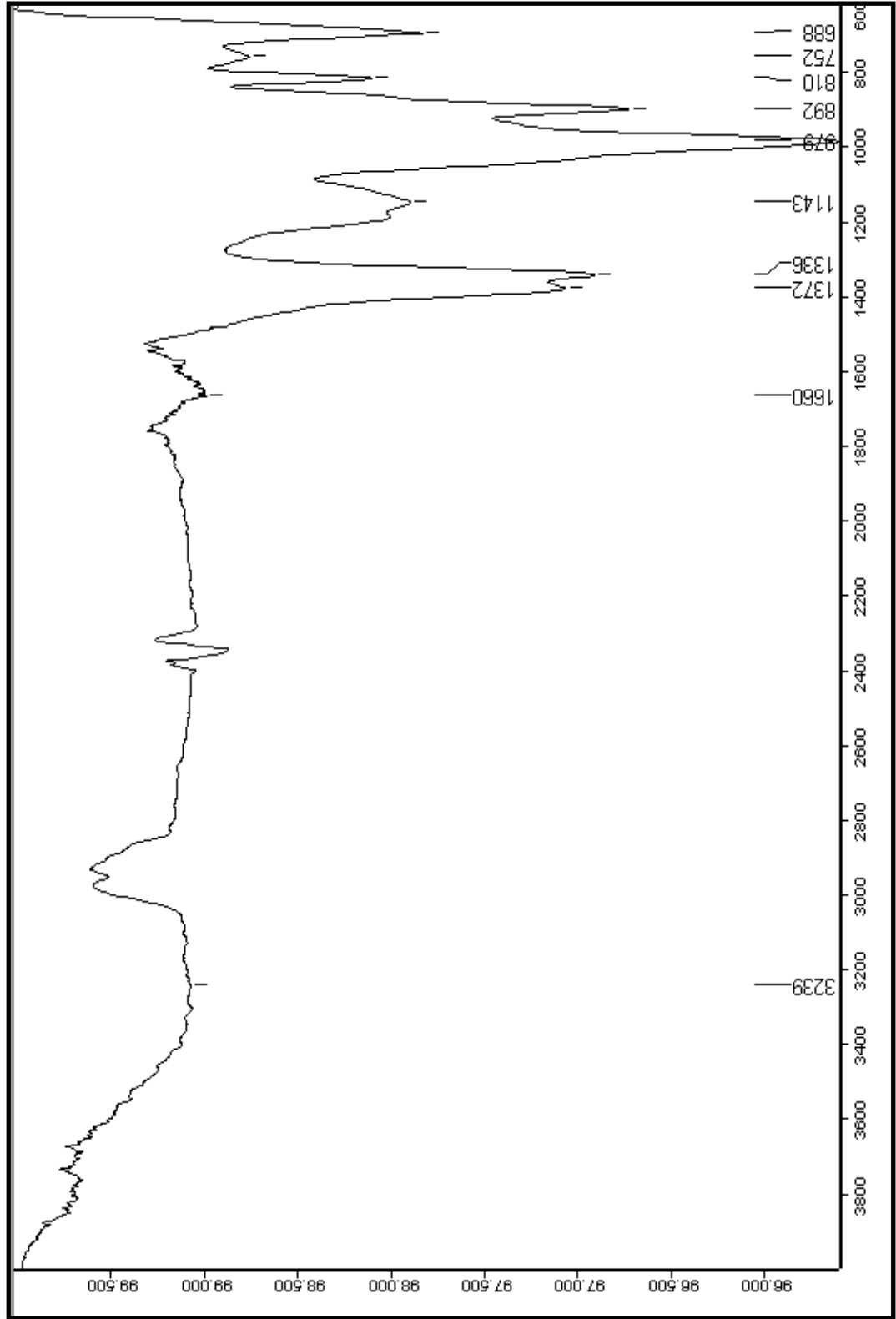
Şekil 4.18 N-1-80 kodlu numunenin IR spektrumu



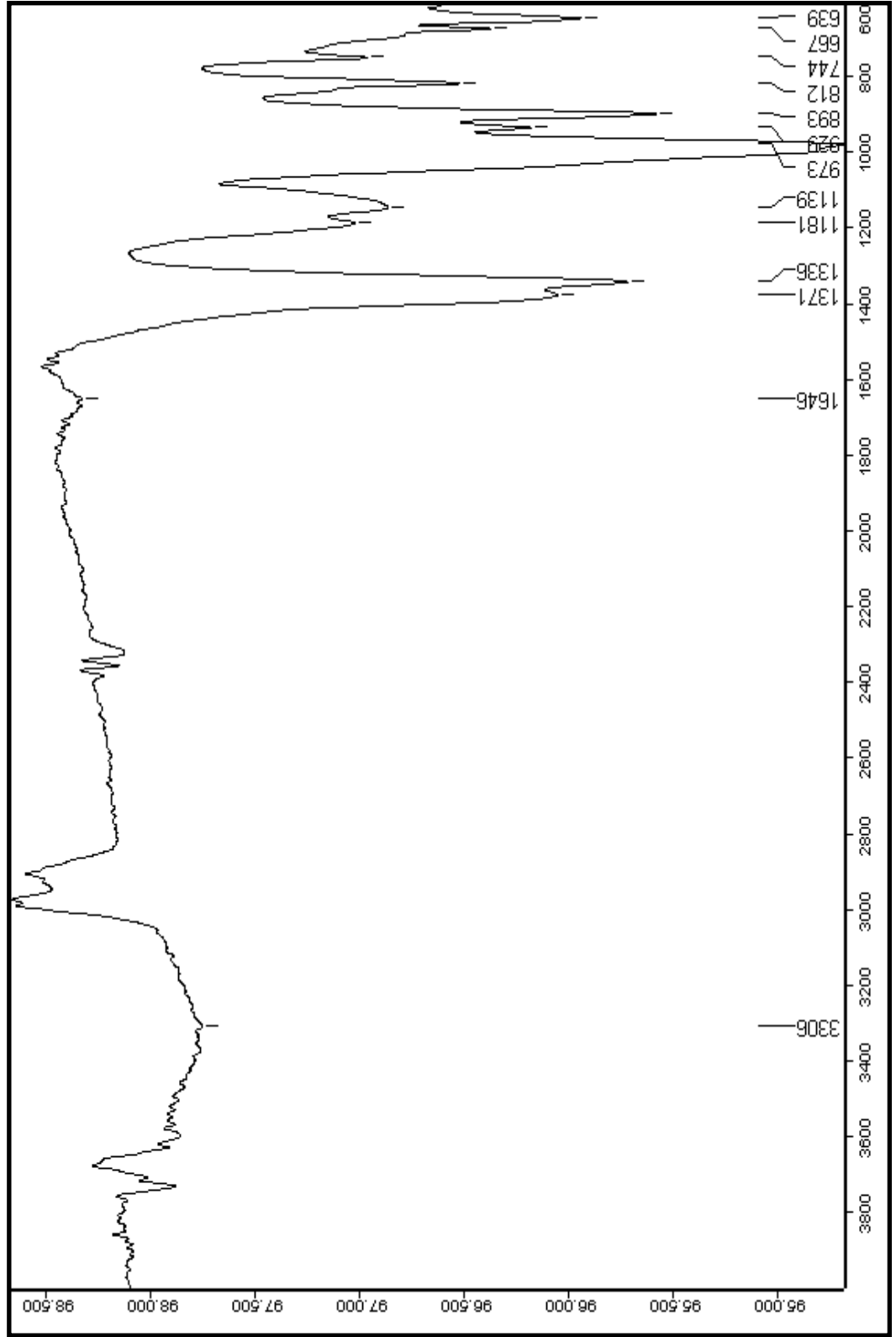
Şekil 4.19 EX-1 kodlu numunenin IR spektrumu



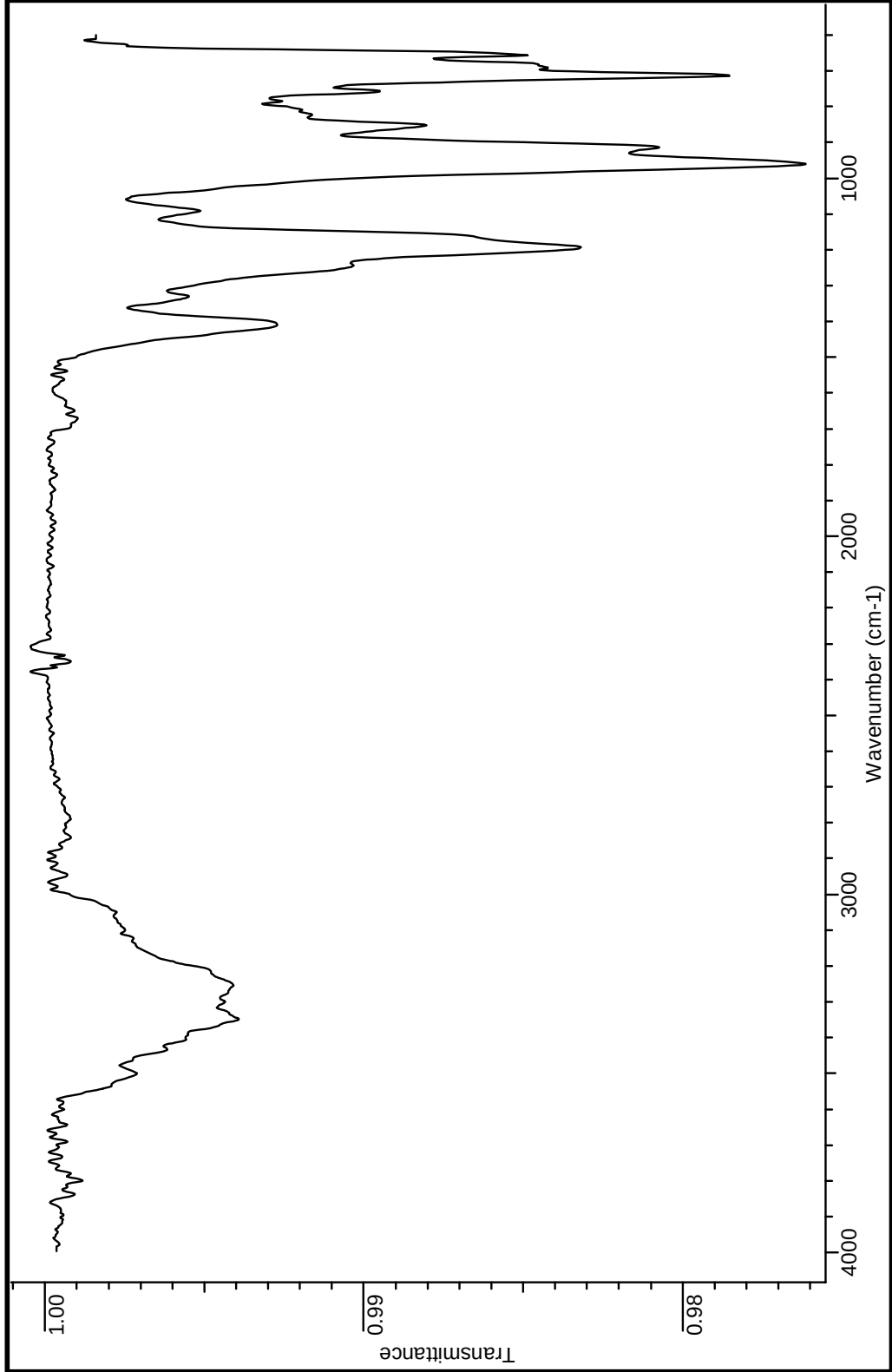
Şekil 4.20 EX-3 kodlu numunenin IR spektrumu



Şekil 4.21 AZ-05 kodlu numunenin IR spektrumu



Şekil 4.22 AZ-07 kodlu numunenin IR spektrumu



Şekil 4.23 AX-05 kodlu numunenin IR spektrumu

Çizelge 4.5 Elde edilen Nobleit türü kalsiyum borat ürünlerinin ve Fabianit türü kalsiyum borat ürününün IR spektroskopisinde gözlenen karakteristik titreşim bantları

Karakteristik Titreşim Modları (cm^{-1}) Ürün Kodu	N-1	N-1-4	N-1-20	N-1-CO ₃	N-1-80
O-H <i>gerilme</i> bandı	3304	3323	3304	3223	3203
H-O-H <i>eğilme</i> bandı	1649	1658	1657	1647	1648
B(3)-O <i>asimetrik</i> titreşim bandı	1377 ve 1333	1372 ve 1333	1365 ve 1332	1375 ve 1332	1411 ve 1355
B(3)-O <i>simetrik</i> titreşim bandı	977 ve 893	983 ve 891	979 ve 889	977 ve 892	962 ve 906
B(3)-O <i>düzlem dışı</i> eğilme bandı	741	739	738	741	764
B-O-H <i>düzlem içi</i> eğilme bandı	1182	1187	1195	1183	1258
B(4)-O <i>simetrik</i> titreşim bandı	810	804	808	810	811
Karakteristik B(4)-O bandı	977	983	979	977	1021
Karakteristik <i>hekzaborat</i> anyon [B ₆ O ₇ (OH) ₆ ²⁻] bandı	686	686	687	683	666

Çizelge 4.6 Elde edilen kalsiyum borat ürünlerinin IR spektroskopisinde gözlenen karakteristik titreşim bantları

Karakteristik Titreşim Modları (cm^{-1}) Ürün Kodu	EX-1	EX-3	AX-05	AZ-05	AZ-07
O-H <i>gerilme</i> bandı	3205	3207	≈ 3300	3239	3306
H-O-H <i>eğilme</i> bandı	1627	1647	1689	1660	1646
B(3)-O <i>asimetrik</i> titreşim bandı	1407 ve 1350	1371 ve 1339	1402 ve 1320	1372 ve 1336	1372 ve 1336
B(3)-O <i>simetrik</i> titreşim bandı	962 ve 907	892 ve 980	879	979 ve 892	973 ve 891
B(3)-O <i>düzlem dışı</i> eğilme bandı	759	-	-	752	667
B-O-H <i>düzlem içi</i> eğilme bandı	1197	1190	1182	1143	1258
B(4)-O <i>simetrik</i> titreşim bandı	759	808	852	810	812
Karakteristik B(4)-O bandı	-	980	-	979	973
Karakteristik <i>hekzaborat</i> anyon [$\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6^{2-}$] bandı	-	689	698	688	667

4.3 Nobleit Türü Kalsiyum Boratların Raman Spektroskopisiyle Karakterizasyonu

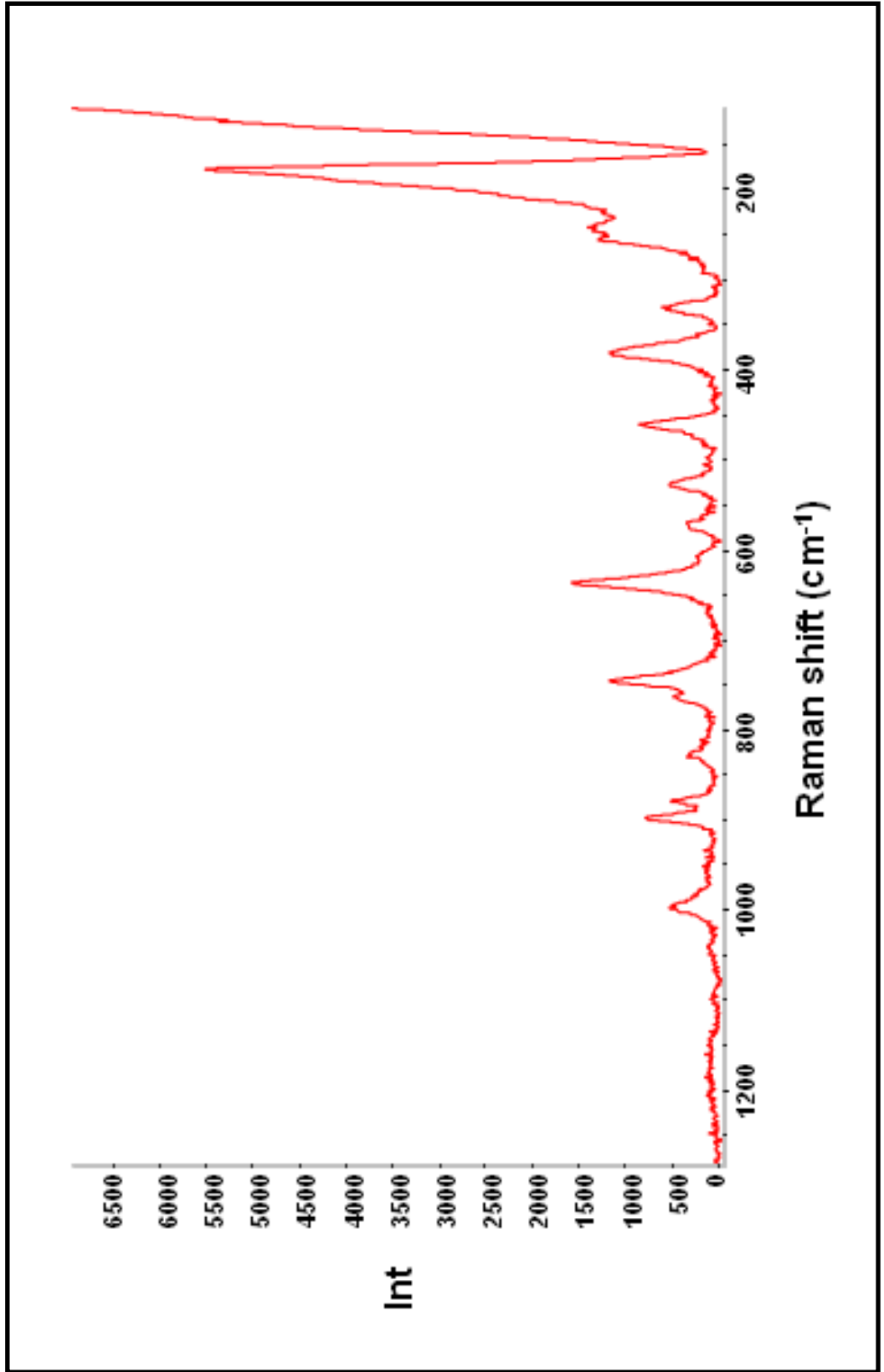
Sentezlenen Nobleit ürünlerinin bir diğer spektroskopik karakterizasyonu Nicolet Almega Dispersive Raman Spektrometresi, 785 nm laser, 50x objective kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez ürünlerinin Nobleit olması nedeniyle, N-1-80 hariç, sadece farklılığı görmek açısından iki Nobleit (N-1 ve N-1- CO_3) ve N-1-80 örneği Raman spektrumu ile incelenerek yorumlanmıştır.

Raman spektroskopisi, borik asit ve borat bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında, simetrileri nedeniyle karakteristik raman-aktif titreşimlere sahip olan bu yapılar için yararlı ve güvenilir bir tekniktir (Yamauchi 2003). İnorganik gruplar ve bu gruplara ait kristal örgü yapılarının Raman titreşimleri, 650 cm^{-1} 'in altında belirgin pikler oluşturarak karakteristik bir parmak izi bölgesi meydana getirirler. Örgü yapısı yaklaşık $100\text{-}225\text{ cm}^{-1}$ 'de, metal-oksit pikleri ise yaklaşık $200\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir. Sunulan Raman spektrumlarında özellikle 200 cm^{-1} civarında gözlenen şiddetli pikler, monoklinik kristal ağ yapısındaki ve psödohekzagonal istiflenmeye sahip Nobleit mineralinin karakteristik örgü titreşimleridir (Erd 1961).

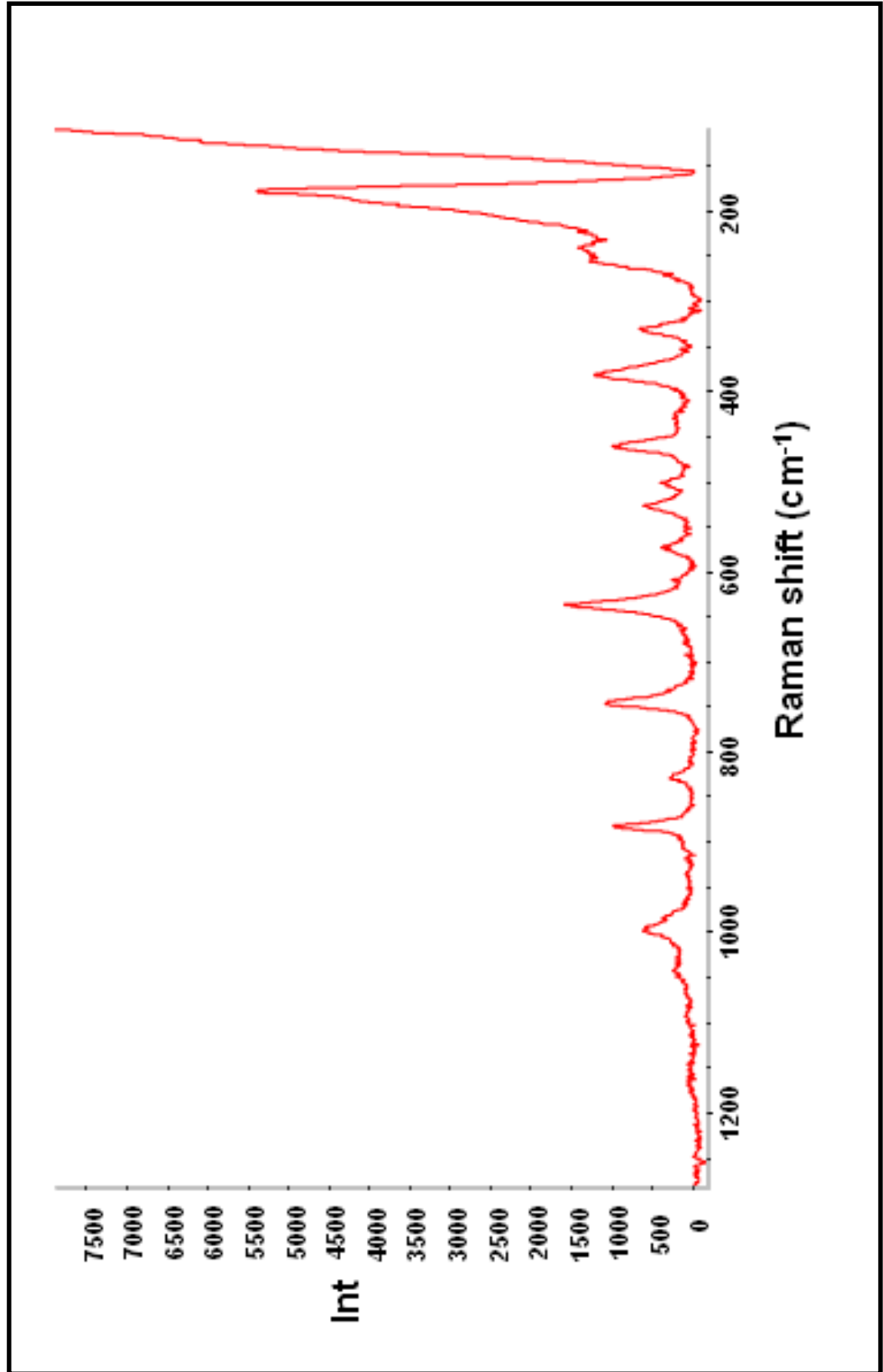
N-1 kodlu numunenin Raman sonuçlarına göre $468, 634, 748, 899$ ve 1002 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, $x\text{CaO}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ yapısının sentezlendiğini göstermektedir. Maniu ve arkadaşlarının (2003), $\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ numunelerinde Raman spektroskopisi ile yapmış oldukları çalışmada yukarıda verilen piklerin bu tür bileşiklerde gözlemlendiği, ancak CaO miktarına bağlı olarak belirtilen dalga sayısında kaymalar meydana geldiğini belirtilmiştir. 1002 cm^{-1} ve 874 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik B(4)-O bağ titreşimleridir. Karakteristik hekzaborat piki 634 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Zhihong 2003). 748 cm^{-1} 'de gözlenen pik düzlem dışı B(3)-O eğilme hareketine karşılık gelmektedir. Özellikle inorganik gruplar ve bu gruplara ait kristal örgü yapılarının Raman titreşimleri, 650 cm^{-1} 'in altında belirgin pikler oluşturarak karakteristik bir parmak izi bölgesi meydana getirirler. Örgü yapısı yaklaşık $100\text{-}225\text{ cm}^{-1}$ 'de, metal-oksit pikleri ise yaklaşık $200\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir. Bu bağlamda monoklinik kristal yapıya ve pseudohekzagonal istiflenmeye sahip N-1 kodlu Nobleit örneğinde, 198 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik hekzaborat polianyonunun örgü yapısına ait titreşime karşılık gelir. Karakteristik Ca-O (metal oksit) bağ titreşimi ise 248 cm^{-1} 'de simetrik, 458 cm^{-1} 'de ise asimetrik olmak üzere iki şekilde ortaya çıkmıştır (Smith 2005). 527 cm^{-1} 'eki pik B(3)-O/B(4)-O birlikte bağ titreşimlerini göstermektedir. 372 cm^{-1} 'de ise B(4)-O grubuna ait bir başka bağ hareketi gözlenmiştir. 660 cm^{-1} 'de herhangi bir pik gözlenmemesiyle birlikte 750 cm^{-1} civarında bir pikin varlığı, hekzaborat anyon yapısına ait BO_3 ve BO_4 gruplarının her ikisinin de bulunduğunu kanıtlamaktadır.

N-1-CO₃ kodlu numunenin Raman sonuçlarına göre 467, 633, 748, 876 ve 1000 cm⁻¹'de gözlenen pikler, $x\text{CaO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ yapısının sentezlendiğini gösteren değerler arasındadır (Maniu 2003). 1000 ve 876 cm⁻¹'de gözlenen pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik B(4)-O bağ titreşim hareketidir. Karakteristik hekzaborat piki 633 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Zhihong 2003). 748 cm⁻¹'de gözlenen pik düzlem dışı B(3)-O eğilme hareketine karşılık gelmektedir. Yine bir Nobleit olan N-1-CO₃ ürünü için ise 195 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli pik hekzaborat polianyonunun örgü yapısına ait titreşime karşılık gelir. Karakteristik Ca-O (metal oksit) bağ titreşimi de 249 cm⁻¹'de simetrik, 463 cm⁻¹'de ise asimetrik olmak üzere iki şekilde ortaya çıkmıştır (Emeléus 1982, Yongzhong 2000). 376 cm⁻¹'de ise B(4)-O grubuna ait bir başka bağ titreşim hareketi gözlenmiştir.

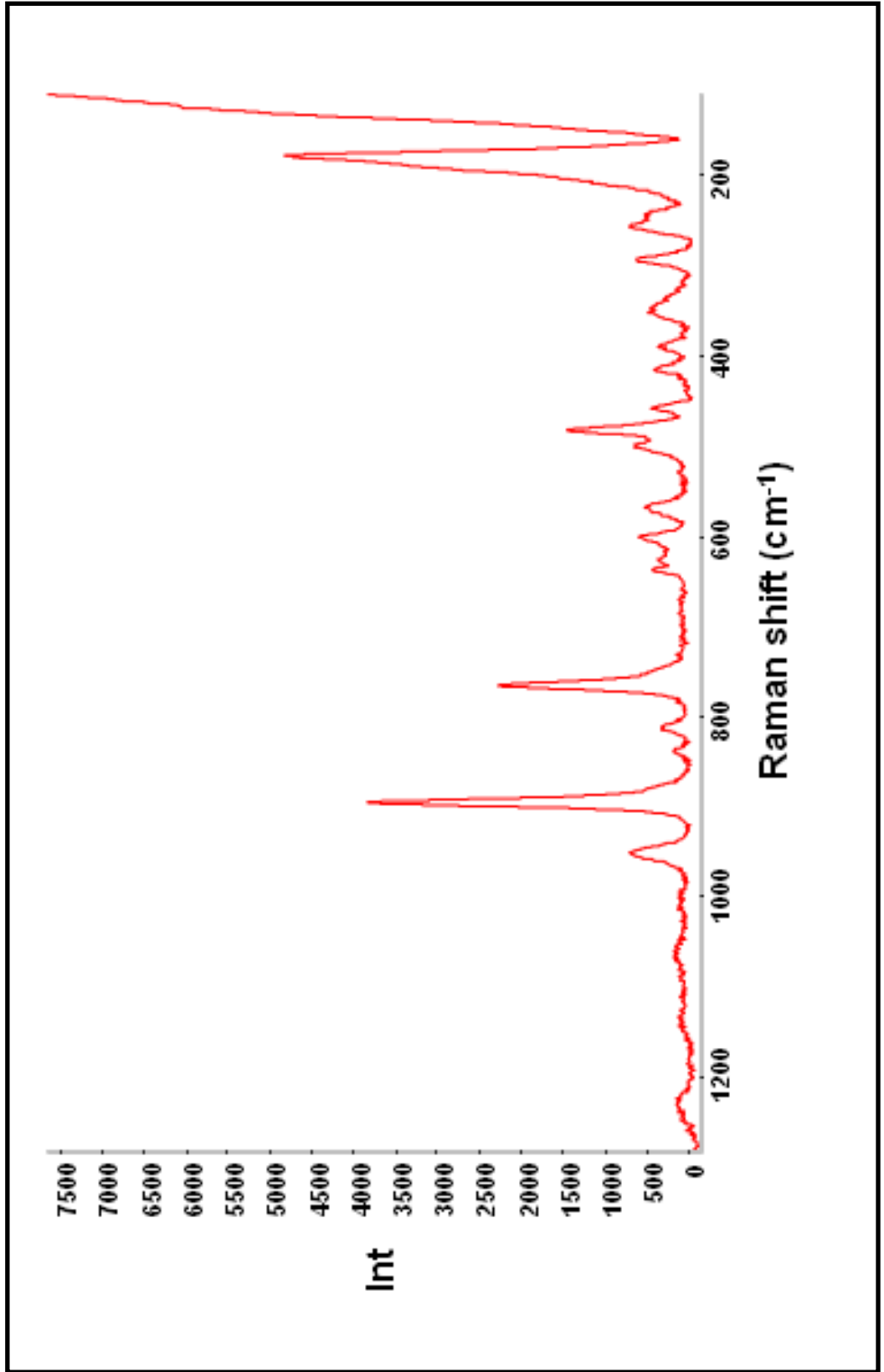
N-1-80 kodlu numunenin Raman sonuçlarına göre $x\text{CaO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$ grubu için bir inceleme söz konusu değildir. Fabianit yapısı $[\text{CaB}_3\text{O}_5(\text{OH})]$ hekzaborat polianyonuna benzer BO₃ ve BO₄ grupları taşımaktadır ancak halka şekli biçimi ve bu trigonal ve tetragonal grupların sayıları Nobleit türü ile aynı değildir. N-1-80 örneğinin yapısında 1 adet BO₃ ve 2 adet BO₄ içeren dimerik yapıda halkalar bulunmaktadır ve daha çok $\text{CaB}_3\text{O}_5(\text{OH})$ formunda gösterilir (Christ 1960, Weir 1966). Bu bilgiler ışığında yapı incelendiğinde, 952 cm⁻¹'de gözlenen pik simetrik B(3)-O bağ hareketidir. 762 cm⁻¹'de gözlenen pik düzlem dışı B(3)-O eğilme hareketine karşılık gelmektedir. Monoklinik kristal yapısındaki Fabianit benzeri N-1-80 ürününde 197 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli pik hekzaborat polianyonunun örgü yapısına ait titreşime karşılık gelir. Karakteristik Ca-O (metal-oksit) bağ hareketi 252 cm⁻¹'de simetrik, 456 cm⁻¹'de ise asimetrik olmak üzere iki şekilde ortaya çıkmıştır (Smith 2005). 351 ve 474 cm⁻¹'de ise B(4)-O grubuna ait başka bağ hareketleri gözlenmiştir.



Şekil 4.24 N-1 kodlu numunenin Raman spektrumu



Şekil 4.25 N-1-CO₃ kodlu numunenin Raman spektrumu



Şekil 4.26 N-1-80 kodlu numunenin Raman spektrumu

Çizelge 4.7 Elde edilen Nobleit türü kalsiyum borat ürünlerinin ve Fabianit türü kalsiyum borat ürününün Raman spektroskopisinde gözlenen karakteristik titreşim bandları

Karakteristik Titreşim Modları (cm^{-1})	Ürün Kodu	N-1	N-1-CO ₃	N-1-80
B(3)-O <i>düzlem dışı</i> eğilme bandı		748	748	762
B(4)-O <i>asimetrik</i> titreşim bandı		1002	1000	952
B(4)-O <i>simetrik</i> titreşim bandı		874	876	900
Karakteristik hekzaborat anyon [B ₆ O ₇ (OH) ₆ ²⁻] bandı		634	633	-
Ca-O grubuna ait <i>asimetrik</i> titreşim bandı		458	463	456
Ca-O grubuna ait <i>simetrik</i> titreşim bandı		248	249	252
Hekzaborat[B ₆ O ₇ (OH) ₆ ²⁻ anyonunun <i>kristal örgü</i> yapısına ait karakteristik titreşim bandı		198	195	197

4.4 Nobleit Türü Kalsiyum Boratların TGA-DTA ile Termal Analizi

Proje kapsamında, alev geciktirici etkileri incelenecek olan kalsiyum borat numunelerinin termal analizleri SHIMADZU marka Thermal Analyzer TA-60 WS/DTG-60 H Simultaneous DTA-TG Apparatus cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Deney azot atmosferinde, 20 $\text{cm}^3 \cdot \text{dak}^{-1}$ gaz akış hızı ve 10°C dak^{-1} ısıtma hızı ile platin hücre içinde yapılmıştır.

Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemiyle, sentezlenen ürünlerin ısınma sonucu camsılaşmalarının ardından bu camsı yapılarının

ısıtmaya devam edildikçe yaklaşık 580°C’de yumuşamaya başladığı ve 610°C’de ise tamamen eridiği literatürden bilinmektedir (Erd 1961). 30 – 900°C arasında sıcaklık taraması ile gerçekleştirilen termal analizde sentetik Nobleit ürününün yapısındaki kristal suyun tamamını yaklaşık 380°C’de kaybettiği gözlenmiştir. Eşzamanlı TGA-DTA analizlerinin birlikte değerlendirilmesi sonucunda da bu su kaybının yine yaklaşık 140°C, 260°C ve 380°C olmak üzere 3 basamakta gerçekleştiği tespit edilmiştir (*Termogramlarda yer alana kırmızı eğri TGA analizini, mavi eğri ise DTA analizini simgelemektedir*).

TGA ve DTA analizlerinde yaklaşık 3-5 mg kadar tartılan N-1 numunesi için ilk su kaybı 145°C civarında % 4,974’lük bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda 1 mol kadar bulunmuştur. Numunenin ikinci su kaybı yaklaşık 257°C civarında % 14,476’lık bir kütle kaybıyla yine TG eğrisindeki azalma ve DTA eğrisindeki ikinci endotermik pik ile gözlenmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda 2,5 mol olarak bulunmuştur. Üçüncü basamakta ise numune son ve tüm su kaybı yaklaşık 374°C civarında toplam % 22,284’lük bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki son endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda 4 mol kadar bulunmuştur. Yani sentetik Nobleit örneği yapısındaki kristal suyun ilk basamakta 1 molünü, ikinci basamakta 1,5 molünü yine son basamakta da kalan 1,5 molünü kaybetmiştir. Böylece Nobleitin formül yapısında gördüğümüz toplam 4 mol ($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) suyun varlığı termal yolla incelen kütle kayıpları sonucunda teyit edilmiştir (Erd 1961, Huang 2009).

N-1-20 numunesi için yaklaşık 3-5 mg kadar tartılan örnekte ilk su kaybı 138°C civarında % 3,488’lik bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda yaklaşık 0,5 mol kadar bulunmuştur. Numunenin ikinci su kaybı 259°C civarında % 13,313’lük bir kütle kaybıyla yine TG eğrisindeki azalma ve DTA eğrisindeki ikinci endotermik pik ile gözlenmektedir. Bu yüzde kütle

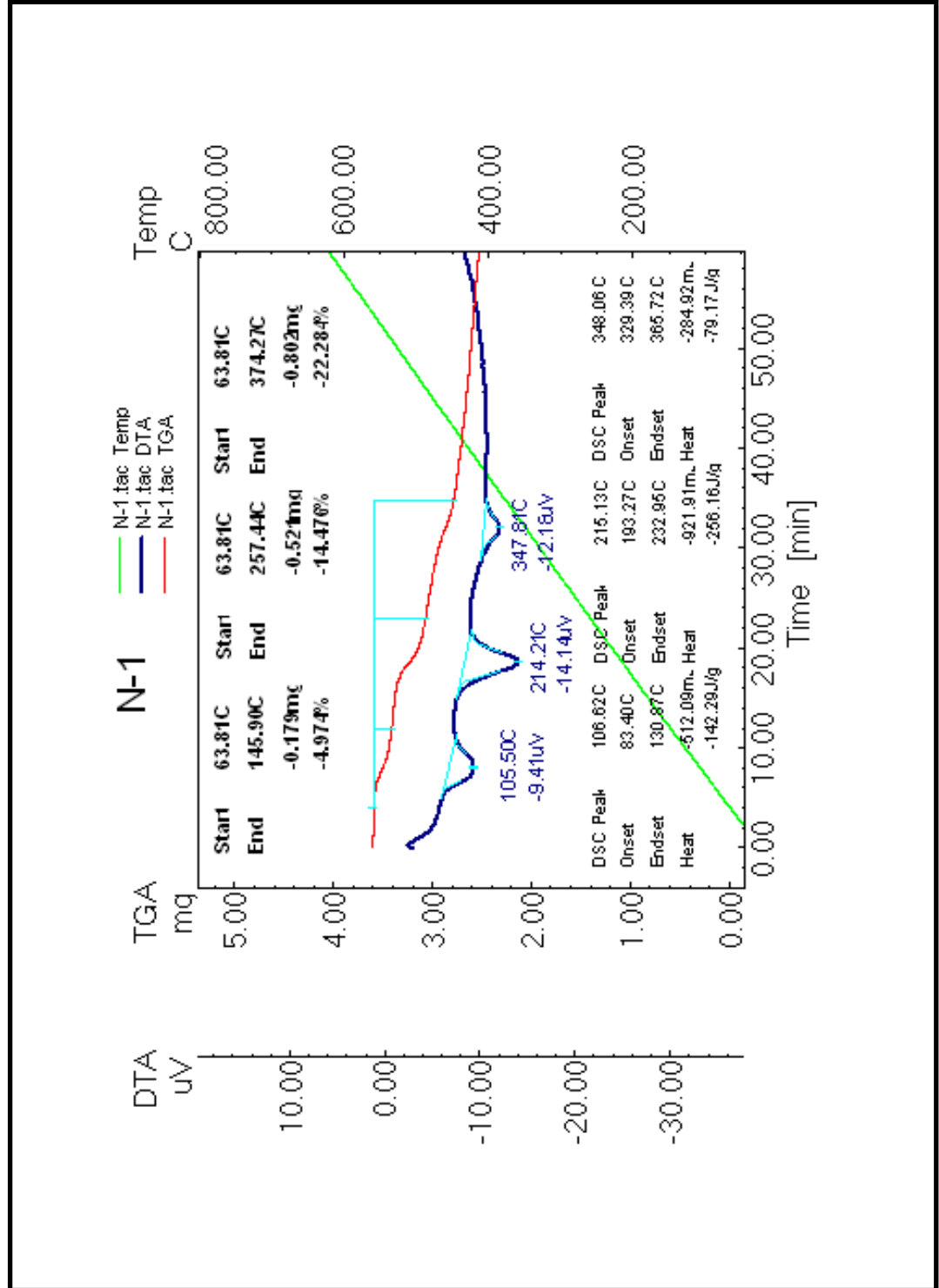
kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda yaklaşık 2,5 mol kadar bulunmuştur. Üçüncü basamakta ise numune son ve tüm su kaybı 377°C civarında toplam % 20,473'lük bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki son endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda 4 mol kadar bulunmuştur. Yani sentetik Nobleit örneği yapısındaki kristal suyun ilk basamakta 0,5 molünü, ikinci basamakta yaklaşık 2 molünü yine son basamakta da kalan 1,5 molünü kaybetmiştir. Böylece Nobleitin formül yapısında gördüğümüz toplam 4 mol ($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) suyun varlığı termal yolla incelenen kütle kayıpları sonucunda bu numune için de teyit edilmiştir (Erd 1961, Huang 2009).

Yine yaklaşık 3-5 mg kadar tartılan N-1- CO_3 numunesi için ilk su kaybı 166°C civarında % 6,297'lik bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda yaklaşık 1 mol kadar bulunmuştur. Numunenin ikinci su kaybı 268°C civarında % 15,161'lik bir kütle kaybıyla yine TG eğrisindeki azalma ve DTA eğrisindeki ikinci endotermik pik ile gözlenmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı da hesaplamalar doğrultusunda yaklaşık 2,5 mol kadar bulunmuştur. Üçüncü basamakta ise numune son ve tüm su kaybını 397°C civarında toplam % 22,576'lık bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki son endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda 4 mol kadar bulunmuştur. Yani sentetik Nobleit örneği yapısındaki kristal suyun, ilk basamakta 1 molünü, ikinci basamakta yaklaşık 1,5 molünü yine son basamakta da kalan 1,5 molünü kaybetmiştir. Böylece Nobleitin formül yapısında gördüğümüz toplam 4 mol ($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) suyun varlığı termal yolla incelen kütle kayıpları sonucunda bu numune için de teyit edilmiştir (Erd 1961, Huang 2009).

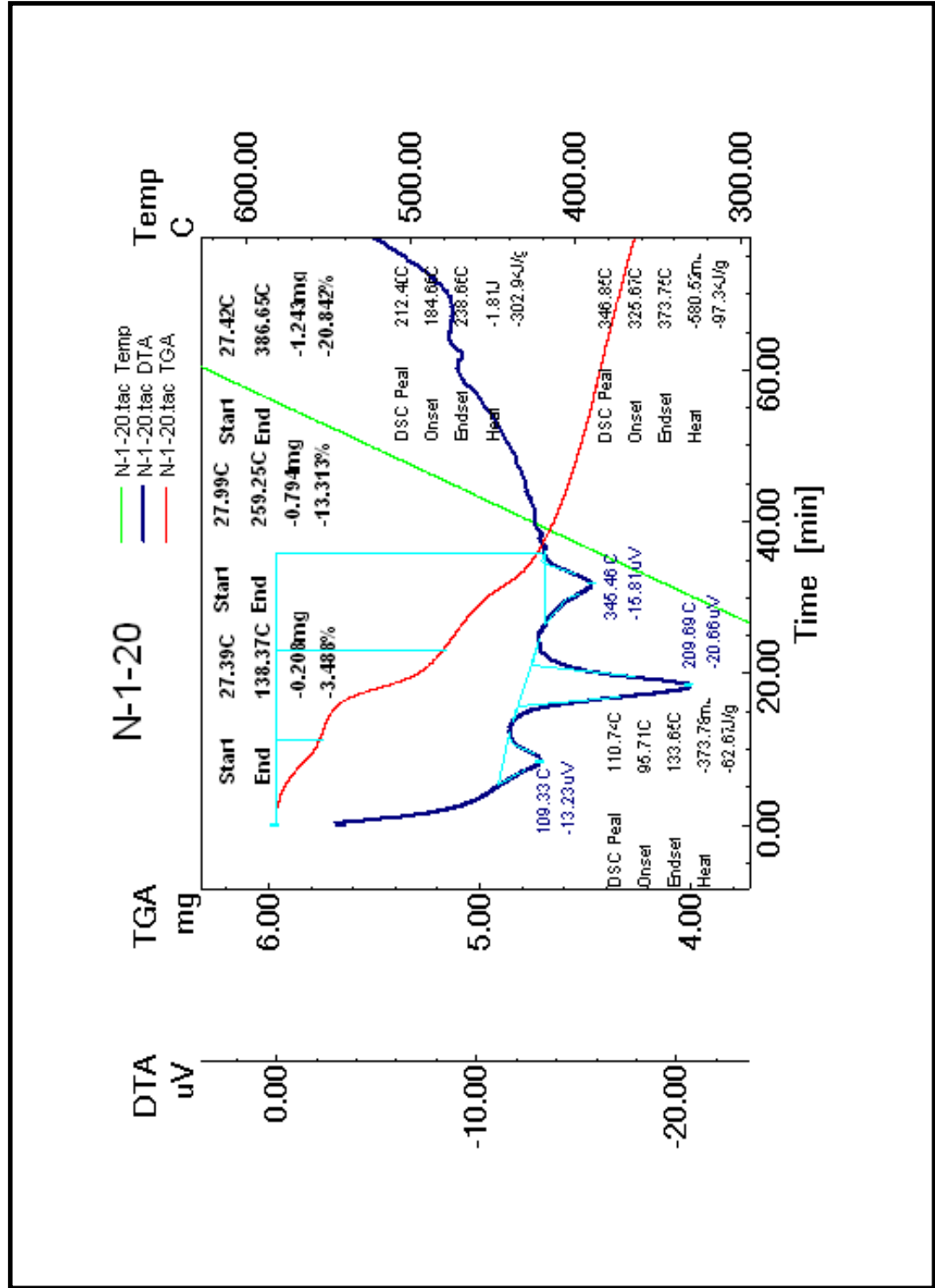
N-1-4 numunesinden de yaklaşık 3-5 mg kadar tartılan örnekte ilk su kaybı 146°C civarında % 5,224'lik bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su

miktarı hesaplamalar doğrultusunda yaklaşık 1 mol kadar bulunmuştur. Numunenin ikinci su kaybı 252°C civarında % 14,448'lik bir kütle kaybıyla yine TG eğrisindeki azalma ve DTA eğrisindeki ikinci endotermik pik ile gözlenmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı da hesaplamalar doğrultusunda yaklaşık 2,5 mol kadar bulunmuştur. Üçüncü basamakta ise numune son ve tüm su kaybı 377°C civarında toplam % 22,673'lik bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki son endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda 4 mol kadar bulunmuştur. Yani sentetik Nobleit örneği yapısındaki kristal suyun, ilk basamakta 1 molünü, ikinci basamakta yaklaşık 1,5 molünü yine son basamakta da kalan 1,5 molünü kaybetmiştir. Böylece Nobleitin formül yapısında gördüğümüz toplam 4 mol ($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) suyun varlığı termal yolla incelen kütle kayıpları sonucunda bu numune için de teyit edilmiştir (Erd 1961, Huang 2009).

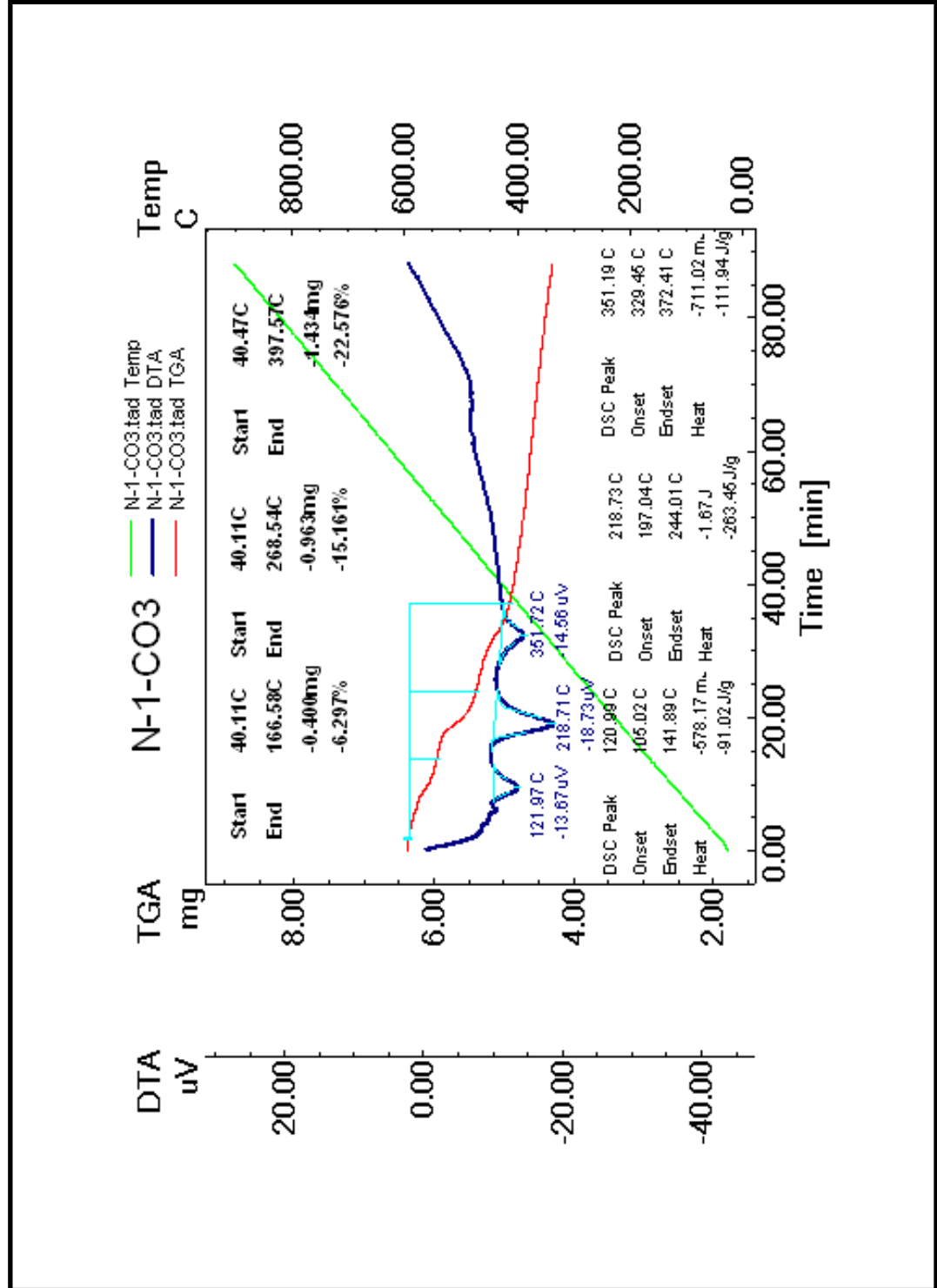
Yaklaşık 3-5 mg kadar tartılan N-1-80 numunesi için de ilk su kaybı 161°C civarında % 6,288'lik bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda yaklaşık 0,5 mol kadar bulunmuştur. Numunenin ikinci su kaybı 274°C civarında % 16,291'lik bir kütle kaybıyla yine TG eğrisindeki azalma ve DTA eğrisindeki ikinci endotermik pik ile gözlenmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda yaklaşık 2 mol kadar bulunmuştur. Üçüncü basamakta ise numune son ve tüm su kaybını 380°C civarında toplam % 20,847'lik bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki son endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda 2,5 mol kadar bulunmuştur. Yani sentetik Fabianit örneği yapısındaki kristal suyun ilk basamakta 0,5 molünü, ikinci basamakta yaklaşık 1,5 molünü yine son basamakta da kalan 0,5 molünü kaybetmiştir. Böylece Fabianitin dimerik formül yapısında gördüğümüz ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kristal suyun varlığı ve bağlı nem içeriği termal yolla incelen kütle kayıpları sonucunda teyit edilmiştir (Erd 1961, Huang 2009).



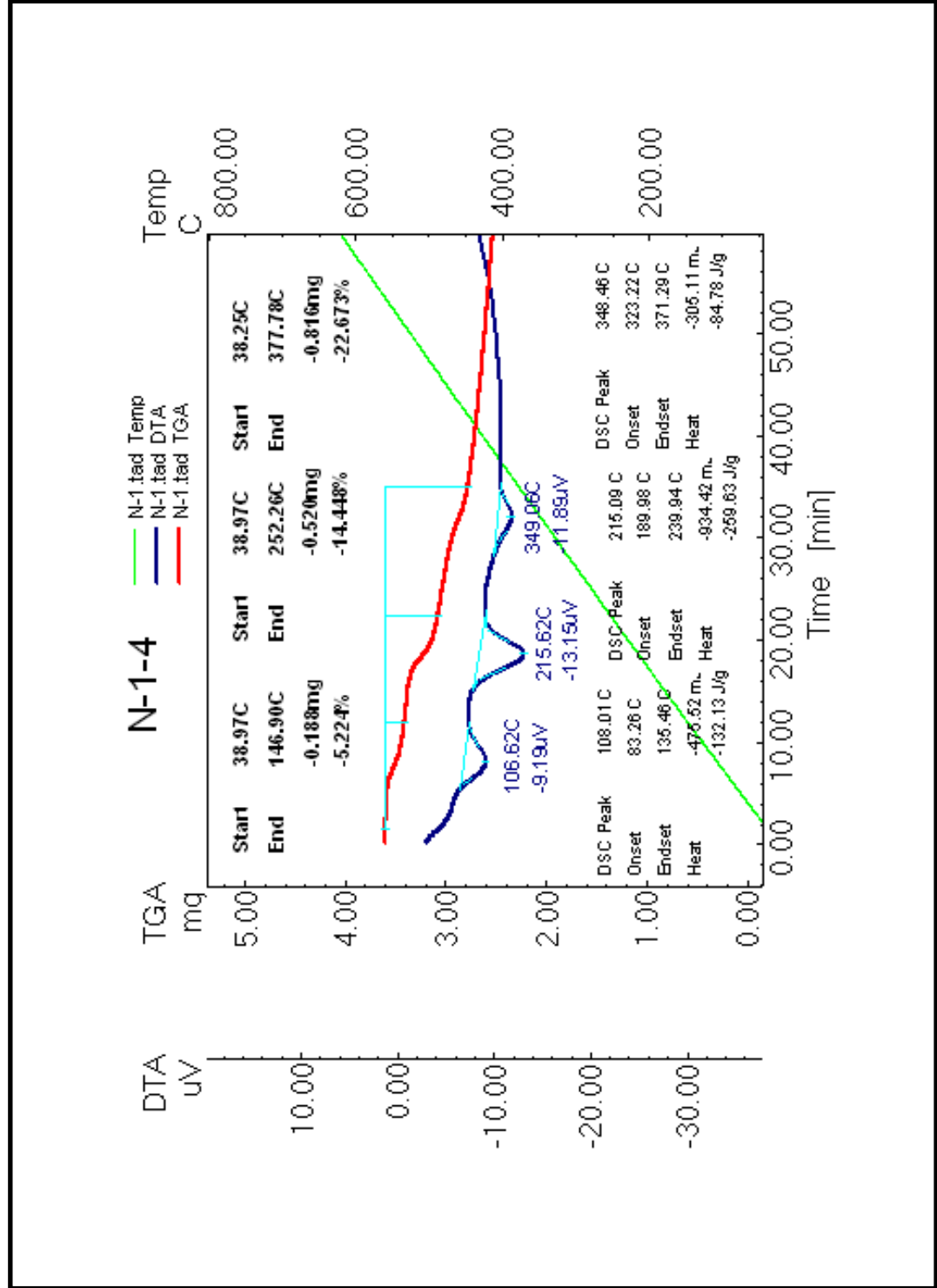
Şekil 4.27 N-1 kodlu numunenin TGA-DTA termogramı



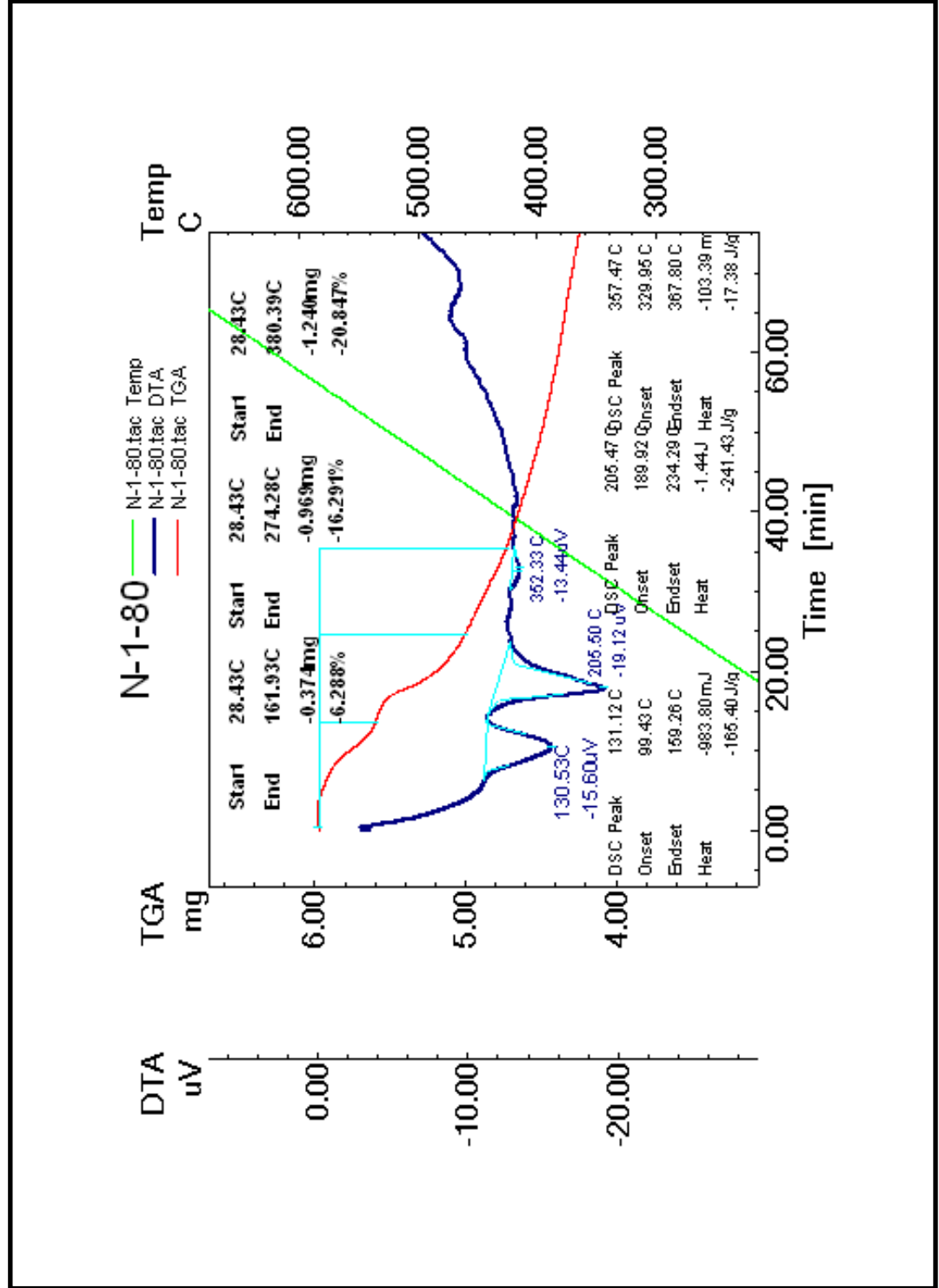
Şekil 4.28 N-1-20 kodlu numunenin TGA-DTA termogramı



Şekil 4.29 N-1-CO₃ kodlu numunenin TGA-DTA termogramı



Şekil 4.30 N-1-4 kodlu numunenin TGA-DTA termogramı



Şekil 4.31 N-1-80 kodlu numunenin TGA-DTA termogramı

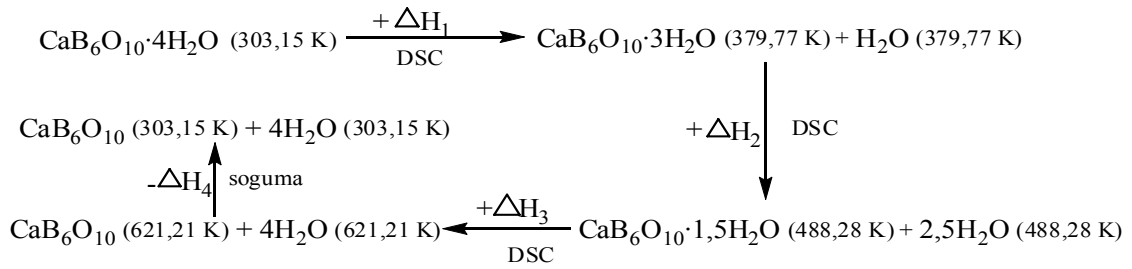
Çizelge 4.8 TGA-DTA termogramlarından hesaplanan su kaybı miktarları ve gözlemlendiği sıcaklıklar

Numune Kodu Su Ayrışma Basamağı ve Sıcaklığı	N-1	N-1-CO₃	N-1-4	N-1-80
Birinci Basamak	145°C 1 mol	166°C 1 mol	146°C 1 mol	161°C 0,5 mol
İkinci Basamak	257°C 1,5 mol	268°C 1,5 mol	252°C 1,5 mol	274°C 1,5 mol
Üçüncü Basamak	374°C 1,5 mol	397°C 1,5 mol	377°C 1,5 mol	380°C 0,5 mol
Toplam Su Kaybı	4 mol	4 mol	4 mol	2,5 mol

TGA-DTA termogramları incelendiğinde, Nobleit yapısında yer alan hegzaborat anyonlarının bor atomuna özgü olarak polimerik halde bulunmaları nedeniyle, yapıdaki kristal su tek seferde değil aşamalı olarak ayrılmıştır. Yapıdaki 4 mol su, polimerik yapının parçalanması sonucu birkaç basamakta kristal örgüden ayrılmıştır. Nobleit minerali, polihedral iskeleti oluşturan altı tane bor atomunun yer aldığı, 3 koordinasyonlu-trigonal (BO₃) ve dört koordinasyonlu-tetrahedral (BO₄) yapıların bütünleşmesi sonucu meydana gelen hegzaborat anyonunu [B₆O₇(OH)₆]²⁻ içermektedir (Erd 1961, Emeléus 1982 ve Jun 1998). Bu koordinasyon sistemi nedeniyle yapıya bağlanan su molekülü, kristal suyu olarak yapıdan kolay ayrılmaz. Örgü yapısındaki bu birimlerin yapıdan kopması için yüksek bir enerji gerekmektedir. Bor elementinin yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olmasının (2190±20°C) sağladığı avantaj (bor içeren bileşik ve bor polimerleri yanmaya son derece dayanıklıdır, Fontain 2008) ile su molekülü yüksek sıcaklıklarda yapıdan ayrılır. Bu özellik alev geciktirici malzeme üretimi üzerine çalışmalarda son derece önemlidir. Moleküldeki kristal su ne kadar

yüksek sıcaklıklarda yapıda tutulabilirse, ürünün katkı maddesi olarak uygulanacağı malzeme de yanmaya karşı o kadar dayanıklı olur. Termogramlardan da görüleceği gibi sentetik Nobleit ürünü yaklaşık 350-400°C'e kadar yapısındaki suyu muhafaza etmiştir. DTA pikleri bir reaksiyonun en maksimum seviyede cereyan ettiği noktayı gösterir. Pik şiddeti ne kadar keskin ve kuvvetliyse reaksiyon da o kadar şiddetli gerçekleşiyor demektir. Örneğin N-1-20 kodlu numunenin termogramı incelendiğinde 2. basamaktaki su kaybının yapıdan ayrılışını gösteren şiddetli bir pik mevcuttur.

DTA pikleri üzerinden hesaplanan enerji değerlerinden yola çıkılarak Nobleit ürünündeki kristal suyun yapıdan ayrılışına ilişkin termokimyasal çevrim, sentezlenen N-1 kodlu Nobleit ürünü için örnek olarak aşağıda verilmiştir. Hesaplanan entalpi değerleri ise termogramlar üzerinde J/g cinsinden yer almaktadır (Huang 2009).



Şekil 4.32 Nobleit'e ait basamaklı su kaybı şeması

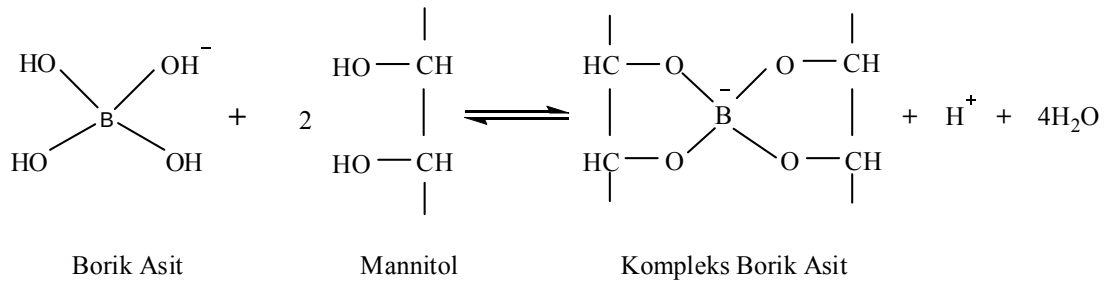
Yapıdaki 4 mol suyun ayrılması ile kalan susuz kalsiyum borat maddesinin soğuma sonrası analiz sonunda camsılaşılarak numune kabına yapıştığı gözlenmiştir. Literatürden Nobleit mineralinin fırında ısıtma sonucu yaklaşık 500°C civarında camsılaştığı, 600°C'nin üzerinde de tamamen eridiği bilinmektedir (Erd 1961). Bor mineralinin yüksek sıcaklıktaki bu camsılaşma özelliği, alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanıldığı malzeme üzerinde koruyucu, camsı bir tabaka oluşturarak oksijenin ürüne erişimini engeller; dolayısıyla da alevin yüzeyle temasını geciktirir (Lewin 1997, Lu 2002).

N-1-80 kodlu numune bir Nobleit örneği olmayıp, daha önce de belirtildiği gibi Nobleit sentezi parametrelerinden sıcaklığın değiştirilmesi sonucu elde edilmiş, literatüre göre Fabianit mineraline benzer yapılar taşıyan bir modifiye metot ürünüdür. Bu ürünün literatürde verilen kimyasal yapısında 1 mol kristal su bulunmasına karşın, elde edilen ürünün termal analizleri sonucunda yaklaşık 2,5 mol kadar su molekülü tespit edilmesi sentezlenen ürünün saf Fabianit olmamasından kaynaklanabilir. Bu durum, verilen orijinal sentetik Nobleit üretim metoduna göre 48°C olan sıcaklığın 80°C'ye çıkarılması, saf Nobleit üretimi için uygun bulunmamıştır.

4.5 Nobleit Türü Kalsiyum Boratların Titrimetrik B₂O₃ ve CaO Tayinleri

Sentezlenen kalsiyum borat numunelerine ait B₂O₃ tayinleri, KEM EBU 610-20B marka otomatik titratör yardımıyla 1,000 mol/L'lik NaOH çözeltisi (Merck) kullanılarak titrimetrik olarak gerçekleştirilmiştir (Köklü 2003, Çakal 2004). Sentez ürünlerinin CaO tayinleri ise tampon çözelti ortamında, EDTA (Na₂H₂Y·2H₂O) ile kompleksleşme titrasyonu sonucu tayin edilmiştir (Gürhan 2005, Ayar 2007).

B₂O₃ tayininde bir asit-baz reaksiyonuna göre yapılan analiz, Şekil 4.33'te görülen teori temel alınarak gerçekleştirilir. Buna göre bir şeker türevi olan mannitol ile (burada aynı görevi üstlenen başka diollerde olabilir) borik reaksiyona girer ve kompleksleşen ürünün dışında ortama bir adet H⁺ iyonu verilir. Açığa çıkan H⁺ iyonu, birebir B₂O₃ miktarına denk geldiği için NaOH ile tayin edilerek yüzde B₂O₃ miktarı hesaplanır.



Şekil 4.33 Borik asit-mannitol reaksiyonu

Örneklere ait titrimetrik olarak bulunan B_2O_3 ve CaO miktarları sırasıyla çizelge 4.9 ve çizelge 4.10'da sunulmuştur.

Çizelge 4.9 Kalsiyum borat numunelerinde B_2O_3 miktarları

Numune Kodu	% B_2O_3
Nobleit	60,80(*) ve 61,98 (**)
N-1	$62,49 \pm 0,28$
N-1-4	$61,51 \pm 0,29$
N-1-20	$61,99 \pm 0,25$
N-1-CO₃	$61,43 \pm 0,37$
N-1-80	$59,70 \pm 0,15$
EX-1	$64,80 \pm 0,19$
EX-3	$64,10 \pm 0,43$
AX-05	$28,93 \pm 0,61$
AZ-05	$30,31 \pm 0,22$
AZ-07	$49,53 \pm 0,36$

(*) Doğal Nobleit mineralinin içerdiği B_2O_3 miktarını gösterir (Erd 1961).

(**) Sentetik numune için hesaplanan B_2O_3 değerini gösterir (doğal mineral yapısındaki safsızlıklar hariç, sadece B_2O_3 , CaO ve H_2O içeren) (Erd 1961).

Titrasyon analiz sonuçları incelendiğinde, bütün Nobleit ürünlerinin (Fabianit ürünü de dahil), yaklaşık % 60 civarında B_2O_3 içerdiği görülmüştür. Bilindiği gibi elementel borun ergime sıcaklığı oldukça yüksektir ($2190 \pm 20^\circ C$). Bu nedenle sentezlenen ürünlerdeki B_2O_3 miktarı önemli bir parametredir. Uygulanan metotla sentezlenen Nobleit ürünlerinin B_2O_3 miktarı, diğer alev geciktirici ürünlerin içerdiği B_2O_3 miktarı (Gürhan 2005, Ayar 2007) ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir değerde elde edilmiştir. Bor içeren bileşik ve bor polimerleri yanmaya oldukça dayanıklıdır. Alev geciktirici malzeme üretiminde bor bileşiği içeriği ve kristal su molekülünün muhafaza edilebildiği sıcaklık son derece önemlidir.

Çizelge 4.10 Kalsiyum borat numunelerinde bulunan CaO miktarı

Numune Kodu	% CaO
Nobleit	16,96(*) ve 16,64(**)
N-1	17,50
N-1-4	17,39
N-1-20	18,00
N-1-CO₃	14,48
N-1-80	30,97
EX-1	12,85
EX-3	18,13
AX-05	38,82
AZ-05	29,26
AZ-07	28,64

(*) Doğal Nobleit mineralinin içerdiği CaO miktarını gösterir (Erd 1961).

(**) Sentetik numune için hesaplanan CaO değerini gösterir (doğal mineral yapısındaki safsızlıklar hariç, sadece B₂O₃, CaO ve H₂O içeren) (Erd 1961).

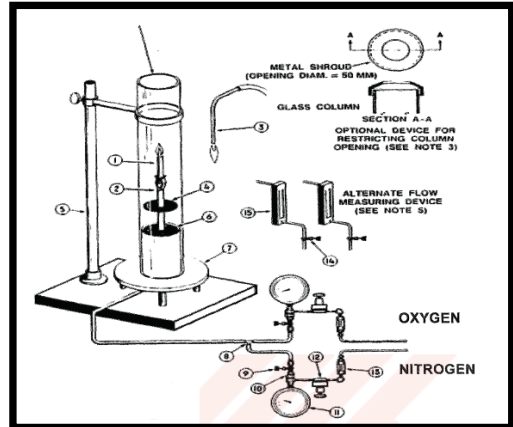
EDTA ile yapılan titrimetrik analiz sonuçları incelendiğinde ise % CaO değerleri literatürdeki sonuçlara yakın elde edilmiştir (Erd 1961 ve Pillonen 2005). Nobleit örneklerinden N-1, N-1-4, N-1-20 için yaklaşık % 17-18, N-1-CO₃ kodlu örnek için ise yaklaşık % 14,5 oranında CaO bulunmuştur. N-1-CO₃ numunesi için biraz daha az bir değer bulunması başlangıç reaktifi kalsiyum oksit kaynağı olarak doğrudan CaCO₃'ın kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu değerler kalsiyum oksit kaynağının farklılığına göre literatürde de farklılıklar göstermektedir; ancak buradaki ufak farklılıkların Nobleit ürün oluşumuna olumsuz bir etkisi söz konusu değildir.

4.6 Ahşap Yüzeyi Koruyucu, Kalsiyum Borat İçeren Yüksek Sıcaklık Boyasında Alev Geciktirici Etki Tayini

Ahşap yüzeyi koruyucu sentetik boya üretiminin ardından Şekil 4.34'te verilen Dynisco marka LOI tayin cihazı numune bölmesine uygun olarak, belirli ölçüde ve aynı kesitte alınmış ahşap örnekleri kalsiyum borat içeren silikon esaslı boya bir fırça yardımıyla homojen bir biçimde boyanıp kurumaya bırakılmıştır. Her bir numune için boyama işlemi kuruduktan sonra üçer defa tekrarlanmıştır. Böylece yüzeyi üç kat boya ile kaplanmış olan ahşap numune alev testi uygulamaları için hazır hale getirilmiştir. Numuneler ASTM D2863 standardına uygun olarak oksijen ve azot gazları atmosferinde yakılmıştır. Numuneler standarda uygun olarak, Şekil 4.34'te verilen düzenekte cam fanus içindeki özel bölmeye yerleştirildikten sonra O₂ ve N₂ gazlarının belirlenen oranlarda ortama aşağıdan verilmesiyle bütan gazı kaynaklı alev ile tutuşturularak yakılmıştır. Alev, numune yüzeyinde 30 saniye boyunca her beş saniyede bir konum değiştirilerek sürekli hareket ettirilmiştir. Amaç numune yüzeyinin her tarafında mümkün olduğunca homojen bir alev ortamı sağlamaktır. Orijinal sentez metoduna göre elde edilen ve yöntem üzerinde çeşitli parametrelerin değiştirilmesiyle elde edilen diğer Nobleit ürünleri de kıyaslamak açısından teste tabi tutulmuştur.



(a)

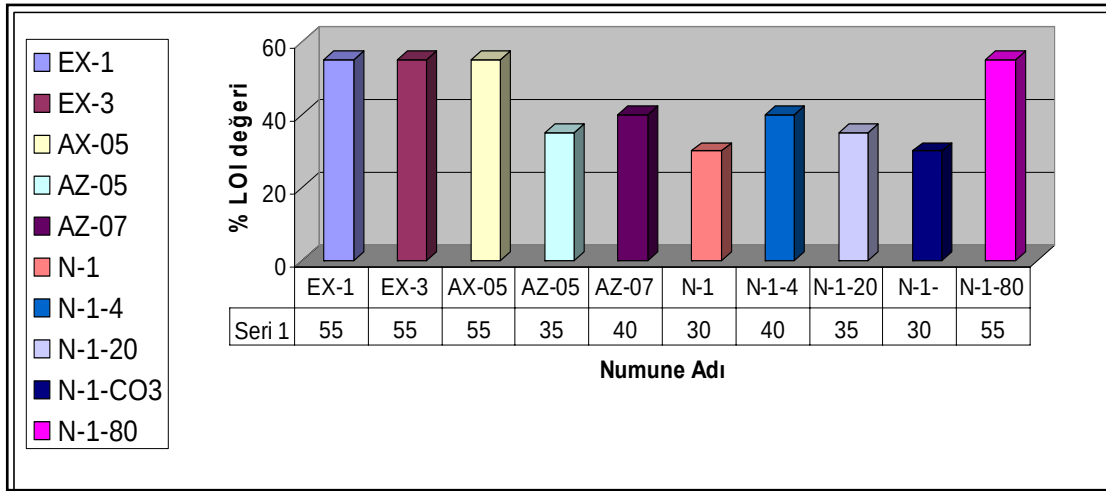


(b)

Şekil 4.34 Dynisco marka LOI tayin cihazı ve ASTM D 2863 standardına göre çalışma prensibinin şematik gösterimi

Nobleit ürününü silikon esaslı bağlayıcı ile yüksek sıcaklık boyası sentezi içine katılarak ahşap yüzeyini, poliüretan sünger içine katılarak otomotiv ve döşeme sanayilerinde kullanılan süngeri ve de fenol-formaldehit termoset reçine türevi olan novalağa sentez esnasında ilave edilerek aleve karşı dayanma ya da geciktirme testlerine tabi tutulmuştur. Bu noktada boya içerisinde tüm Nobleit numuneleri denenmiş, en yüksek LOI değerinin N-1-4 kodlu Nobleit örneğinde elde edilmesiyle beraber sünger ve novalak reçine üretimlerinde alev geciktirici olarak bu örnek kullanılmıştır.

Buna göre EX-1, EX-3, AX-05, AZ-05, AZ-07, N-1, N-1-4, N-1-20, N-1-CO₃ ve N-1-80 kodlu örneklerin sırasıyla yüzde limit oksijen indeks (LOI) değerleri %55, %55, %55, %35, %40, %30, %40, %35, %30 ve %55 olarak tayin edilmiş ve bu değerler grafiksel olarak şekil 4.35’te sunulmuştur.



Şekil 4.35 Ahşap yüzeyinde kalsiyum boratları içeren yüksek sıcaklık boyalarının limit oksijen indeks (LOI) değerleri

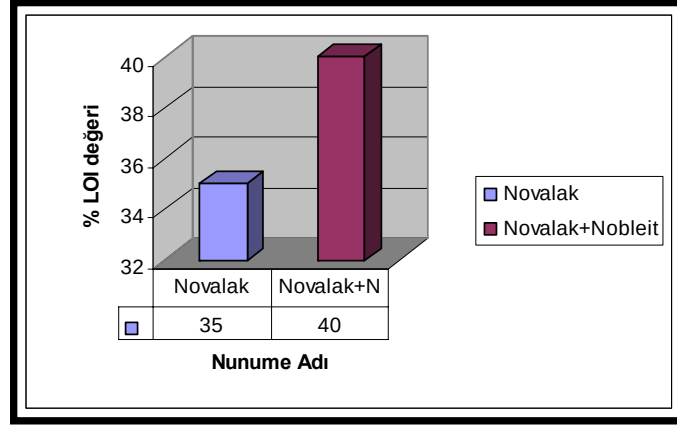
Örneklerin literatüre göre alev geciktirici olabilme sınırı olan %26-28 LOI değerini aştığı için ahşap malzemelerde yüzey boyası içerisinde aleve bir miktar dayanıklılık sağlayarak alevi geciktirebildiği izlenmiştir. Ancak bu durum çinko boratlarla karşılaştırıldığında daha etkin bir sonuç elde edilemediği gözlenmiştir. Benzer bir işlem *Kimetsan Kimya Mad. Met. End. İç ve Dış. Tic. Müh. Müş. Ltd. Şti.* ticari boya fabrikasında endüstriyel olarak denenerek, nanoboyuta indirgenmiş Nobleit tanecikleri

boya malzemesi içerisine katılmış ve alev geciktiriciliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, firmanın alev geciktirici malzeme olarak kullandığı çinko borat türleriyle karşılaştırılmış ve alev geciktirici katkı maddesi etkinlikleri yaklaşık olarak, %8 *Nobleit* = %1 *Çinko Borat* denkliği olarak bulunmuştur.

Bilindiği gibi çinko boratlar özellikle ATH ile birlikte kullanıldıklarında son derece etkili olan alev geciktirici malzemelerdir. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda yüksek sıcaklık boya içerisnde alev geciktirici ve duman bastırıcı pigment olarak rol oynayan çinko boratların LOI değerleri %55 maksimum seviyede tespit edilmiştir (Ayar 2007). Sentetik *Nobleit* ilavesi ile malzemelerde bu değer elde edilememiştir. Ancak LOI test sonuçları incelendiğinde EX-1, EX-3, AX-05 ve N-1-80 kodlu kalsiyum borat ürün karışımlarının mevcut olduğu örneklerde LOI indeksinin çinko boratlardaki gibi maksimum seviyeye (%55) ulaştığı gözlenmiştir. Buradan *Nobleit* ürünün tek başına kullanıldığında alev geciktirici etkisinin diğer güçlü alev geciktiriciler (fosforlu ve halojenli bileşikler, çinko borat, ATH vb) kadar etkin olmadığı sonucuna varılmıştır. Kalsiyum borat ürün karışımının kullanımı daha avantajlı bir durum oluştursa da bu çalışmada, doğada mineral olarak çok az bulunan ama işlenir hali mevcut olmayan bu mineralin saf sentetik formu sentezleyerek tek başına alev geciktirici etkinliğini incelemek amaçlanmıştır.

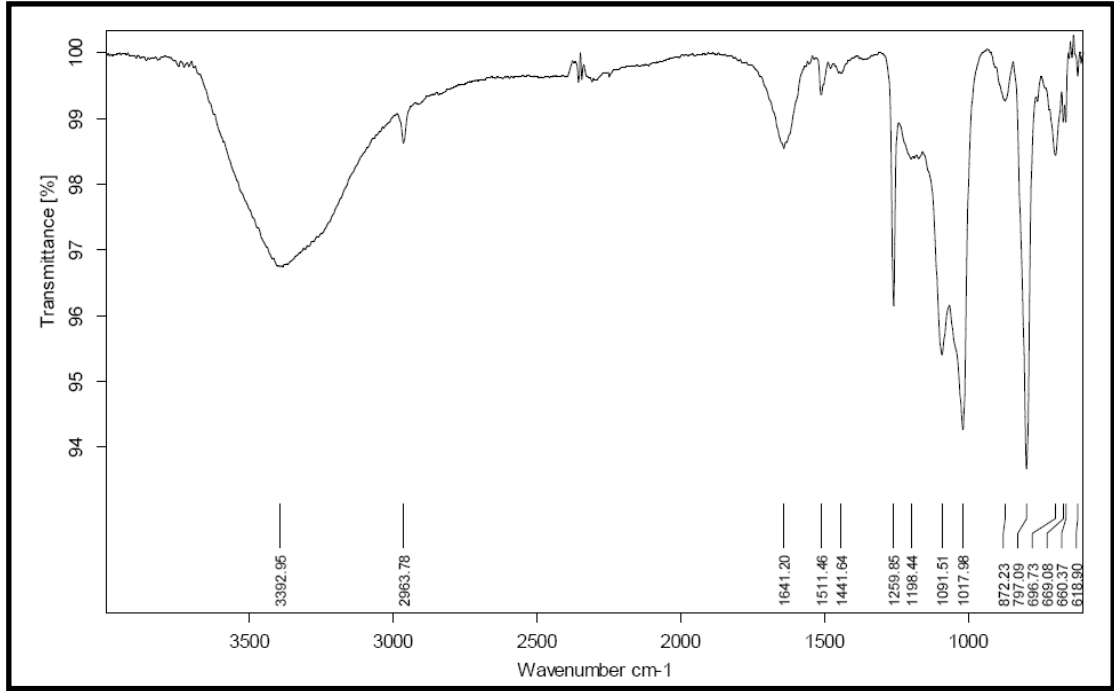
4.7 Nobleit İçeren Novalak Reçinede Alev Geciktirici Etki Tayini

Novalak reçinenin sentezlenmesinin ardından ahşap boyalarında olduğu gibi boş novalak ve boya ürünlerinde saf *Nobleit* türü kalsiyum borat numunelerinin içerisinde en iyi sonucun alındığı N-1-4 kodlu örneği içeren novalak, ASTM D2863 stardardına uygun olarak LOI testine tabi tutulmuştur. Buna göre örneklerin LOI değerleri şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36 Novalak ve Nobleit+Novalak polimerik reçinelerin limit oksijen indeks (LOI) değerleri

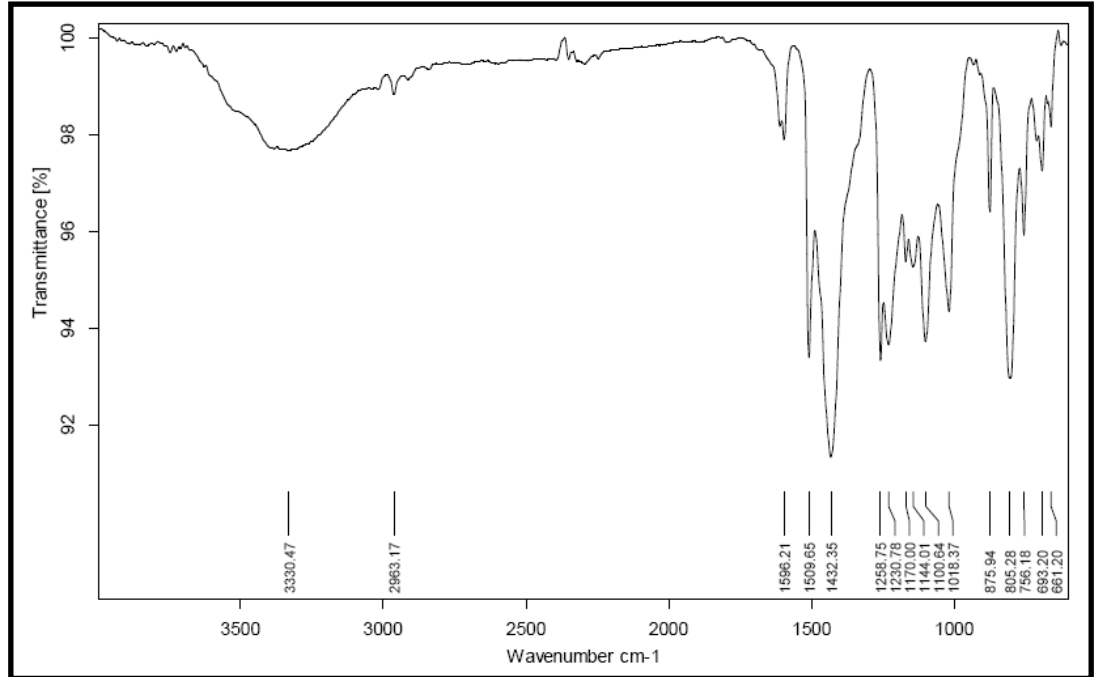
Ayrıca sentezlenen novalak ve Nobleit içeren novalak reçinenin FT-IR ile karakterizasyonu da gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.37-Şekil 4.38).



Şekil 4.37 Novalak reçine IR spektrumu

Buna göre literatürdeki fenol/formaldehit oranı ≥ 1 koşulunu sağlayan ticari ya da sentetik novalak reçinelere ait FT-IR spektrumlarından yararlanılarak fenol/formaldehit oranı 1 olarak sentezlenen novalak reçinesinde (Şekil 4.37) yaklaşık

3392 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli, yayvan bant fenolik O-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 2963 cm^{-1} 'de metilen köprülerindeki alifatik CH_2 grubuna ait asimetrik titreşim bandı mevcuttur. 1641 cm^{-1} 'de gözlenen bant formaldehitten kaynaklı $\text{C}=\text{O}$ grubuna karşılık gelen gerilme titreşimine aittir (Poljansek 2005). 1511 cm^{-1} 'deki bant novalağın yapısındaki yarı halka modelinin $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimini göstermektedir (Costa 1997) ve bu bant novalak için karakteristik özellik taşımaktadır (Zhi 2003). Metilen köprüsünde yer alan CH_2 grubuna ait makaslama titreşim hareketi 1441 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Costa 1997). Fenolik C-C-O gerilme titreşimine karşılık gelen bant 1259 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1198 cm^{-1} , alkil fenol yapısına ait C-O gerilme titreşim bandını göstermektedir (Martin 2006 ve Pan 2009). Aromatik C-H düzlem içi gerilme titreşimi 1091 cm^{-1} 'de görülmüştür. Yine novalak yapısındaki fenol halkasına ait C-OH grubu gerilme titreşimi 1017 cm^{-1} 'de elde edilmiştir (Poljansek 2005). 872 cm^{-1} 'de gözlenen pik, novolak polimerinin yapısındaki 1,2,4,6 tetra sübstitüye benzen halkalarına ait titreşim hareketidir (Huang 2005). 797 cm^{-1} 'deki şiddetli bant, novolak polimerinin yapısındaki 1,2,4 tri sübstitüye benzen halkalarına karşılık gelen titreşim hareketini, 696 cm^{-1} 'de elde ettiğimiz pik ise aromatik C-H düzlem dışı gerilme titreşimini ifade etmektedir (Huang 2005).



Şekil 4.38 Nobleit içeren Novalak reçine IR spektrumu

Sentezlenen Nobleit katkılı novalak reçineye ait FT-IR spektrumu incelenecek olursa (Şekil 4.38), fenolik O-H grubuna ait titreşim hareketi, katkısız novalak reçinedeki O-H bandına göre şiddeti biraz daha azalmış ve yayvanlaşmış olarak 3330 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Şiddetteki düşüşün, fenolik O-H grubundaki oksijen atomundan, Nobleit yapısının bağlanması nedeniyle yarı halkadaki O-H grupları hariç, serbest fenolik O-H grubu sayısındaki azalmadan kaynaklandığı, dalga sayısının 3392 'den 3330 cm^{-1} 'e düşmesinin ise yapıda artık fenolik O-H grubundan daha çok, Nobleit yapısındaki O-H grubunun bulunışundan kaynaklandığı düşünülmektedir. 1596 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme titreşim hareketi, 1509 cm^{-1} 'de ise novalağın yapısındaki yarı halka modelinin C=C gerilme titreşimi görülmektedir ve bu bant novalak için karakteristik özellik taşımaktadır (Zhi 2003). 1432 cm^{-1} 'deki şiddetli genişlemiş bant, B(3)-O gerilme titreşim hareketine (Zhihong 2003, Martin 2006) ve alifatik CH_2 makaslama hareketine (Pan 2009) karşılık gelmektedir. Çakışma, bandın sağ tarafındaki omuzdan da anlaşılmaktadır. Yine 1258 cm^{-1} 'de fenolik C-C-O titreşim hareketi ve 1230 cm^{-1} 'de ise B-O-H eğilme hareketi (Yongzhong 2000) gözlenmiştir. B(4)-O grubuna ait asimetric titreşim bağ hareketi 1100 cm^{-1} 'de elde edilmiştir (Yongzhong 2000, Zhihong 2003). 1018 cm^{-1} 'de fenolik C-OH grubu gerilme titreşimi, 875 cm^{-1} 'de ise novolak polimerinin yapısındaki 1,2,4,6 tetra süstitüye benzen halkalarına ait titreşim hareketi izlenmiştir (Huang 2005). Simetric B(4)-O bağ hareketi 805 cm^{-1} 'de gözlenirken, aromatik halka C-H grubuna ait düzlem dışı eğilme hareketi 693 cm^{-1} 'de elde edilmiştir. 756 cm^{-1} ve 661 cm^{-1} 'deki bantlar ise düzlem dışı B(3)-O bağ hareketine karşılık gelmektedir (Gao 1999).

Asidik ortamda fenol ile formaldehitin kondenzasyon tepkimesi sonucunda oluşan termoset novalak reçinesi Nobleit katkılı olarak sentezlendiğinde, hem polimerleşme reaksiyon süresinde bir artış, hem de bor içeren bileşiklerin polimere mukavemet arttırıcı özellik kazandırması bilgisinin aksine, son ürün reçinede bir miktar yumuşamaya neden olmuştur. Bu durum sentez esnasında reçine içerisine ilave edilen Nobleit miktarı arttıkça daha yumuşak reçine eldesinin gözlenmesi ile teyit edilmiştir. Literatüre göre fenol/formaldehit oranında yaklaşık 0,8 mol olarak alınan ve bor bileşiği olarak H_3BO_3 'ün kullanıldığı ($\approx 0,8$ mol) deneysel şartlar aynı miktardaki Nobleit ürünü için uygulanamamıştır (Gao 1999, Altuntaş 2008). 0,2 g Nobleit için gerçekleştirilen

deneyde reçine sentezlenmiş ancak bor içeriğinin yeterli olmadığı, IR karakterizasyonu sonucunda novalak pikleri tarafından bor piklerinin örtülmesiyle anlaşılmıştır. Birkaç miktar denemesinin ardından bor katkılı novalak reçine eldesi, 0,8 g ($\approx 0,002$ mol) ile en az Nobleit ilavesi sonucunda polimerizasyonu bozmadan gerçekleşmiştir. Ancak Nobleit, ASTM D2863 standardına göre LOI indeksi incelendiğinde novalak reçine için bir miktar dayanıklılık sağlayarak, malzemenin alev geciktiricilikteki LOI değeri % 35 iken %40'a çıkarmıştır. Literatür incelendiğinde çinko boratların haricinde bor türevlerinin alev geciktirici olarak kullanılmasında tercih edilen ilk malzeme H_3BO_3 (Zhang 2010 ve Gao 1999) ve organik aromatik bor çeşitleridir (Martin 2006 ve Lu 2002) ve literatürde üretilen fenolik novalak reçinenin sentez oranlarına dayalı olarak farklı yüzdelerde LOI değerleri bulunmuştur.

4.8 Nobleit İçeren Poliüretan Süngerde Alev Geciktirici Etki Tayini

Amonyum polifosfat, fosfat tuzları ve organik fosfatlı bileşikler, sünger ve ahşap malzemelere dayanıklılık sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılan alev geciktirici katkı maddeleridir (Weil 2004, Stevens 2006). Ancak fosfat tuzlarının alev geciktirici etki süresi kısa ömürlüdür. Bunun sonucu olarak da malzemenin ateşe maruz kaldığı süre arttıkça alev geciktirme etkisi azalmaktadır. En yaygın ve eski fosforlu alev geciktiriciler, fosfororik asit ve mono/diamonyum polifosfat tuzlarıdır. Diğer fosforlu sistemler azot içeren organik bileşiklerin fosfat tuzlarıdır (üre, melamin vb) (Stevens 2006).

Nobleit içeren sünger örneği, FMSS 302 alev dayanıklılık testini geçen alev geciktirici fosfat türevlerinin kullanıldığı İŞBİR Sünger fabrikasında üretilen poliüretan süngere katılarak yanmaya karşı bir dayanıklılığı incelenmiştir. Firma tarafından alev geciktirici etkisinin yanı sıra sünger malzemenin kopma (ISO 1798 standardına göre) ve yırtılma (ASTM 3574 standardına göre) mukavemetlerine etkisi de incelenerek (Çizelge 4.11- Çizelge 4.12) ek raporda sunulmuştur. Üretim esnasında polimerizasyon ortamına Nobleit'in ilavesi topaklanmaya neden olarak polimerizasyonu olumsuz yönde etkilemiştir. Elde edilen süngerde homojen bir dağılım oluşturamamış ve sünger yüzeyinde belli bölgelerde boşluklar oluşturmuştur. Nobleit, FMSS 302 standardına

göre ürüne yanmazlık ya da alev geciktirici bir özellik kazandıramadığı gibi, üretim verimini azaltarak kopma ve yırtılma mukavemetleri düşürmüştür. Firmanın kullanmakta olduğu fosfat türü alev geciktirici malzeme bir kalsiyum borat türü olan Nobleitten daha etkin çıkmıştır.

Çizelge 4.11 *ASTM 3574* Standardına Göre İncelenen Normal ve Nobleit Katkılı Sünger Örneklerinin Yırtılma Mukavemet Değerleri

Normal Sünger		Nobleit Katkılı Sünger	
Örnek No	Yırtılma Mukavemeti (N/cm)	Örnek No	Yırtılma Mukavemeti (N/cm)
1	4,38	1	3,62
2	3,73	2	3,30
3	4,24	3	3,41

Çizelge 4.12 *ISO 1798* Standardına Göre İncelenen Normal ve Nobleit Katkılı Sünger Örneklerinin Kopma Mukavemet Değerleri

Normal Sünger			Nobleit Katkılı Sünger		
Örnek No	Kopma Mukavemeti (N/mm ²)	Kopma Uzaması (%)	Örnek No	Kopma Mukavemeti (N/mm ²)	Kopma Uzaması (%)
1	0,10	263,26	1	0,09	188,27
2	0,10	243,27	2	0,10	197,60
3	0,11	266,43	3	0,10	207,43
4	0,11	279,77	4	0,09	184,60
5	0,09	224,10	5	0,09	192,10

5. SONUÇ

Sunulan tez çalışması amaca yönelik olarak, ilk etapta literatürde verilen sentez yöntemi ve bu yöntemin sıcaklık, karıştırma hızı, kalsiyum oksit kaynağı, reaksiyon süresi, su miktarı, bor oksit miktarı gibi çeşitli parametrelerinin değiştirilmesiyle, yaş metot prensibine göre başta Nobleit olmak üzere hidratlı kalsiyum borat sentezlenmesi; ardından sentezlenen ürünlerin XRD, FT-IR, TGA-DTA, Raman ve titrimetrik analizler ile karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesi; daha sonra uygun şartlarda kalsiyum borat katkılı ve katkısız boya, sünger ve reçine üretimlerinin yapılması ve son olarak da elde edilen ürünlerin limit oksijen indeksi (LOI) testine tabi tutularak, alev geciktirici etkinliklerinin incelenmesi ile dört aşamada tamamlanmıştır.

İlk olarak ürün tanımlamasının yapılabilmesi için XRD spektroskopisi ile gerçekleştirilen karakterizasyonda, modifiye metotlarla elde edilen kalsiyum borat numunelerinin XRD spektrumları incelenmiş ve Nobleit türü kalsiyum boratların saf ürün olarak sentezlendiği beklenen karakteristik piklerin gözlenmesi ile teyit edilmiştir. Bu tespite göre sentezi amaçlanan Nobleit'in elde edildiği saf örnekler (Erd 1961), daha kapsamlı bir karakterizasyon işlemine tabi tutularak incelenmiş ve sünger, boya, novalak termoset reçine gibi malzemelere katılarak alev geciktirici etkinlikleri araştırılmıştır. Diğer patentli yöntemin (US Patent 5785939) modifiye edilmesiyle elde edilen kalsiyum borat örnekleri ise XRD analizleri sonucunda saf Nobleit ürününü teşkil etmedikleri için sadece titrimetrik ($\%B_2O_3$, $\%CaO$) ve spektroskopik (XRD, FT-IR) olarak karakterize edilmiş ve bu ürün karışımları yalnızca ahşap koruyucu yüksek sıcaklık boyası içerisine katılarak, Nobleit türü kalsiyum boratların alev geciktirici etkileriyle kıyaslamak amacıyla limit oksijen indeksi (LOI) testine tabi tutulmuştur.

Analizde kullanılan numune miktarının, sentez parametrelerindeki değişikliklerin, anyon yapısındaki etkileşimlerin ya da ürün saflaştırma ve kristallendirme aşamalarının XRD spektrumundaki pik şiddetlerinde Nobleit karakterizasyonuna olumsuzluk yaratmaksızın yalnızca ufak farklılıklara neden olduğu gözlenmiştir. Bir diğer Nobleit sentez metodundan yola çıkılarak üretilen kalsiyum borat örneklerinde ise amaçlanan saf Nobleit eldesinin gerçekleştirilemediği gözlenmiştir.

Titrasyon analiz sonuçları incelendiğinde, Fabianit, saf Nobleit ve Nobleit içeren kalsiyum borat örneklerinde yaklaşık % 60 civarında B_2O_3 bulunurken, Hekzahidroborit ve diğer kalsiyum boratları içeren örneklerde ise yaklaşık %30 civarında B_2O_3 varlığı tespit edilmiştir. Ancak saf ürünler dışındaki örneklerde bulunan B_2O_3 değerleri safsızlıklarla birlikte bulunduğundan (B_2O_3) değerlendirilmemiştir. Yapısındaki bor bileşiği (B_2O_3), bir diğer alev geciktirici malzeme olan çinko boratlardakine göre biraz daha fazla olsa da, bu içerik, alev testlerinde (LOI) anlamlı bir farklılık sağlamamıştır.

EDTA ile yapılan titrimetrik analiz sonuçları incelendiğinde ise kullanılan CaO kaynağına göre değişiklik gösteren % CaO değerleri, literatürdeki sonuçlara oldukça yakın elde edilmiştir.

Sentezlenen ürünlerin XRD spektroskopisi ile karakterizasyonlarının ardından, FT-IR ve Raman spektroskopileri ile yapıları aydınlatılmış ve taşıdıkları fonksiyonel grupların varlığı elde edilen spektrumlardaki karakteristik piklerin gözlenmesi ile teyit edilmiştir. XRD ile ürün çeşidinin belirlenmesinin ardından, FT-IR spektroskopisi ile O-H, H-O-H ve B-O gruplarına ait karakteristik bantlar yorumlanmış ve bu spektroskopi analizi ile gözlenemeyen kalsiyum borat yapısındaki metal-oksit (Ca-O) bağ titreşim hareketleri ve karakteristik hekzaborat anyonunun örgü yapısına ait titreşim hareketi Raman spektroskopisi ile gözlenmiştir.

TGA-DTA termogramları incelendiğinde, Nobleit yapısındaki 4 mol suyun, polimerik yapının parçalanması sonucunda basamaklı olarak ayrıldığı gözlenmiştir. Termal analizler ile örneklerin alev geciktirici etkide son derece önem arz eden yapılarında bulundurdıkları su miktarı ve bu kristal suyu hangi sıcaklığa kadar örgü yapısında tutabildiği araştırılmıştır. Toplam su miktarları, birinci basamakta rutubet olarak daha düşük bir sıcaklık değerinde, ikinci basamakta kristal su molekülü olarak daha yüksek bir sıcaklıkta, son basamakta ise OH gruplarının yapıdan ayrılması olarak çok daha yüksek bir sıcaklık değerindeki kütle kayıplarıyla meydana gelmiştir. Buna göre yaklaşık %20 civarında H_2O içeren Nobleit'in yapısındaki kristal suyu yaklaşık 375°C'de bıraktığı tespit edilmiştir. Saf Nobleit ürünü olmayan kalsiyum boratlardan

sadece Fabianit içeren N-1-80 kodlu örneğin termal analizi gerçekleştirilmiş; ancak muhtemel sentez parametrelerinin değiştirilmesinden kaynaklı saf elde edilemeyen ürün için, bulunması gereken kristal su miktarına ulaşılamamıştır. Bu nedenle parametre değişikliği ve kristallendirme aşamasındaki farklılıklardan ötürü ideal su miktarından sapan örnekler termal açıdan incelenmemiştir.

Gerçekleştirilen tüm karakterizasyon basamakları sonucunda sentezi amaçlanan Nobleit ürününün bileşen oranları çizelge 5.1’de sunulmuştur.

Çizelge 5.1 Sentezlenen Nobleit türü kalsiyum boratların bileşen oranları

Numune Kodu	% B₂O₃	% CaO	% H₂O
N-1	62,49	17,50	22,284
N-1-4	61,51	17,39	22,673
N-1-20	61,99	18,00	20,842
N-1-CO₃	61,43	14,48	22,576

Son olarak karakterize edilen Nobleit ve diğer kalsiyum borat ürünlerinin alev geciktirici malzeme etkinlikleri araştırılmış; bu amaçla da ilk önce silikon esaslı bağlayıcı ile ahşap koruyucu yüksek sıcaklık boyası içerisine ilave edilerek limit oksijen indeks (LOI) testine tabi tutulmuşlardır. Bu teste göre saf Nobleit ürünleri arasında N-1-4 kodlu örneğin %40 LOI değeri ile en yüksek alev geciktirici etkiye sahip olduğu, çeşitli kalsiyum borat ürünler karışımı olan ve safsızlık içeren diğer örneklerde ise ürünler karışımının alev geciktirici etkiyi arttırarak %55 LOI maksimum değerine ulaştırdığı gözlenmiştir. Ancak tezin amacı doğrultusunda saf Nobleit ürünleri içerisinde en homojen yapıya sahip olduğu sonucuna varılan ve yüksek karıştırma hızında sentezlenen N-1-4 kodlu Nobleit türü kalsiyum borat örneği seçilerek,

poliüretan sünger ve novalak türü termoset reçine içerisinde alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılmıştır.

Buna göre Nobleit ürünü *İŞBİR Sünger A.Ş.* tesislerinde üretilen poliüretan süngere katılarak alev geciktirici etki kazandırmamış; aynı zamanda ürün oluşumunu olumsuz yönde etkileyerek malzemede boşluklara neden olmuştur. Bunun sebebi sünger eldesi sırasında katı Nobleit mineralinin ortamdaki reaktiflerde çözünmeyerek homojen dağılamaması sonucunda polimerizasyonu bozmasıdır.

Novalak reçine içerisinde ise bir miktar alev geciktirici etkiye sahip olmuş; ancak malzeme içerisindeki miktarı arttıkça reçinenin mukavemetini düşürerek yumuşamasına neden olmuştur.

Bu sonuçlar incelendiğinde alev geciktirici malzemeler konusunda önem arz eden kristal suyu yaklaşık 350-400 °C’de yapıdan bırakan Nobleit ürünü boya ve polimerik reçine içerisinde bir miktar alev geciktirici etki göstermiştir. Ancak homojen dağılımı ve alev karşısındaki davranışı açısından boya malzemesi içinde daha etkin bir kullanıma sahip olduğu gözlenmiştir.

Bu doğrultuda ileriki çalışmalarda, Nobleit ürünü içersine alev geciktirici olarak toksik özelliğe sahip halojenli bileşiklerin dışında kalan, çinko borat ve fosfat türleri karıştırılarak Nobleit’in etkinliliği artırılabilir ya da Nobleit ilavesi ile malzemeye katılan çinko borat ve fosfat bileşiklerinin sinerjik etkileri incelenebilir. Novalak reçine sentezi sırasında ortama ilave edilen Nobleit ürününün miktarındaki artışın malzemeyi yumuşatmasından yola çıkılarak, laminant ve parke üretim sektöründe yapıştırıcı ya da yüzey kaplayıcı tutkal işlevi gören termoset reçinenin istenen viskoz kıvamdaki üretimi gerçekleştirilebilir.

Alev geciktirici etkinlikleri incelenmiş olan Nobleit ürünlerine ait test fotoğrafları **EKLER** kısmında yer almaktadır.

KAYNAKLAR

- Anonim. 1995. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayii Ham Maddeleri Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- Anonim. 2008. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, 9. Kalkınma Planı, Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu, Bor-Soda Külü-Krom Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- Altuntaş, E. 2008. Borlu Polimer-Odun Kompozitleri. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 99 s, Kahramanmaraş.
- Agathopoulos, S., Tulyaganov, D.U., Ventura, J.M.G., Kanan, S., Saranti, A., Karakassides, M.A. and Ferreira, J.M.F. 2006. Structural analysis and devitrification of glasses based on the CaO–MgO–SiO₂ system with B₂O₃, Na₂O, CaF₂ and P₂O₅ additives. Journal of Non-Crystalline Solids, 352; 322-328.
- Ayar, B. 2007. Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, 114 s, Ankara.
- Bay, K. 2002. Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 53 s, İstanbul.
- Chen, X., Li, M., Chang, X., Zang, H. and Xiao, W. 2008. Synthesis and crystal structure of a new calcium borate, CaB₆O₁₀. Journal of Alloys and Compounds, 464; 332-336.
- Christ, C.L. 1960. Crystal Chemistry And Systematic Classification Of Hydrated Borate Minerals. American Mineralogist, 45; 334-340.
- Costa, L. 1997. Montelera, R., Camino, G., Weil, E.D., Pearce, E.M., Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. Polymer Degradation and Stability, 56; 23-25.
- Demir, H., 2004. Doğal zeolitlerin alev geciktiricilere sinerjik etkisi. Yüksek Lisans Tezi. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 110 s, Ankara.
- Dodd, J.W. and Tonge, K.H. 2003. Termal Yöntemler, Ankara.
- Dufton, P. 2003. Flame Retardants For Plastics. Rapra Technology Limited, 10-16, UK.
- Durak, D. 2007. Bazı Metal Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, 109 s, Kırıkkale.

- Emeléus, H.J., Sharpe, A.G. and Farmer, J.B. 1982. Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. New York, 25; 187-219, USA.
- Eppler, D.R. and Eppler R.A. 1997. The Relative Stability of Ceramic Pigments. Ceramic Engineering Science Proceedings, 18; 139-149.
- Erd, R.C., McAllister, J.F. and Vlisidis, A.C. 1961. Nobleite, Another New Hydrous Calcium Borate From The Death Valley Region, California. American Mineralogist, 46; 560-571.
- Erdoğdu, A.,   akal, G.Å. and Eroğlu, Å. 2004. The Effect Of Stirring Rate on Dissolution of Colemanite and Particle Size of Gypsum Crystals During Boric Acid Production in a Batch Reactor. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 319-325.
- Eroğlu, D. 2008. Poli(Metilsilin) Polimerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Silikon Bazlı Preseramik Polimerlerin Polipropilen Bazlı Kompozitlerin   zelliklerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Orta Doğu Teknik   niversitesi, 233 s, Ankara.
- Fleischer, M. 1963. New Mineral Names. American Mineralogist, 48; 209-217.
- Fleischer, M. 1978. New Mineral Names. American Mineralogist, 63; 1289-1291.
- Fontain, G., Bourbigot, S. and Duguesne, S. 2008. Neutralized flame retardant phosphorus agent: Facilesynthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate. Polymer Degradation and Stability, 93; 68-76.
- Gao, J., Liu, Y. and Yang, L. 1999. Thermal stability of boron-containing phenol formaldehyde resin. Polymer Degradation and Stability, 63; 19-22.
- Gao, Y.H., Liu, Z.H. and Wang, X.L. 2009. Hydrothermal synthesis and thermodynamic properties of $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Chem. Thermodynamics, 41; 775-77.
- Genovese, A. and Shanks, R.A. 2007. Structural and thermal interpretation of the synergy and interactions between the fire retardants magnesium hydroxide and zinc borate. Polymer Degradation and Stability, 92; 2-13.
- Gui, H., Zhang, X., Liu, Y., Dong, W., Gao, J., Song, Z., Lai, J. and Qiao, J. 2007. Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites. Composite Science and Thecnology, 67; 974-980.
- Gürhan, D. 2005. Kesikli Sistemde   inko Borat   retimi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi, 113 s, Ankara.
- Gündoğmaz, G. 2007. Bazı Bor   eren Apatit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Balıkesir   niversitesi, 193 s, Balıkesir.

- Gürü, M. 2001. Uçucu Kül ve Pirinadan Plastik Kompozit Malzeme Üretimi. Politeknik Dergisi, 4(1); 35-38.
- Hilado, C.J. and Kuryla, W.C. 1970. Journal of Cellular Plastics, 6, 5; 215-220.
- Huang, J., Xu, M., Ge, Q., Lin, M., Lin, Q., Chen, Y., Chu, J., Dai, L. and Zou, Y. 2005. Controlled Synthesis of High-Ortho-Substitution Phenol- Formaldehyde Resins. Journal of Applied Polymer Science, 97; 652-658.
- Huang, X., Zhong, J., Dou, L. and Wang, K. 2009. Combustion synthesis of CaB_6 powder from calcium hexaborate and Mg. Int. Journal of Reractory Metals & Hard Materials, in press.
- Jun, L., Bing, L. and Shiyang, G. 1998. Thermochemistry of hydrated lithium borates. J. Chem. Thermodynamics, 30; 681-688.
- Kaya, M. and Oz, D. 1999. Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastına Katkı Maddeleri. 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye.
- Kemp, H.P. 1956. The Chemistry of Borates: Part I. Borax Consolidated Ltd., London
- Kistler, R.B. and Helvacı, C. 1994. Boron and Borates. in: Industrial Minerals and Rocks (Donald D. Carr editor) 6th Edition. Society of Mining, Metalurgy and Exploration, Inc., 171-186.
- Kocakusak, S., Akçay, K., Ayok, T. , Köroğlu, J.,Savaşçı, T. ve Tolun, R. 1998. Akışkan Yatakta Bor Oksit Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi. Tübitak Araştırma Merkezi, Rapor No:KM 323.
- Konnert, J.A., Clark, J.R. and Christ, C.L. 1970. Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 132, S. 241-254.
- Konnert, J.A. Clark, J.R. and Christ, C.L. 1972. Gowerite, $\text{CaB}_5\text{O}_8(\text{OH})\cdot\text{B}(\text{OH})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Crystal structure and comparison with related borates. American Mineralogist, 57; 381-396.
- Köklü, M., Özyetiş, Ö., Maraşlıoğlu, D., Yavuklu, E., Çelen, B., Tufan, T. and Gündüz, M. 2003. Kalsiyum Borat Analizlerinde Gelişmeler. 18. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi- IMCET, 141-146.
- Lee, J.D. 1977. A New Concise İnorganic Chemistry. 3th Ed., 154-165.
- Lewin, M. 1997. Flame Retardancy of Polymeric Materials, Chem Oggi – Chem Today, 6–7; 15-41.
- Li, J., Gao, S., Xia, S. and Li, B. 1997. Thermochemistry of hydrated calcium borates. J. Chem. Thermodyn. 29; 1071–1075.

- Liu, Z., Li, S. and Zuo, C. 2005. Standard molar enthalpy of formation of $\text{Ca}_2[\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2]$. *Thermochimica Acta*, 433; 196-199.
- Liu, Z.H., Zuo, C.F. and Li, S.Y. 2004. Synthesis and thermochemistry of $2\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica Acta*, 424; 59-62.
- Lu, S.-Y. and Hamerton, I. 2002. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Prog. Polym. Sci.* 27; 1661–1712.
- Maniu, D., Iliescu, T., Ardelean, I., Cinta-Pinzaru, S., Tarcea, N. and Kiefer, W. 2003. Raman study on $\text{B}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ glasses. *Journal of Molecular Structure*, 651-653; 485-488.
- Martin, C., Ronda, J.C. and Cadiz, V. 2006. Boron-containing novolac resins as flame retardant materials. *Polymer Degradation and Stability*, 91; 747-754.
- Martin, C., Ronda, J.C. and Cadiz, V. 2006. Development of Novel Flame Retardant Thermosets Based on Boron-Modified Phenol–Formaldehyde Resins. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44; 3503-3512.
- Mureinik, R.J. 1998. Flame Retardants. *Industrial Minerals*, 364; 45-49.
- Othmer, K. 1998. Amino Resins and Plastics. *Encyclopedia of Chemical Technology* 2nd Ed, 237-559.
- Othmer, K. and Smith, R. 1990. Boric Oxide, Boric Acid, and Borates. *Encyclopedia of Chemical Technology.*, 1, 4.
- Ottenbours, B., Adriaensens P., Carleer, R., Vanderzande, D. and Gelan, J. 1998. Quantitative carbon-13 solid-state n.m.r. and FT-Raman spectroscopy in novolac resins. *Polymer*, 39(22); 5293- 5300.
- Pan, H., Shupe, F.T. and Hse, C-Y. 2009. Characterization of novolac type liquefied wood/phenol/formaldehyde (LWPF) resin. *Eur. J. Wood Prod.*, 67; 427-437.
- Paul, S. 1996. *Surface Coatings Science and Thecnology*. John Willey & Sons, USA, 5-19.
- Pillonen, P.C., Ercit, T.S. and Roberts, A.C. 2005. New Mineral Names. *American Mineralogist*, 90; 768-773.
- Pişkin, E. 2003. *Polimer–II Mühendislik Polimerleri*. 2. Baskı, Pagev Yayınları, İstanbul, 67-81; 125-132.
- Poljansek, I. and Krajnc, M. 2005. Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy. *Acta Chim. Slov.*, 52; 238-244.

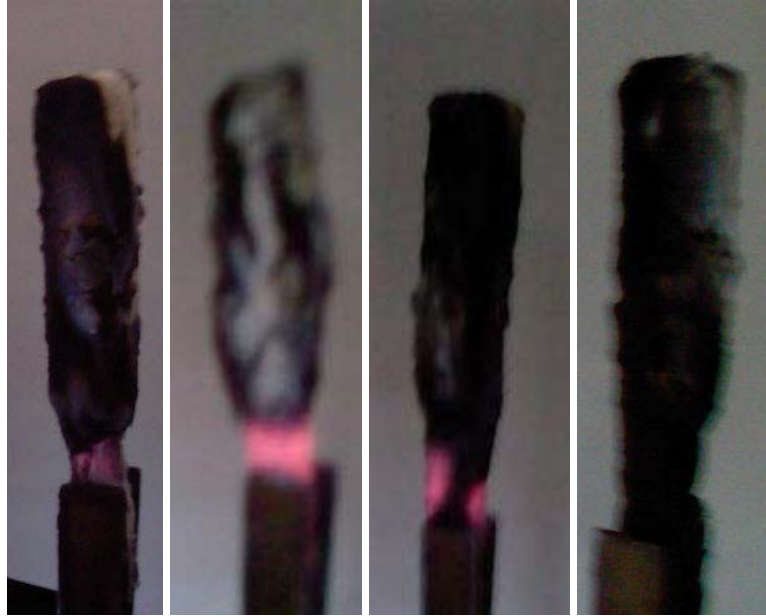
- Roesky, H.W. and Atwood, D.A. 2003. Structure&Bonding Group 13 Chemistry III: Industrial Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, p: 4-17
- Sarı, M. 2008. Değişik Minerallerin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 64 s, Ankara.
- Sarılioğlu, Ü.B. 2005. Kalsiyum Boratlardan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Schmidt, R. 1999. In the Line of Fire-Flame Retardants Overview. Industrial Minerals, 37-41.
- Schubert, D.M. 1998. US Patent 5785939, Method for Producing Calcium Borate. Los Angeles, CA, USA.
- Smith, W.E. and Dent, G. 2005. Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach. Chapter 1, Introduction Basic Theory and Principles, John Wiley & Sons, 1-21.
- Stevens, R., Es, D.S., Bezemer, R. and Kranenbarg, A. 2006. The structure-activity relationship of fire retardant phosphorus compounds in wood. Polymer Degradation and Stability, 91; 832-841.
- Şahin, M. 2006. Antep Fıstığı Kabuklarından Polimer Kompozit Malzeme Üretimi Ve Özelliklerinin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, 52 s, Ankara.
- Tektaş, E. ve Mergen, A. 2003. Çinko Borat Üretimi Ön Fizibilite Etüdü. Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Türkiye.
- Tihic, A. 2004. Flexibilization of phenolic resin, The Technical University of Denmark, MSc Thesis, Denmark.
- Weil, E.D. and Levchik, S.V. 2004. Commercial Flame Retardancy of Polyurethanes. Journal of Fire Sciences, 22; 183-210.
- Weir, C.E. 1966. Infrared Spectra of the Hydrated Borates. A. Physics and Chemistry, 70A (2); 153-164.
- Wieder, H.H., Clawson, A.R., and Parkerson, C.R. 1967. US patent 3337292.
- Wilkie, C.A. and Morgan, A.B. 2009. Fire Retardancy of Polymeric Materials. 2nd Ed., CRC Press, USA, 1-349.
- Yamauchi, S. and Doi, S. 2003. Raman spectroscopic study on the behavior of boric acid in wood. J. Wood Sci., 49; 227-234.

- Yonglan, X. 2008. Technologies for Boron Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47; 16-24.
- Yongzhong J., Shiyang G., Shupinh X. and Jun L. 2000. FT-IR spectroscopy of supersaturated aqueous solutions of magnesium borate. *Spectrochimica Acta Part A* (56); 1291-1297.
- Yücel Çakal, G.Ö. 2004. Borik Asit Üretiminde Kullanılan Sürekli Akışlı Karıştırılmalı Çamur Reaktörlerinin Dinamik Davranışı. Doktora Tezi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi, 242 s, Ankara.
- Zhang, H. 2004. Fire safe polymers and polymer composites. Final Report, DOT-FAA-AR-04-11.
- Zhang, X., Looney, M.G. and Solomon, D.H. 1997. The chemistry of novolac resins: 3. ^{13}C and ^{15}N n.m.r, studies of curing with hexamethylenetetramine. *Polymer*, 38, 23; 5835-5848.
- Zhang, W.-F., Liu C.-L., Ying, Y.-G. and Dong, W.-S. 2010. The preparation and characterization of boron-containing phenolic fibers. *Materials Chemistry and Physics*, in press.
- Zhihong, L., Chuanfeng, Z. and Mancheng, H. 2005. Hydrothermal Synthesis, Characterization and Thermochemistry of $\text{Ca}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica Acta*, 435; 168-171.
- Zhihong, L. and Mancheng, H. 2003. Synthesis and thermochemistry of $\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica Acta*, 43; 181-184.
- Zhi, J.L., Han, B., Zhao, T., Zhao, Y.Y. and Wang, H.S. 2003. Modification of Montmorillonite through Intercalative Polymerization. *Chinese Chemical Letters*, 14 (1); 108–110.

EKLER

- EK 1** Nobleit İçeren Ahşap Koruyucu Boya Kaplı Örneklerin LOI Testi Öncesi ve Sonrasına Ait Fotoğrafları
- EK 2** Kalsiyum Borat Karışımları İçeren Ahşap Koruyucu Boya Kaplı Örneklerin LOI Testi Öncesi Fotoğrafları
- EK 3** Novalak ve Nobleit İçeren Novalak Reçine Örneklerinin LOI Testi Öncesi Fotoğrafları
- EK 4** Sünger ve Nobleit İçeren Sünger Örneklerinin LOI Testi Öncesi Fotoğrafları
- EK 5** İşbir Sünger Resmi Test Sonuçları

EK 1 Nobleit İçeren Ahşap Koruyucu Boya Kaplı Örneklerin LOI Testi Öncesi ve Sonrasına Ait Fotoğrafları



N-1

N-1-20

N-1-4

N-1-CO₃

EK 2 Kalsiyum Borat Karışımları İçeren Ahşap Koruyucu Boya Kaplı Örneklerin LOI Testi Öncesi ve Sonrasına Ait Fotoğrafları



EK 3 Novalak ve Nobleit İçeren Novalak Reçine rneklerinin LOI Testi ncesi ve Sonrasına Ait Fotoğrafları



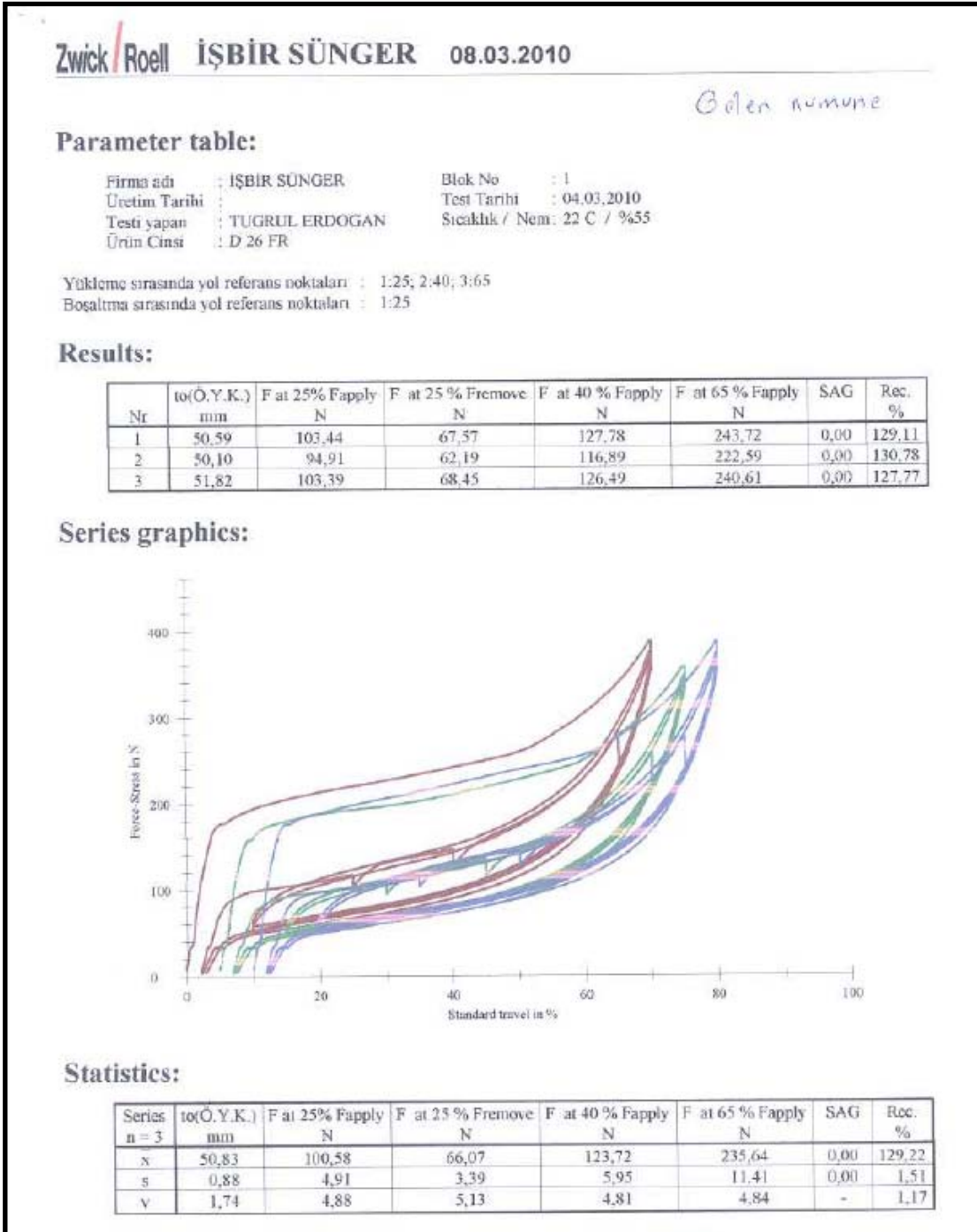
EK 4 Sünger ve Nobleit İçeren Sünger Örneklerinin LOI Testi Öncesi Fotoğrafları



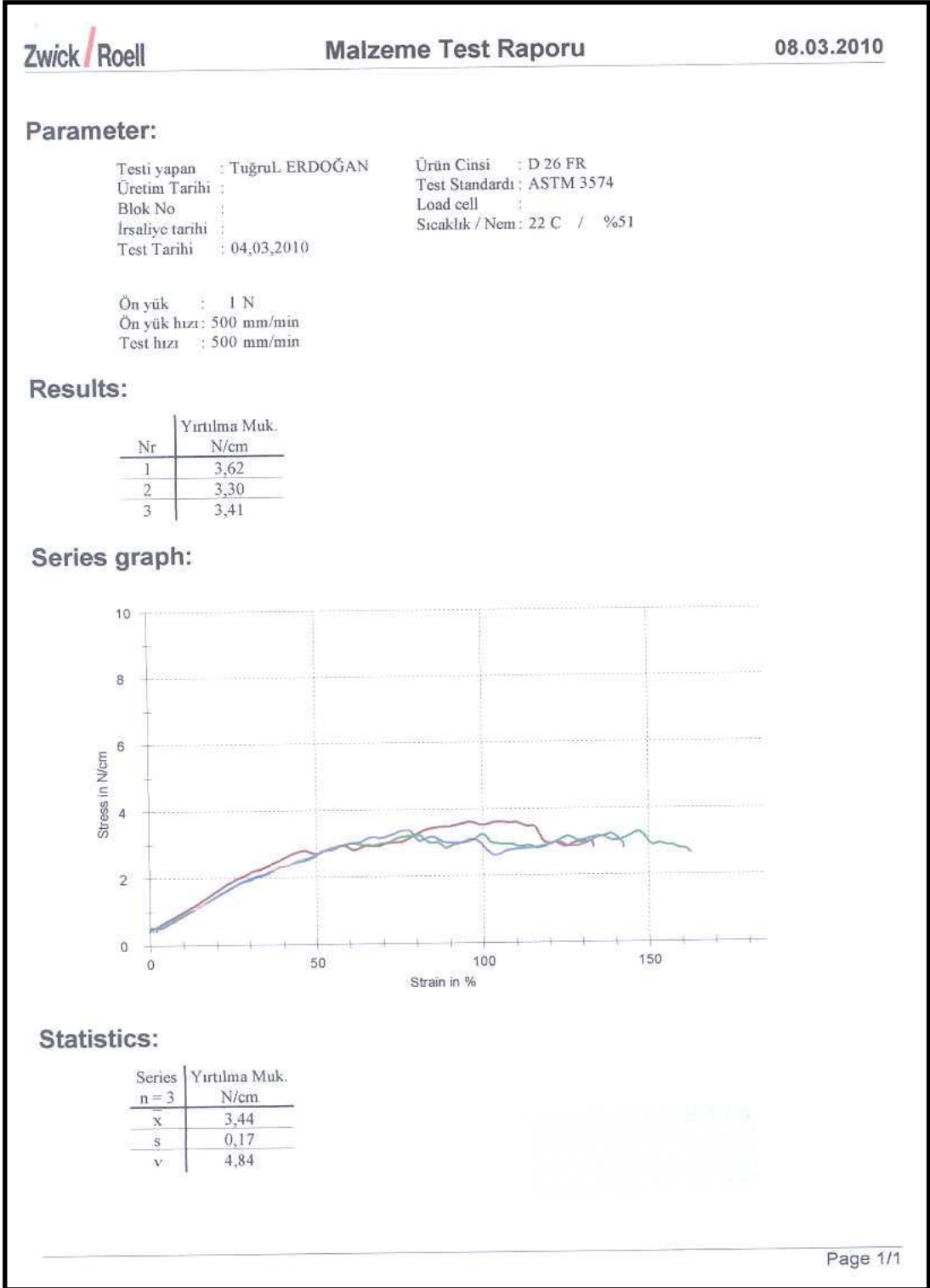
NOT: Alev testlerine tabi tutulan sünger numuneleri testleri geçemeyerek eridiği için fotoğraf çekilememiştir.

EK 5 İşbir Sünger Resmi Test Sonuçları

EK 5.1 Nobleit İçerikli Numune Sonuç-1



EK 5.2 Nobleit İçerikli Numune Sonuç-2



EK 5.3 Nobleit İçerikli Numune Sonuç-3

Zwick / Roell

Kalıp kesim

08.03.2010

Malzeme bilgileri:

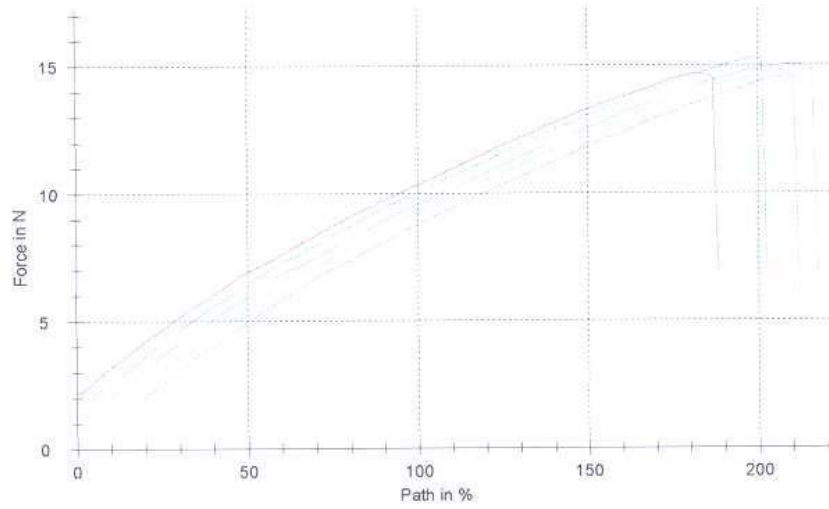
Başlık : Kalıp kesim
Testi Yapan : Tuğrul. ERDOĞAN
Üretici : İŞBİR SÜNGER
Üretim Tarihi :
Blok no : 1

Ürün cinsi : D 26 FR
Test Tarihi : 04.03.2010
Test standardı : ISO 1798
Sıcaklık / Nem : 23 C / %50

Sonuçlar:

Legends	Nr	a0 mm	b0 mm	Kopma Muk. N/mm ²	Kopma Uzunluğu %
	1	12	13	0,09	188,27
	2	12	13	0,10	197,60
	3	12	13	0,10	207,43
	4	12	13	0,09	184,60
	5	12	13	0,09	192,10

Grafikler:



İstatistikler:

Series n = 5	a0 mm	b0 mm	Kopma Muk. N/mm ²	Kopma Uzunluğu %
$\bar{x}$	12	13	0,10	194,00
s	0,000	0,000	0,00	8,92
v	0,00	0,00	2,28	4,60

FMVSS302 Yanmazlık
Testini Geçemedi

EK 5.4 Fosfat Türü Alev Geciktirici Numune Sonuç-1

Zwick/Roell İŞBİR SÜNGER 08.03.2010

Parameter table:

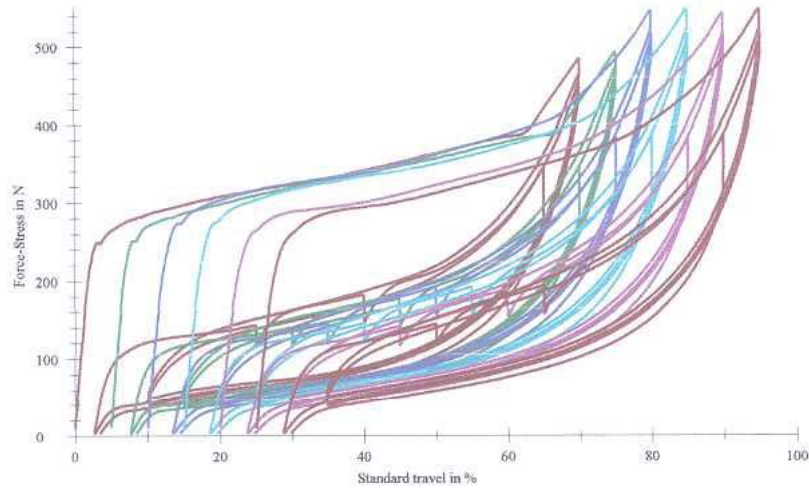
Firma adı : İŞBİR SÜNGER Blok No : 1
Üretim Tarihi : Test Tarihi : 04.03.2010
Testi yapan : TUGRUL ERDOĞAN Sıcaklık / Nem: 22 C / %53
Ürün Cinsi : D 26 FR

Yükleme sırasında yol referans noktaları : 1:25; 2:40; 3:65
Boşaltma sırasında yol referans noktaları : 1:25

Results:

Nr	to(Ö.Y.K.) mm	F at 25% Fapply N	F at 25 % Fremove N	F at 40 % Fapply N	F at 65 % Fapply N	SAG	Rec. %
1	48,69	117,60	55,73	146,48	284,70	0,00	97,31
2	50,08	115,76	54,40	143,21	285,90	0,00	93,83
3	50,08	121,12	57,99	156,69	317,82	0,00	95,60
4	49,64	120,80	58,23	156,25	317,54	0,00	97,11
5	49,99	118,45	57,90	154,75	313,95	0,00	97,78
6	50,49	120,48	59,29	158,23	319,54	0,00	97,48

Series graphics:



Statistics:

Series n = 6	to(Ö.Y.K.) mm	F at 25% Fapply N	F at 25 % Fremove N	F at 40 % Fapply N	F at 65 % Fapply N	SAG	Rec. %
$\bar{x}$	49,83	119,04	57,26	152,60	306,57	0,00	96,52
s	0,62	2,13	1,82	6,20	16,59	0,00	1,52
v	1,24	1,79	3,18	4,06	5,41	-	1,58

EK 5.5 Fosfat Türü Alev Geciktirici İçerikli Numune Sonuç-2

Parameter:

Testi yapan : Tuğrul ERDOĞAN
Üretim Tarihi :
Blok No :
İrsaliye tarihi :
Test Tarihi : 04.03.2010

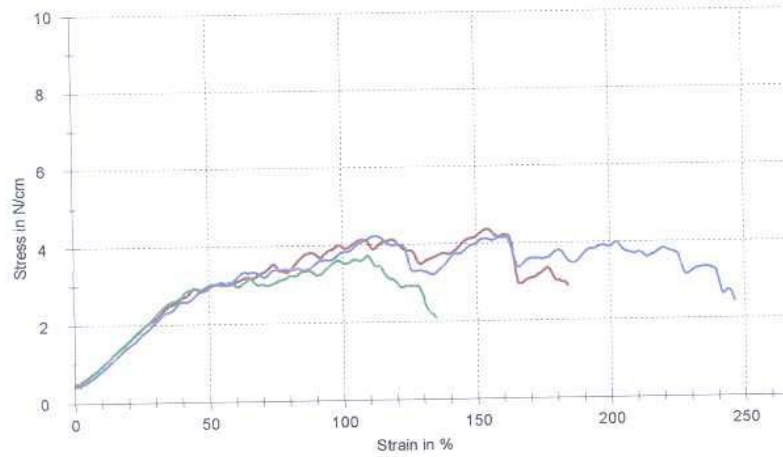
Ürün Cinsi : D 26 FR
Test Standardı : ASTM 3574
Load cell :
Sıcaklık / Nem : 23 C / %51

Ön yük : 1 N
Ön yük hızı : 500 mm/min
Test hızı : 500 mm/min

Results:

Nr	Yırtılma Muk. N/cm
1	4,38
2	3,73
3	4,24

Series graph:



Statistics:

Series	Yırtılma Muk. N/cm
n = 3	4,12
x	0,34
s	8,30
v	

EK 5.6 Fosfat Türü Alev Geciktirici İçerikli Numune Sonuç-3

Zwick / Roell

Kalıp kesim

08.03.2010

Malzeme bilgileri:

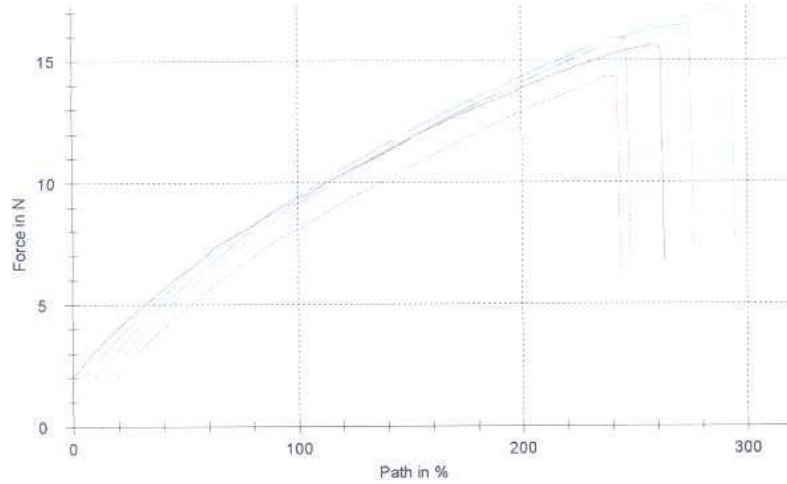
Başlık : Kalıp kesim
Testi Yapan : Tuğrul ERDOĞAN
Üretici : İŞBİR SÜNGER
Üretim Tarihi :
Blok no : 1

Ürün cinsi : D 26 FR
Test Tarihi : 04.03.2010
Test standardı : ISO 1798
Sıcaklık / Nem: 22 C / %51

Sonuçlar:

Legends	Nr.	a0 mm	b0 mm	Kopma Muk. N/mm ²	Kopma Uzaması %
	1	12	13	0,10	263,26
	2	12	13	0,10	243,27
	3	12	13	0,11	266,43
	4	12	13	0,11	279,77
	5	12	13	0,09	224,10

Grafikler:



İstatistikler:

Series n = 5	a0 mm	b0 mm	Kopma Muk. N/mm ²	Kopma Uzaması %
x	12	13	0,10	255,37
s	0,000	0,000	0,01	21,82
v	0,00	0,00	6,51	8,54

F_{mvss} Yanmazlık

Testini Geçti

Agirlik ağırlık = 0,0001 kg
Yükseklik = 0,0001 m
Yükseklik = 0,0001 m

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zeynep Gülşah DURĞUN
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 03.07.1984
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Çankaya İncesu Anadolu Lisesi (2002)
Lisans : Gazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya A.B.D. (2008)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A.B.D.
(Eylül 2008-Haziran 2010)

Çalıştığı Kurumlar

1. Türkiye Eğitim Gönüllüleri Vakfı (TEGV), Gönüllü Öğretmenlik, İngilizce-Fen Bilgisi (2004-2005)
2. MTA Genel Müdürlüğü, MAT Dairesi, Elektrokimya Araştırma Laboratuvarı, Stajyer Kimyager (2008)

Ulusal ve Uluslararası Bildiriler

1. **Durgun, Z.G.**, Üstündağ, Z., Büyükkaya, F., Solak, A.O., Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Spektroskopik Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Özelliklerinin İncelenmesi (POSTER), XI. Ulusal Spektroskopi Kongresi 2009, Ankara/Türkiye

2. Avseven Çiftçi A., Üstündağ, Z., **Durgun, Z.G.**, Güzel, R., Deletioğlu, D., Taner, B., Solak, A.O., Elektrokimyasal Yöntemlerle Hazırlanan Yüzey Filmlerinin XPS ile Karakterizasyonu (POSTER), XI. Ulusal Spektroskopi Kongresi 2009, Ankara/Türkiye
3. Güzel, R., Üstündağ, Z., Ekşi, H., Keskin, S., Taner, B., **Durgun, Z.G.**, Solak, A.O., Effect of Au@Ag core-shell bridged gold nanoparticles on the SERS (POSTER) VIII. Uluslar arası Elektrokimya Kongresi 2009, Antalya/Türkiye
4. Deveci, P., Özcan E., Güzel, R., **Durgun, Z.G.**, Büyükkaya, F., Surface Modification of Glassy Carbon Electrodes with N-phenyldiethanolamine in Different Concentrations and Temperatures (POSTER), VIII. Uluslar arası Elektrokimya Kongresi 2009, Antalya/Türkiye
5. **Durgun, Z.G.**, Üstündağ, Z., Solak, A.O., Nobleit Türü Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Malzeme Olarak Kullanımı (POSTER), V. Ulusal Analitik Kimya Kongresi 2010, Erzurum/Türkiye

Araştırma Projeleri

1. Prof. Dr. Ali Osman Solak, Dr. Zafer Üstündağ, **Zeynep Gülşah Durgun**, Nobleit Türü Kalsiyum Boratların Sentezi ve Yanmaya Dayanıklı Malzeme Üretiminde Etkinliğinin İncelenmesi, BOREN, 2008
2. Prof. Dr. Ali Osman Solak, Dr. Zafer Üstündağ, Dr. Remziye Güzel, Haslet Ekşi, **Zeynep Gülşah Durgun**, Hidrojel Kaplı Bimetalik Nanoparçacıkların Sentezenlenmesi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının Araştırılması, Ankara Üniversitesi, BAP, 2009 (Halen devam ediyor)