

**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 ediyorum; 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 ESİRGEN'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 ediyorum 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 Hekzahidrorit ( $Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$ ) .....	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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

<b>EK 3 Novalak ve Nobleit İçeren Novalak Reçine rneklerinin LOI Testi ncesi ve Sonrasına Ait Fotoğrafları.....</b>	<b>140</b>
<b>EK 4 Novalak ve Nobleit İçeren Novalak Reçine rneklerinin LOI Testi ncesi Fotoğrafları .....</b>	<b>141</b>
<b>EK 5 İŞBİR Sünger Firmasından Alınan Sünger Test Raporları.....</b>	<b>142</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>148</b>

## SİMGELER DİZİNİ

<b>XRD</b>	X-Işını Kırınım Spektroskopisi
<b>TGA</b>	Termogravimetrik Analiz
<b>DTA</b>	Diferansiyel Termal Analiz
<b>FT-IR</b>	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
<b>LOI</b>	Limit Oksijen İndeksi
<b>N-1</b>	Nobleit Türü Kalsiyum Borat Örneği
<b>N-1-4</b>	Reaksiyon hızının 2 katına çıkarıldığı Modifiye Nobleit Türü Kalsiyum Borat Örneği
<b>N-1-20</b>	Reaksiyon süresinin 20 saat Alındığı Modifiye Nobleit Türü Kalsiyum Borat Örneği
<b>N-1-80</b>	Reaksiyon sıcaklığının 80°C'e çıkarıldığı Modifiye Nobleit Türü Kalsiyum Borat Örneği
<b>N-1-CO<sub>3</sub></b>	Reaksiyon başlangıç maddesinin CaCO <sub>3</sub> olarak Alındığı Modifiye Nobleit Türü Kalsiyum Borat Örneği
<b>EX-1</b>	Reaksiyon sıcaklığının 100°C, Ca(OH) <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> oranının ise 0,13 olarak alındığı kalsiyum borat örneği
<b>EX-3</b>	Reaksiyon sıcaklığının 180°C, Ca(OH) <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> oranının ise 0,13 olarak alındığı kalsiyum borat örneği
<b>AX-05</b>	Reaksiyon sıcaklığının 90°C, Ca(OH) <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Oranının 0.52; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O oranın ise 0,09 olarak alındığı kalsiyum borat örneği
<b>AZ-05</b>	Reaksiyon sıcaklığının 90°C, Ca(OH) <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> oranının 0.52; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O oranın ise 0.30 olarak alındığı kalsiyum borat örneği
<b>AZ-07</b>	Reaksiyon sıcaklığının 90°C, Ca(OH) <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> oranının 0.18; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O oranın ise 0.30 olarak alındığı kalsiyum borat örneği
<b>ATH</b>	Alüminyum trihidroksit
<b>MH</b>	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 Hekzahidrorit 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 <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> '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	Hekzahidrorit mineralinin karakteristik özellikleri.....	34
Çizelge 2.10	Doğal ve sentetik Hekzahidrorit'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	Hekzahidrorit 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 gözleendiği sıcaklıklar .....	114
Çizelge 4.9	Kalsiyum borat numunelerinde B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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  $85^\circ\text{C}$ '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 çözeltilerde 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 sınırdadır. 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 <sup>3</sup> )	2,46
Molar Hacim (cm <sup>3</sup> )	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 bastırıldığı 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:  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

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

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

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

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

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

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:  $\text{CaSnB}_2\text{O}_6$

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:  $Fe_5SnB_2O_{10}$

### 2.2.5 Borofluoritler

Avagadrit:  $(K, Cs)BF_4$

Ferruksit:  $NaBF_4$

### 2.2.6 Borosilikat mineralleri

Akzinit grubu:  $(Ca, Mn, Fe, Mg) 3A_{12}BSi_4O_{15} (OH)$

Bakerit:  $Ca_8 B_{10}Si_6O_{35} \cdot 5H_2O$

Kapelenit:  $BaV_6B_6 Si_3O_{24}F_2$

Karyoserit: Melanoseritin toryumca zengin türüdür.

Danburit:  $CaB_2Si_2O_8$

Datolit:  $Ca_2B_2Si_2O_9 \cdot H_2O$

Dumortiyerit:  $Al_7O_3(BO_3)(SiO_4)_3$

Grandidiyerit:  $(Mg, Fe)Al_3 BSiO_9$

Homilit:  $(Ca, Fe) 3B_2Si_2O_{10}$

Hovlit:  $Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$

Hyalotekit:  $(Pb, Ca, Ba)_4 BSi_6O_{17} (OH, F)$

Manondonit:  $LiAl_4 (AlBSi_2O_{10}) (OH)_8$

Melanoserit:  $Ce_4CaBSiO_{12} (OH)$

Safirin:  $Mg_3, 5Al_9Si, 5O_2$

Searlesit:  $NaBSi_2O_6 \cdot H_2O$

Serendibit:  $Ca_4(Mg, Fe, Al)_6 (Al, Fe)_9 (Si, Al)_6 3O_4$

### 2.2.7. Turmalin grubu mineraller

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

### 2.3 Ticari Bor Mineralleri

Doğada 200'ün üzerinde bor bileşiminin 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	
	Ludvigit	$(FeMg) 4FeBO_5$	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 ısıl açıdan uyum sağlamak ve sırrın ısıl genişleme kat sayısını düzenlemektir.

Sırlara, bor ilavesinin diğerk bir önemli faktörü, ergimenin ilk aşamalarında cam oluşumunu sağlamaktır. Boratlar, aynı zamanda sırcaların refrakter endeksini artırarak görünümünü de iyileştirmektedir. Sırta bor eklenmesi mekanik gücü ve çizilme direncini artırır. Bor ayrıca, kimyasalların ve suyun etkilerine karşı direnci artırır. Diğerk taraftan borlar renklendiricilerin katılımına taban oluştururlar.

Seramik sırlarında kullanılan bor oksit oranı ağırlıkça %8-24 arasında değışir. 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 değışir. Örneğın; aside karşı dayanıklı çelik üzerindeki emayeler %10  $B_2O_3$  içerirken, toz halindeki titanyum sırları %32  $B_2O_3$  içermektedir. Son 20 yılda, süs sırlarında büyük artış olmaktadır. Emaye'ye kıyasla bazı sır üretici ülkelerde, borat tüketiminin 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 doyunlaşma 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. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Seramik sırlar ve emaye fritler borlar için ana pazarlardan biridir. Tahminlere göre bu pazar dünya bor tüketiminin %12'sini karşılamaktadır.

Ülkemizde seramik kaplama malzemelerinin başlangıcı Çanakkale Seramik Fab. A.Ş. ile 1957 yılına dayanmaktadır. Başlangıçta hammadde kaynaklarının yakınlarına konuşlandırılan fabrikalar (Çan, Söğüt, Bilecik, Eskişehir, Kütahya, Uşak) 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 artırmalarıyla 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 flouoboratın ise antimon trioksit ile birlikte kullanılması tavsiye edilmektedir. Baryum boratlarda bazitcari yangın geciktiricilerde kullanılmaktadır. Çinko borat ve antimuan oksit bileşimi çok etkilidir. Dolayısıyla, çinko borat antimuan oksitin yaklaşık yarısı oranında kullanılmaktadır. Çinko borat ve alümina hidroksit, dumanın ortaya çıkışını

azaltır. İlaveten, 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 çözünebildikleri için, yıkadıkları, 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 ilaveten) 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 amacıyla 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. Mikrobeseinler, 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 kullanımını optimal olarak  $0,06-0,32 \text{ g/m}^2$  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 uygulanmamaktadır. 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 kullanılmasını onaylamıştır. Kerestelerin, mantar ve böceklerden uzun süreli korunabilmesinde, disodyum oktaborat tetrahidrat çok başarılı olarak kullanılabilir. 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 sıvıoluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturucu 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.

Alaşımelerde, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobora 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 bileşimi mevcut olup bunlar %10 ve %17 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedirler.

Karbon-manganez-Bor(C-Mn-B) çelikleri, diğer alaşım çeliklerine nazaran daha ucuz ve benzer sertliğe 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.

Diğer karbürlerden farklı olarak, borlar çeliği üretim sırasında sertleştirmediği için, onu işlemek daha kolay olmakta ve dolayısıyla fabrikasyon zaman ve maliyetini düşürmektedir. Örneğin, otomotiv sektörü için daha kolay şekil alabilmesi amacıyla da ilave edilmektedir. Diğer 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. Fe<sub>2</sub>B ve FeB çeliğin yüzeyine yayılarak, karbürleşmiş 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 aksamı korumak için kullanılmaktadır.

Borlama işlemi, çok farklı ajanlar kullanılarak yapılabilmektedir. Farklı borlama işlemleri mevcut olup, borlama için bor florid 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 tavlanmayihızlandırmaktadır.

### **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 bileşikleri, 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 transformelerinde 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 sınırlamaktadır. 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 borhidrür güvenli bir hidrojen taşıyıcısıdır. Sodyum borhidrürün 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 borhidrür, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Hidrojen diboran ( $B_2H_6$ ) ve hidrojen pentaboran ( $B_5H_9$ ) gibi borhidrürler; 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 geliştirdiği 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 desteklenmektedir.

### **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.

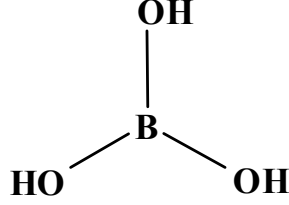
Metabolizmadaki bor, kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlar. Sağlıklıkemiklerin oluşumuna, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişimine yardım eder. Los Angeles Üniversitesi tarafında yapılan araştırmalarda; günlük 2 mg bor alan erkeklerde; 1 mg bor alan erkeklere göre prostat kanseri görölme 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 metabolat 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

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

Çizelge 2.4  $H_3BO_3$ 'ün çeşitli sıcaklıklardaki çözünürlüğü

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

## 2.7 Bor Oksit ( $B_2O_3$ )

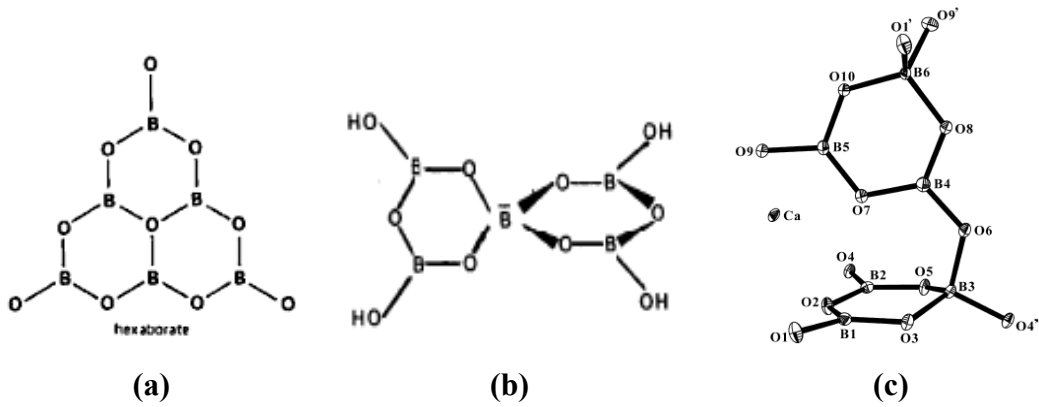
Borun temel oksidi bor oksittir ( $B_2O_3$  e.n: 450 °C, k.n: 2250°C). Bor oksit, kristallenmesi en zor olan maddelerden biridir ve 1937'ye kadar yalnızca camsı hali bilinirdi. Genellikle borik asidin dehidrasyonu ile hazırlanır. Normal kristal yapısı ( $d=2.56 \text{ g/cm}^3$ ) oksijen atomlarının içerisine katılmış  $BO_3$  gruplarının üç boyutlu ağını içerir; fakat 525°C'de 35 kbar basınç altında yoğun bir formu vardır ve düzensiz iç bağlantılı tetrahedral  $BO_4$ 'ten yapılıdır. Borik asit önce suyunu kaybederek metaborik aside dönüşür, sonra metaborik asit suyunu kaybederek bor oksidi oluşturur. Bu dönüşüm esnasında,  $B_2O_3$ 'ün ( $d=1.83 \text{ g/cm}^3$ ) camsı halindeki 6 üyeli  $(BO)_3$  halkasının hakim olduğu sıralı trigonal  $BO_3$  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  $B_2O_3$  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 bulandıran yapılardır. Basit boratlarda her bir bor atomu üç oksijen atomuna bağlanır. Bu nedenle  $H_3BO_3$  gibi bor türleri yapılarında sadece trigonal  $BO_3^{3-}$  birimlerini içerirler.  $BO_3^{3-}$  birimleri birleşerek çeşitli polimerik zincir ve halka yapısı oluşturur. Birçok kompleks borat yapılarında  $BO_3$  birimlerinin yanı sıra  $BO_4$  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 H<sub>2</sub>O kristal su birimlerini bulundurlar. Bu nedenle tamamen hidratlı formdaki temel borat birimleri B(OH)<sub>3</sub> ve [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 'dir. Üç koordinasyonlu bor atomunun oksijen atomu ile bağlanması sonucu trigonal-BO<sub>3</sub> (Δ) grubu, dört koordinasyonlu bor atomunun oksijen atomu ile bağlanması sonucu ise tetragonal-BO<sub>4</sub> (T) grubu meydana gelmektedir.

Hekzaboratlar, yapılarında 3 adet BO<sub>3</sub> (Δ) ve 3 adet de BO<sub>4</sub> (T) grubu içeren borat türleridir. Sistemdeki metal katyonu ise H<sub>2</sub>O 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 paylaşılmayıp 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 bileşikleri  $\alpha M_xO \cdot b B_2O_3 \cdot c H_2O$  formülü ile ifade edilebilir (M<sup>2+</sup>, dikatyonlar için X=1; M<sup>+</sup>, monoanyonlar için X =2' dir) (Morgan 2009).



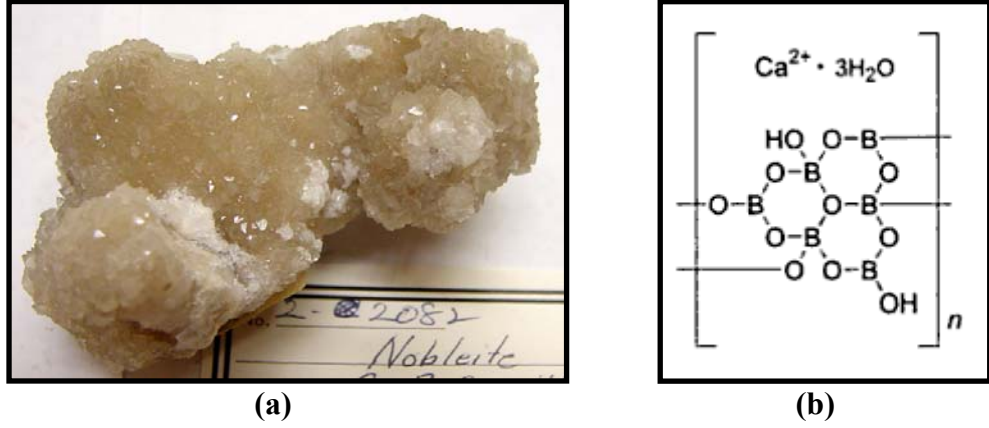
Şekil 2.2 a. Hekzaborat anyon yapısındaki BO<sub>3</sub> grupları ve ortaklaşa kullanılan oksijen atomunun halkadaki konumu  
b. Hekzaborat anyon yapısındaki BO<sub>4</sub> gruplarının düzlemsel konumu  
c. Metal katyonu ile koordine olan hekzaborat yapısı

## 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 ( $290^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$ ) 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  $465^\circ\text{C}$ 'de camsılaştığı,  $610^\circ\text{C}$ '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, Pillonen 2005).



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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>] sahip, kristal su içeren bir hegzaborattır. Karakteristik hegzaborat anyon yapısı, üç adet 3-koordinasyonlu-trigonal (BO<sub>3</sub>), üç adet de 4-koordinasyonlu-tetrahedral (BO<sub>4</sub>) anyonun birleşmesiyle oluşur ve düzlemler birbirine sadece hidrojen bağlarıyla bağlıdır. Sistemdeki Ca<sup>2+</sup> katyonu ise H<sub>2</sub>O molekülleri ve OH grupları ile koordine edilir (Weir 1966, Pillonen 2005, Chen 2008). Bir başka kalsiyum hegzaborat türevi olan gowerit (CaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) ile aynı oranda bor bulundurmasına karşın daha az kristal su molekülü içermektedir. Hegzaborat anyonunu diğer borat anyonlarından ayıran en önemli özellik, diğer borat anyonlarında oksijen atomu köşelerdeki iki bor atomu tarafından paylaşılmayıp OH grubu oluşturmak üzere hidrojen atomuna atak yaparken; hegzaboratlardaki 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)

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

Çizelge 2.6 Doğal ve sentetik Nobleit'in bileşenleri

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

### 2.9.2 Goverit (CaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)

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)

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

Çizelge 2.8 Doğal ve sentetik Goverit'in bileşenleri

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

### 2.9.3 Hekzahidrorit (Ca[B(OH)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)

Doğal bir mineral olan Hekzahidrorit bir diğer adıyla Ca-monoborat dihidrat, ticari olarak da kullanılan pentahidrorite 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

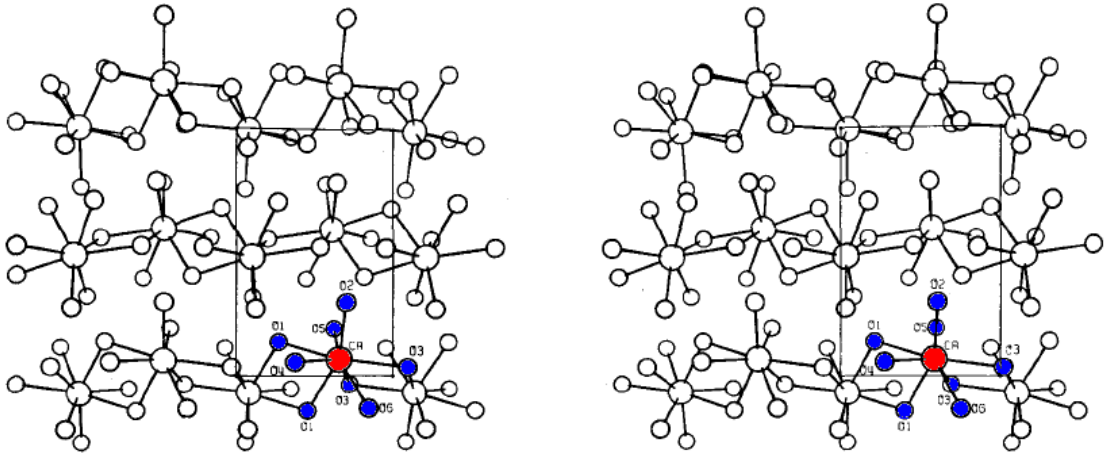
<b>Kristal Yapısı</b>	Monoklinik
<b>Nokta Grubu</b>	$2/m$
<b>Fiziksel özellikleri</b>	Renksiz
<b>Optik özellikleri</b>	Transparan
<b>Çözünürlük (suda)</b>	Az

Çizelge 2.10 Doğal ve sentetik Hekzahidraborit'in bileşenleri

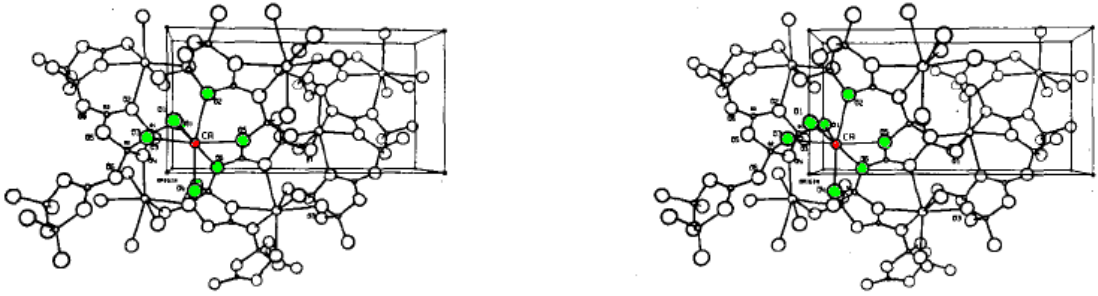
<b>İçerik</b>	<b>Doğal Hekzahidraborit (%)</b>	<b>Sentetik Hekzahidraborit (%)</b>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,50	29,78
CaO	25,03	23,99
MgO	0,51	-
H <sub>2</sub> O	45,96	46,23

#### 2.9.4 Fabianit Ca[B<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(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 BO<sub>3</sub> ve 2 adet BO<sub>4</sub> gruplarını içeren dimerik yapıda halkalar bulunmaktadır ve daha çok CaB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(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 haldedir. 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,  $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot \chi\text{H}_2\text{O}$  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

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

Çizelge 2.12 Doğal ve sentetik Fabianit'in bileşenleri

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

## 2.10 Çinko Boratlar

Çinko boratlar, bor içerikli  $xZnO.yB_2O_3.zH_2O$  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.



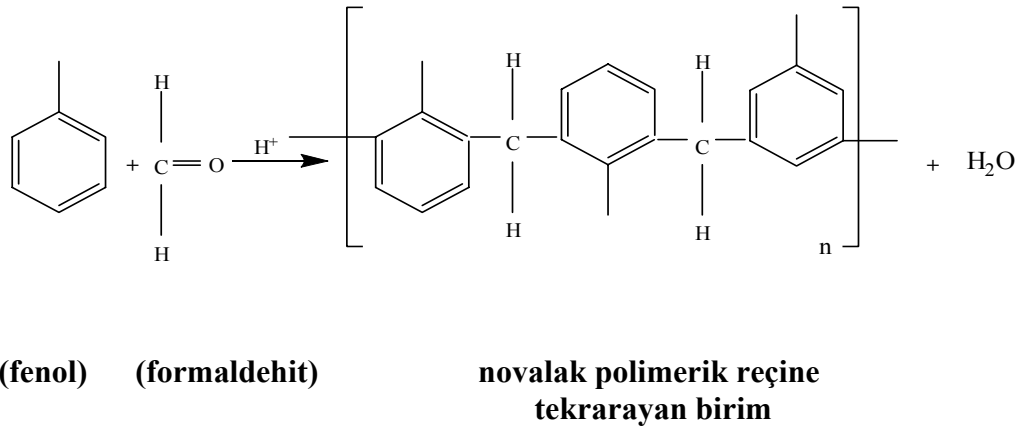
Halojen içermeyen polimerlerde alev geciktirici madde olarak kullanılan malzemelerin başında 350°C sıcaklık civarında yanma esnasında endotermik dehidratasyon göstermesi nedeniyle ATH ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) gelmektedir.

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).

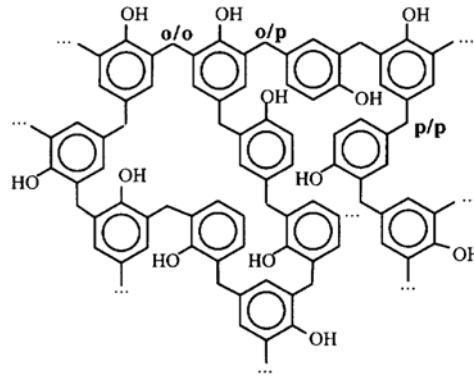


Şekil 2.8 Fenolik-novolak reçine sentezi

## 2. 12 Novalıklar

Fenol ve formaldehitin asitli ortamda kondenzasyonu ile elde edilen reçineye novolak 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 oksalik 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 poliöl 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 poliöl-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 üründeki 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 buldukları ortam içerisinde toz halin dışında çok iyi dağılmış olmalarıdır. Seramik pigmentin içinde bulunacağı sıra, üzerinde bulunduğu seramik yapıyla birlikte pişirildiğinden, maruz kalacağı yüksek sıcaklık ve aşındırıcı etkiye dayanabilecek kristal yapıya sahip olması seramik pigmentin kullanılmasının ana nedenidir.

Bu sebeple, boya ve plastiklerde kullanılan pigmentlerden birkaçı seramiklerde de kullanılabilir. Seramik pigmentler hematit, spinel yada zirkon gibi sıra pisirim sıcaklığında kararlı olan ve sıra 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 etkidir 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).

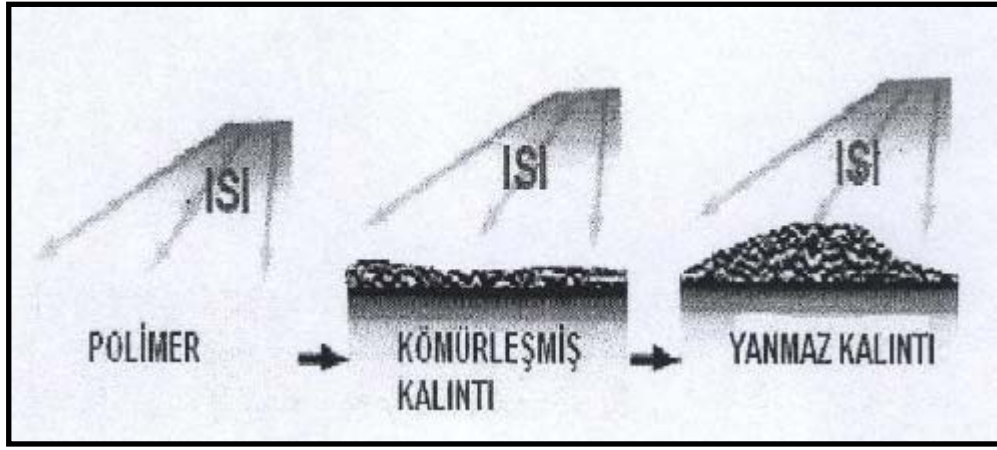
Bor içeren yanma önleyiciler; boratlar ve borik asit, özellikle ve halojen-polimer sistemleriyle, sinerjik etkisi olan yerleşmiş yanma önleyicilerdir. Bor bileşikleri yoğunlaşma evresinde harekete geçip ayrışma sürecini CO ya da CO<sub>2</sub> yerine karbon oluşumu lehinde yönlendirirler. Aynı zamanda, yanma önleyiciliğın, 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,

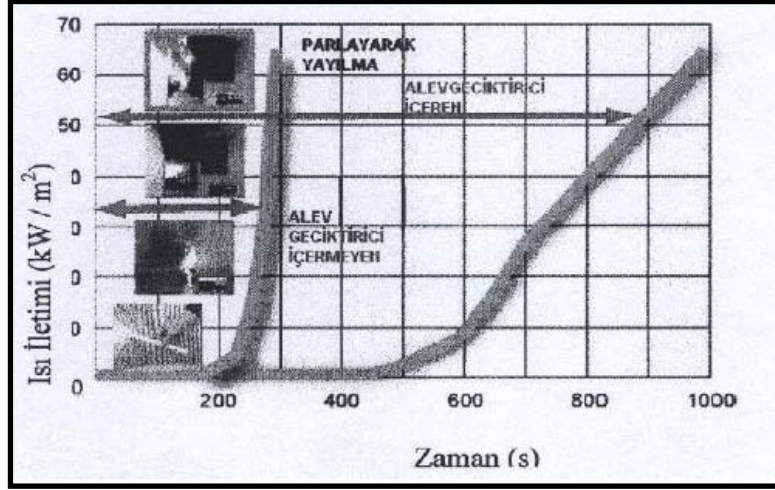
- Kullanım sırasında yanıcılığın şiddetinin azaltılabilmesi,
- Belirli kullanım alanı için özelliklerinin ve görünüşlerinin kabul edilebilir olabilmesi,
- Ürünün fiyatına etkisinin az olması gereklidir.

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 alev maruz bırakıldıkları zamanki davranışları

Alev geciktirici ve türevleri çalışma mekanizması, gaz fazında gerçekleşen yanma prosesinin radikal mekanizmasını durdurularına 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 alev 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)

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

Bu testler arasında LOI, bir O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gaz karışımında, tutuşma sonrasında yanmanın devamını sağlayan minimum O<sub>2</sub> 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 ilişkilendirilememektedir. 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,  $23\pm 2$  °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 sönmünebilme 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  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ '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  $-5819.09 \pm 4.92$  kJ/mol ve  $6096.38 \pm 4.92$  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 Novalak 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 heksaborata 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  $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$  molekülünü sentezlemiş ardından termokimyasal olarak incelemişlerdir. Sentez, Mg tuzu,  $H_3BO_3$  ve  $H_2O$  reaktiflerinin reaktörde üç gün süren reaksiyonu sonucunda gerçekleştirmişlerdir. Zhihong ve Mancheng kalorimetrik çalışmaların yanı sıra örneğe dair alınan FT-IR ve Raman spektrumlarına göre,  $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$  yapısının kendi benzeri olan farklı kristal su içeren örneklerden  $[MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot nH_2O (n=7.5,7,6.5)]$  daha çok Nobleit ( $CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$ ) 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'ye 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,  $Ca(OH)_2$ ,  $H_3BO_3$  ve  $H_2O$ 'nun  $120^\circ C$ 'de 3 saatlik reaksiyonu sonucunda üretilmiştir. DSC termal analizi ile Nobleit yapısındaki 4 mol su, titrimetrik analizler ile de  $\%B_2O_3$  ve  $\%CaO$  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 kürlenme 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. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda reaktiflere ekstra bir saflaştırma işlemi uygulamaksızın, kalsiyum borat elde etmek üzere CaO (CaCO<sub>3</sub>'ün bozunmasından elde edilmiştir), Ca(OH)<sub>2</sub> (Merck), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Merck) ve ~18.3 MΩcm dirence sahip (Human Power 1<sup>+</sup>) 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fluka) kullanımı uygun görülmüştür.

#### 3.2 Kalsiyum Boratların Sentezi

Ca(OH)<sub>2</sub> ya da CaCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O '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) <sub>2</sub> :H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (mol)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O (mol)	Reaksiyon Süresi (saat)
EX – 1	100	0,13:1	0,33:1	3
EX – 3	100	0,13:1 <sup>a</sup>	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

<sup>a</sup>CaO kaynağı, CaCO<sub>3</sub>'tür.

İkinci sentez metoduna göre elde edilen N-1, N-1-4, N-1-20, N-1-CO<sub>3</sub> 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 CaCO<sub>3</sub>'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 <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (mol)	H <sub>2</sub> O (mol)
N - 1	48	30	500	0,03	0,16	1,39
N -1- 4	48	30	<b>1000</b>	0,03	0,16	1,39
N -1- 20	48	<b>20</b>	500	0,03	0,16	1,39
N -1-CO <sub>3</sub>	48	30	500	*CaCO <sub>3</sub> <b>0,016</b>	0,16	1,39
N -1- 80	<b>80</b>	30	500	0,03	0,16	1,39

\*CaO kaynağı, CaCO<sub>3</sub>'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-CO<sub>3</sub> 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  $\text{cm}^{-1}$  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.

### **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-CO<sub>3</sub>) 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 [B<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>] 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  $\text{dak}^{-1}$  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 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Miktarının Titrimetik Tayini

CaO (veya CaCO<sub>3</sub>), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O'nun farklı oranlarda karıştırılmaları sonucu 48°C ve 80°C sıcaklıklarda sentezlenen kalsiyum borat numunelerinde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>+</sup> 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 çözeltilere 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 çözeltilere 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 hidroksit 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  $\text{B}_2\text{O}_3$  tayininde olduğu gibi titrimetrik olarak yapılmıştır.  $\text{Ca}^{2+}$  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:

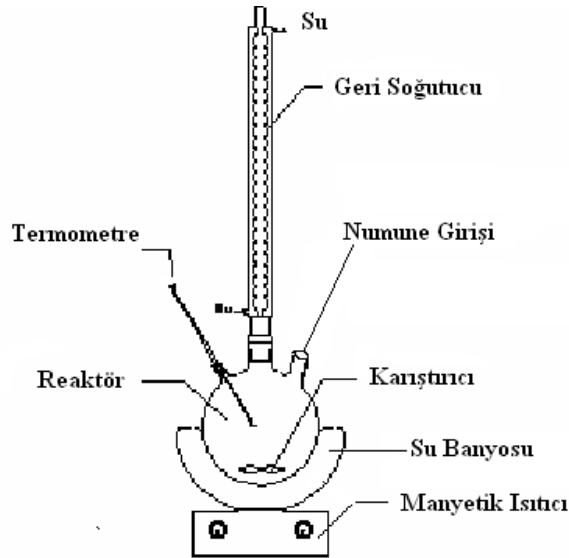
1. *EDTA çözeltisinin hazırlanması:* İlk önce  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  primer standart maddesi içinde bulundurabileceği nemin uzaklaştırılması için 2 saat kadar  $80^\circ\text{C}$ 'de etüvde tutulmuş ardından desikatöre alınarak nem çekici varlığında soğutulmuştur. Daha sonra 7,4448 g primer standart EDTA tartılıp oda sıcaklığında balon jöje 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  $\text{NH}_3$  içerisinde 67 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 'ün çözülmesiyle balon jöjede hacim 1 litreye tamamlanmıştır.
4. Daha sonra kalsiyum içeren üründen 0,5 g alınarak yaklaşık 100 mL saf suda çözülmüştür. Nöbleitin 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,  $\text{Ca}^{2+}$  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

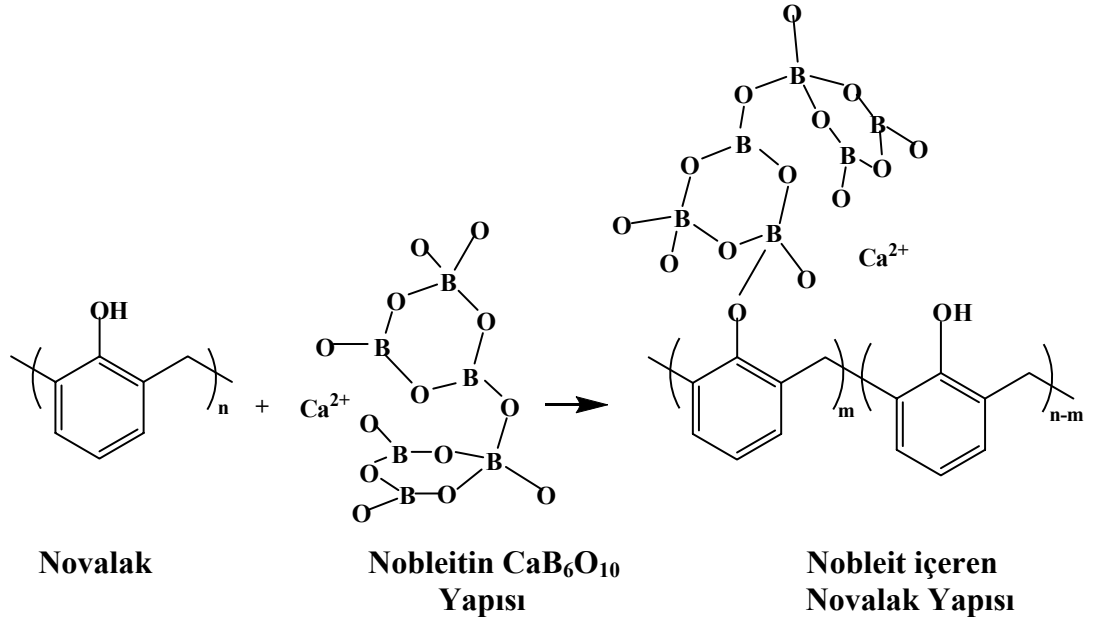
Bir fenol-formaldehit türevi olan novalak termoset polimer reçinesi, şekil 3.1'de görülen düzenekte geri soğutucu altında sentezlenmiştir. Novalak üretimi için endüstriyel üretimin aksine (fenol/formaldehit oranı 0,6-0,8) fenol/formaldehit oranı 1,0 alınarak deney asidik ortamda gerçekleştirilmiştir.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

olarak 8 mL %37'lik formaldehit reaksiyon balonuna konulmuş ve üzerine 5 damla derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 değerinde 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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**

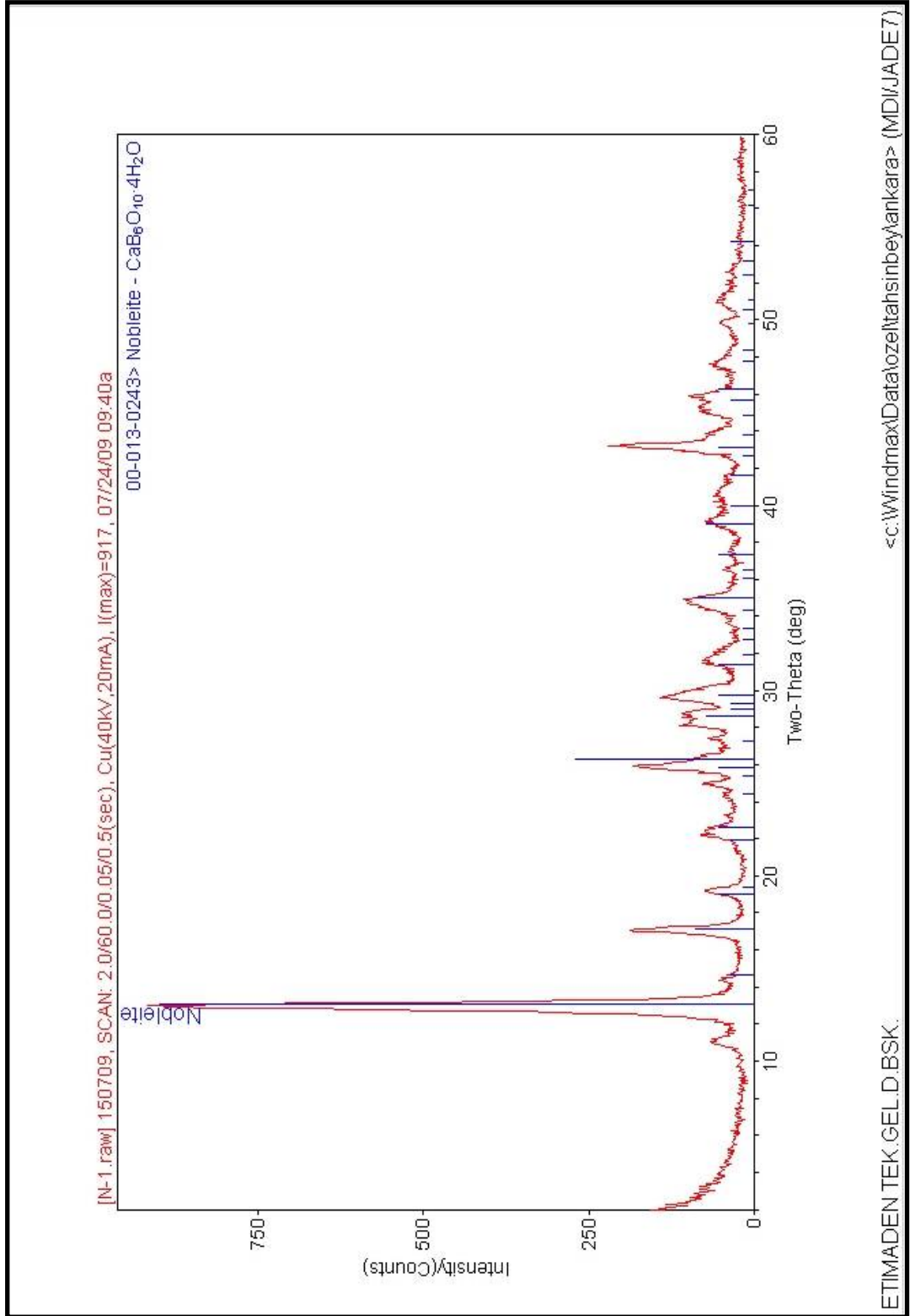
Nobleit içeren sünger üretimi de Kısım 3.13'te ifade edilen üretime göre gerçekleştirilmiştir. Bu prosese göre 11,5 cc'lik kutu hacmi içerisinde 1,6 cc'lik bir hacme karşılık gelen ve kütlece üretimdeki malzeme miktarının ortalama %6'lık kısmını oluşturan alev geciktirici ürünün (Nobleit) polimerleşme 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**

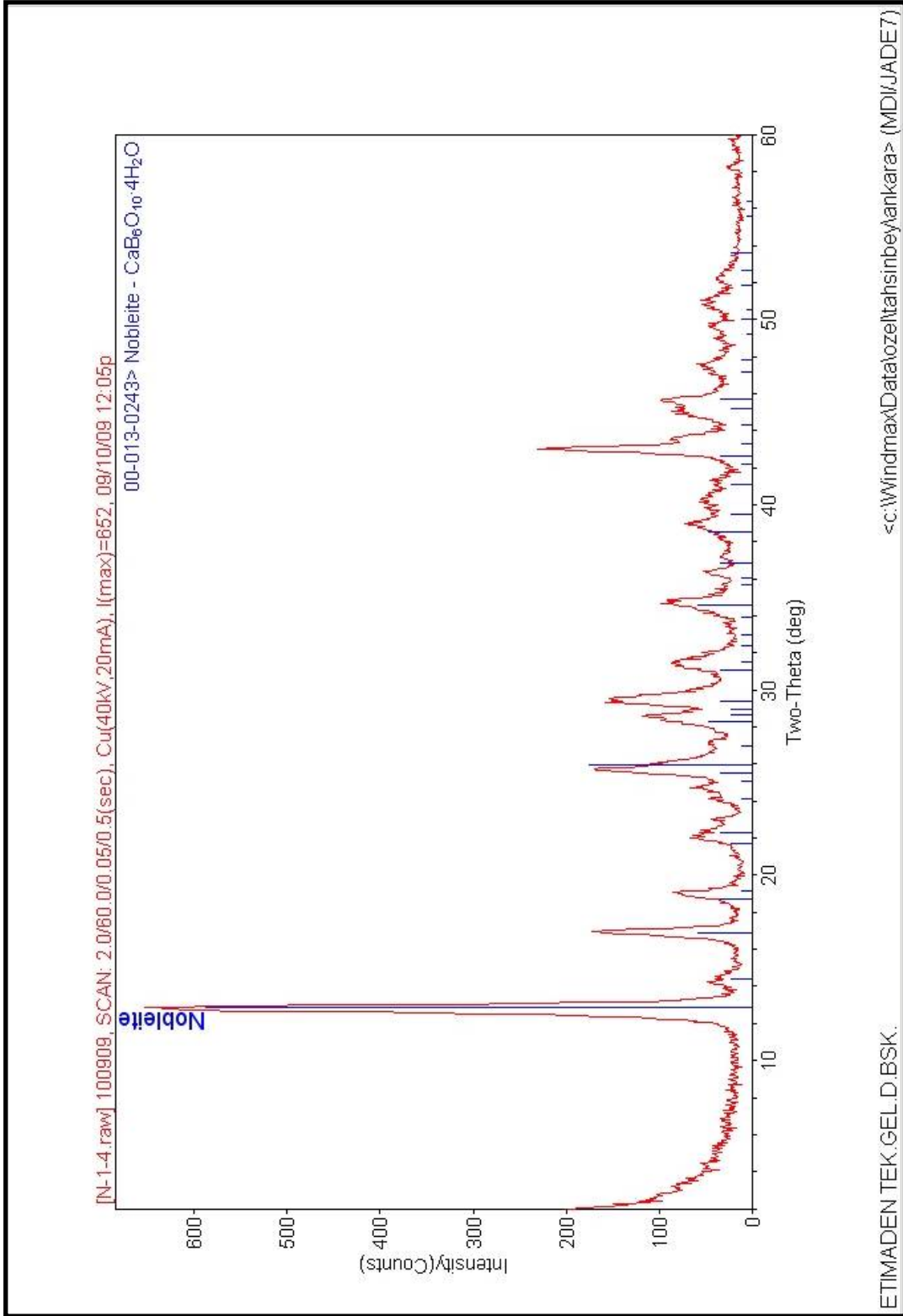
Sentezlenen dokuz kalsiyum borat numunesi Kısım 3.2’de açıklanan sentez metotlarına göre elde edilmiş, yapılan analizler sonucunda N-1, N-1-4, N-1-20 ve N-1-CO<sub>3</sub> kodlu ürünler amaçlandığı üzere sentetik Nobleit türü kalsiyum borat olarak tespit edilmiştir. EX-1, EX-3, AX-05, AZ-05 ve AZ-07 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**

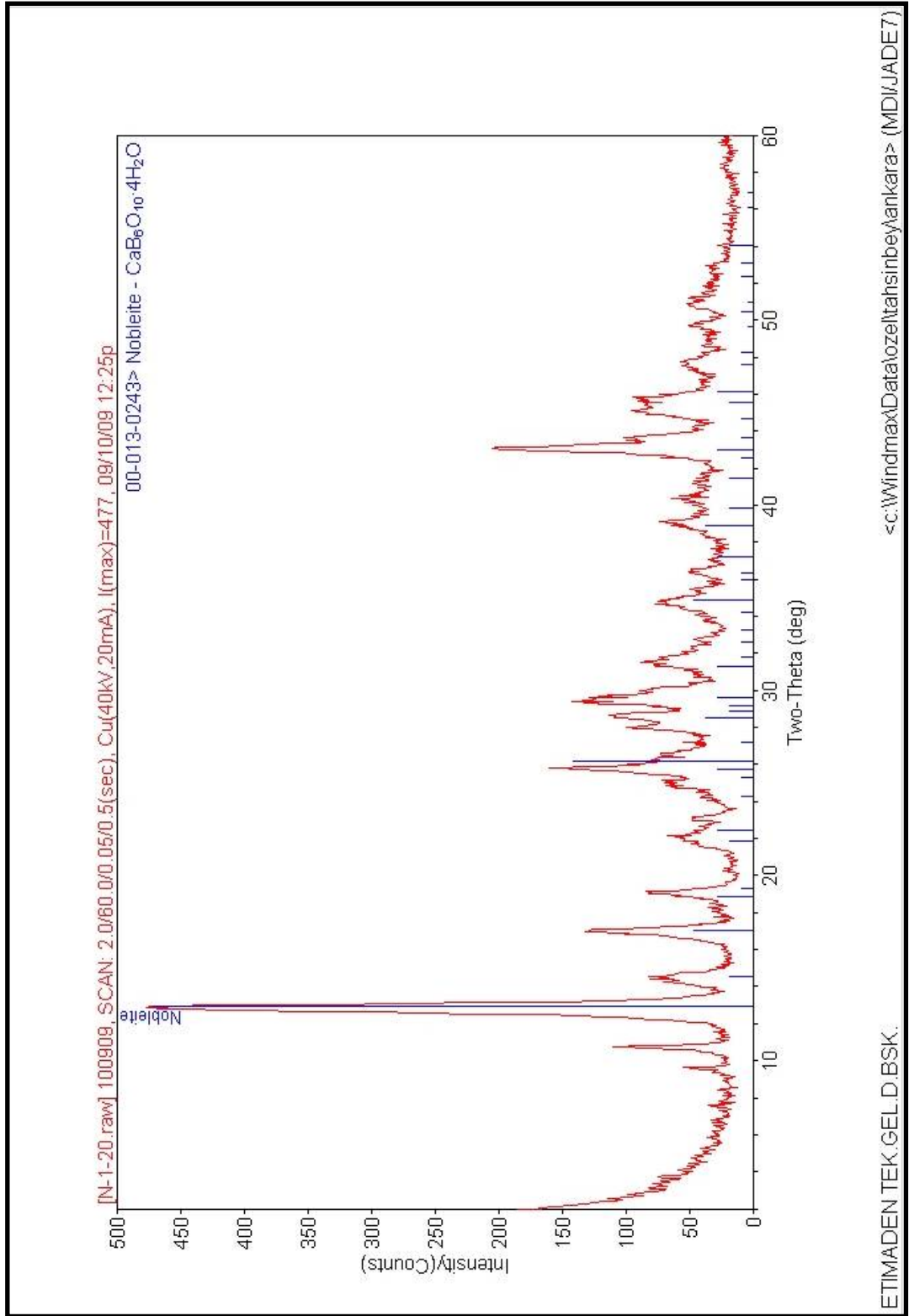
Sentezlenen örneklerden Nobleit türü kalsiyum borata ait orjinal metoda uygun olarak elde edilen N-1 kodlu numune ve modifiye metotlarla üretilen N-1-4, N-1-20 ve N-1-CO<sub>3</sub> kodlu numunelerin hem cihaz arşivine hem de literatüre uygun olarak XRD’deki karakteristik d-düzlemler arası uzaklık (Å) ve 2-teta (deg) değerleri, yapısal formülü CaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (veya CaB<sub>6</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) olan doğal Nobleit minerali ile uyumlu bulunmuştur. Bu türün dışında kalan Goverit, Hekzahidrorit, Fabianit gibi çeşitli kalsiyum boratların tespit edildiği diğer örneklere ait XRD spektrumları da incelemeye alınmış; tek bir ürünün gözlemlendiği hekzahidrorit 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.



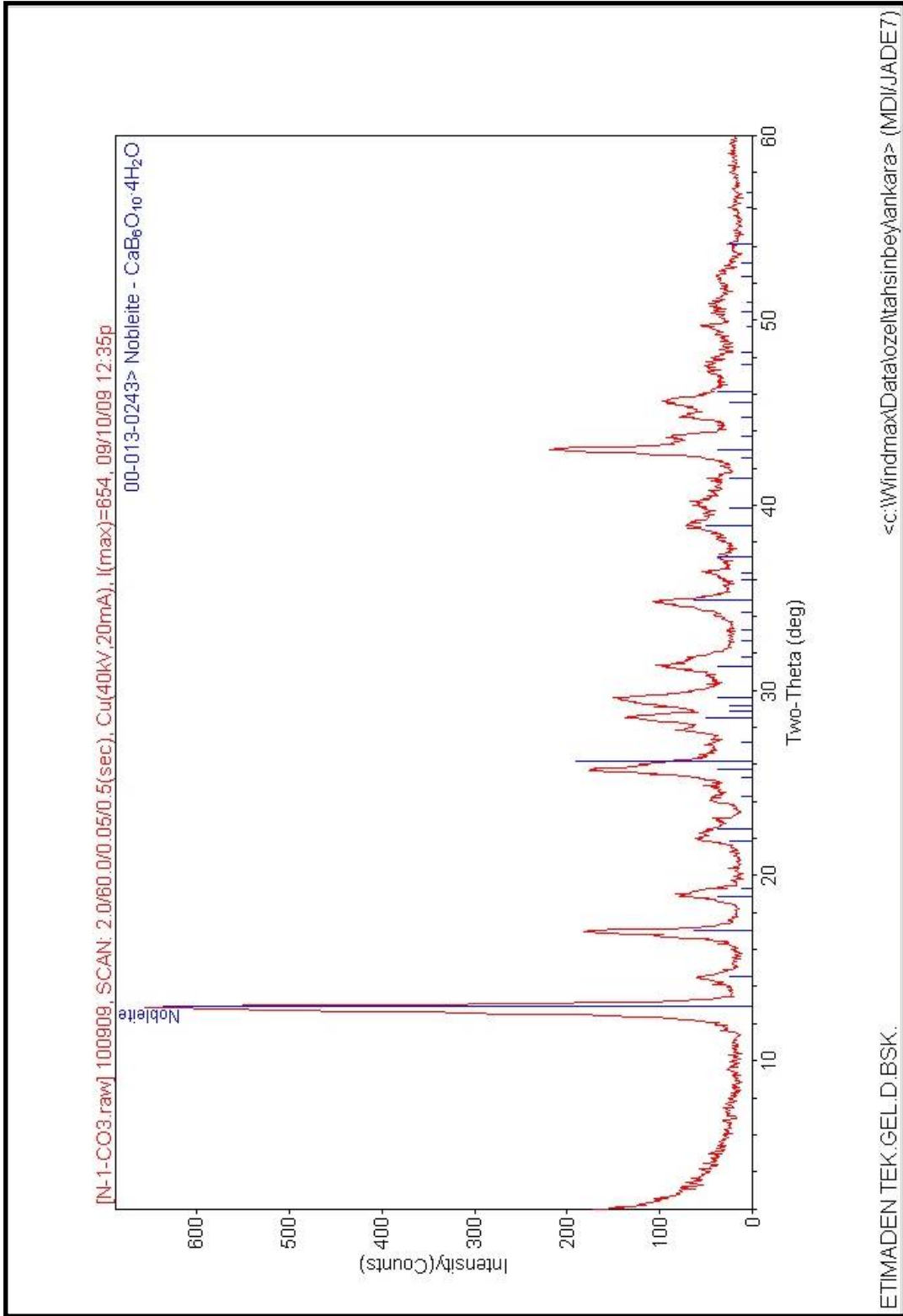
Şekil 4.1 N-1 kodlu numunenin XRD spektrumu



Şekil 4.2 N-1-4 kodlu numunenin XRD spektrumu

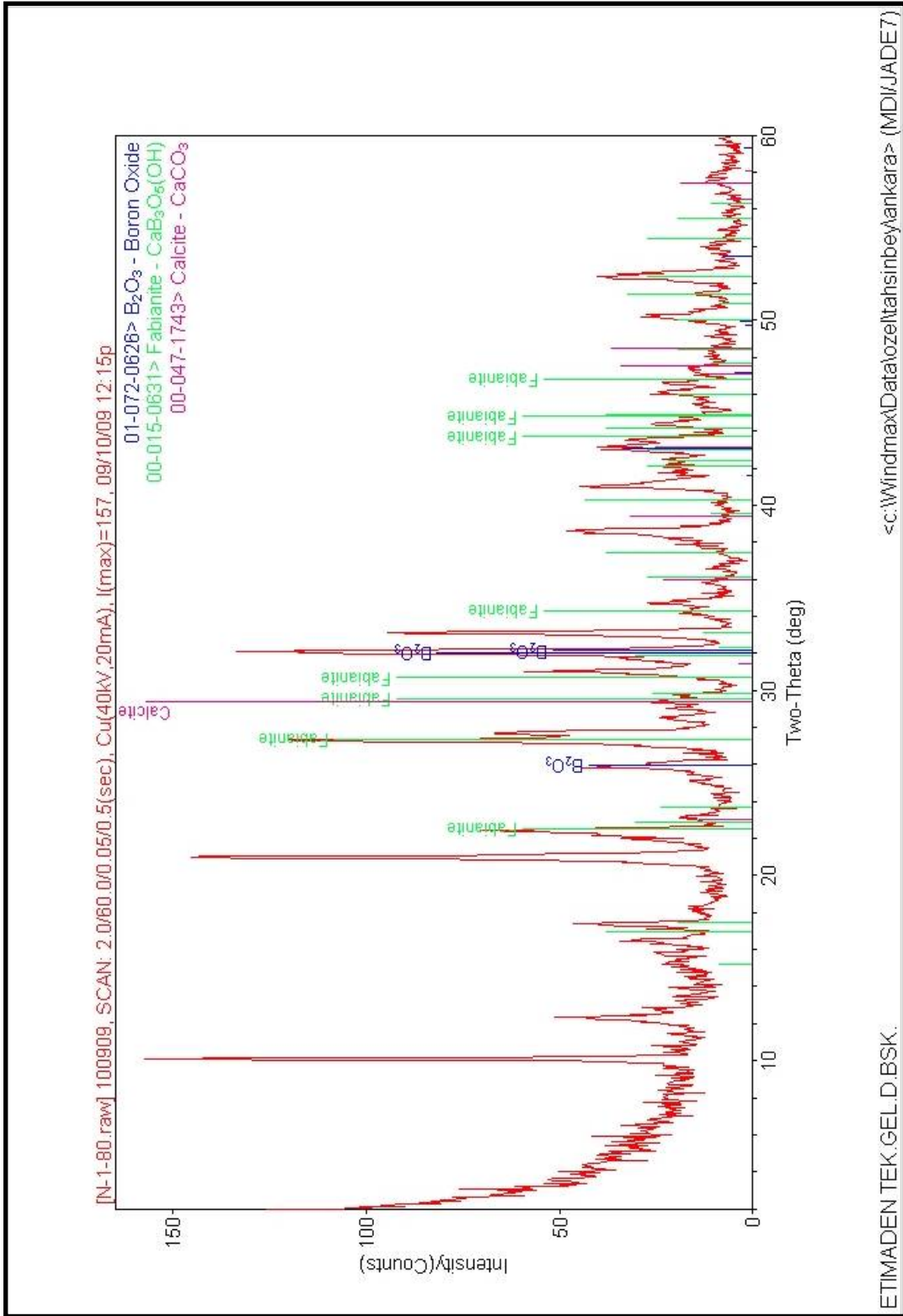


Şekil 4.3 N-1-20 kodlu numunenin XRD spektrumu

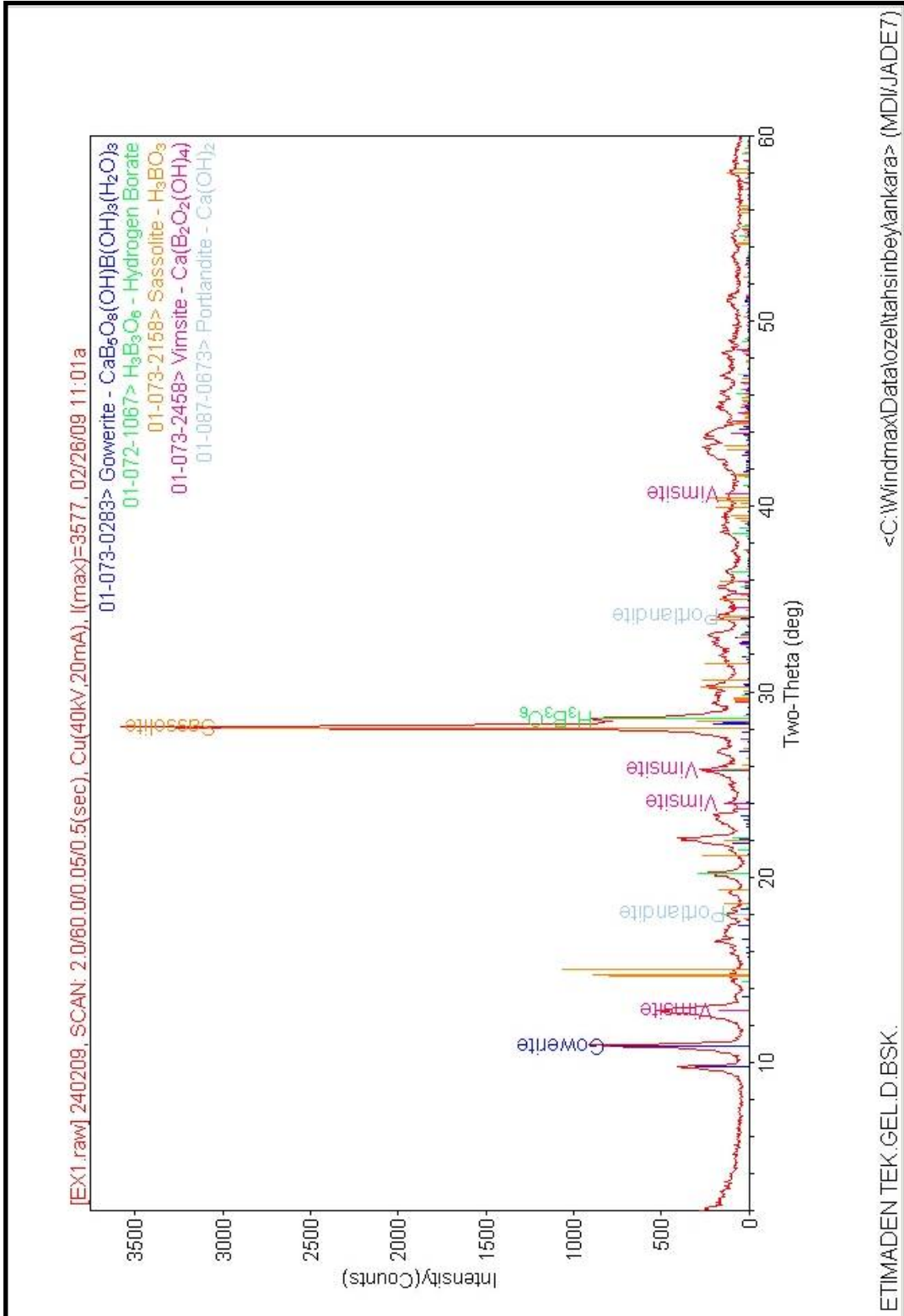


Şekil 4.4 N-1-CO<sub>3</sub> kodlu numunenin XRD spektrumu

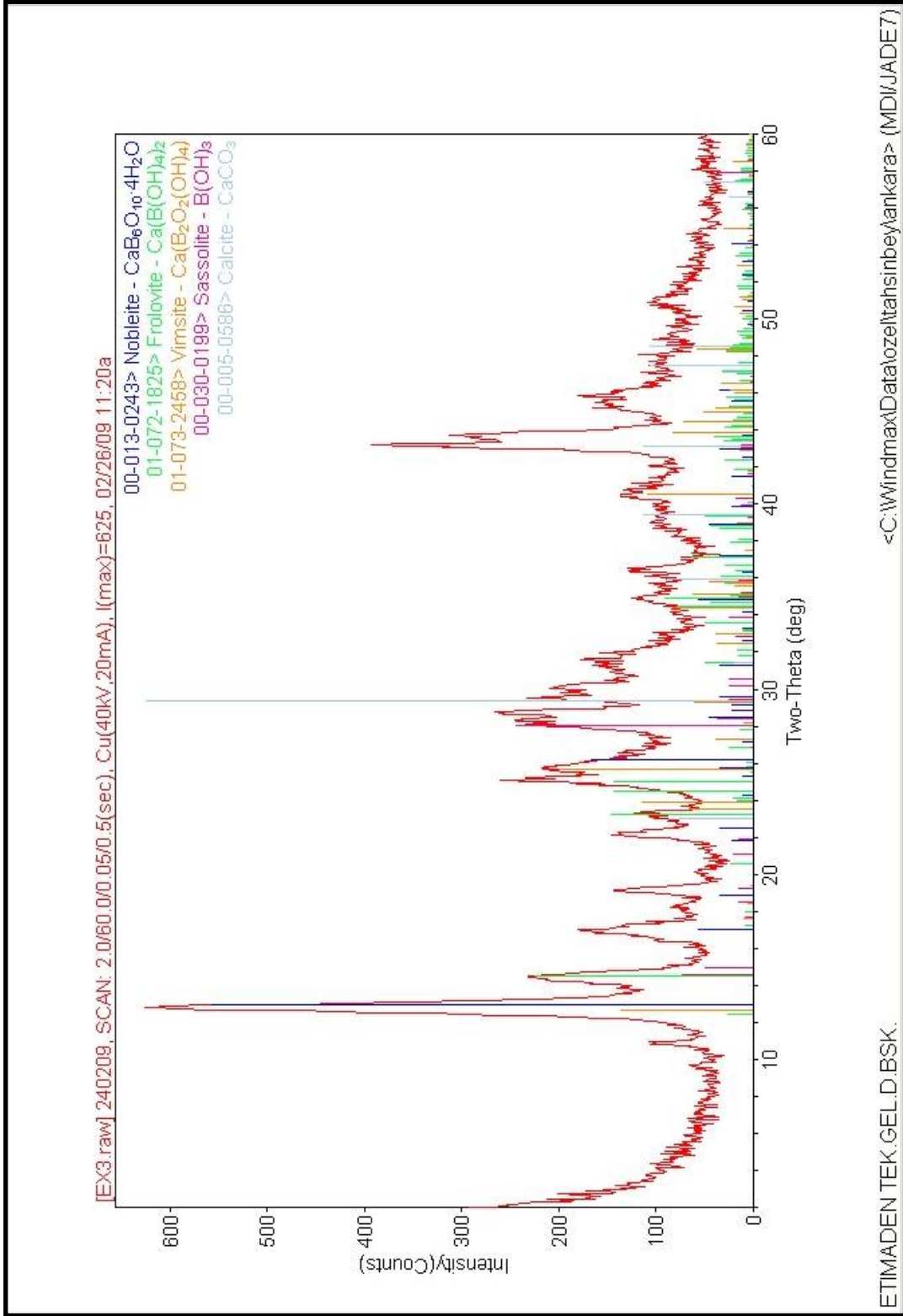
ETIMADEN TEK.GEL.D.BSK.



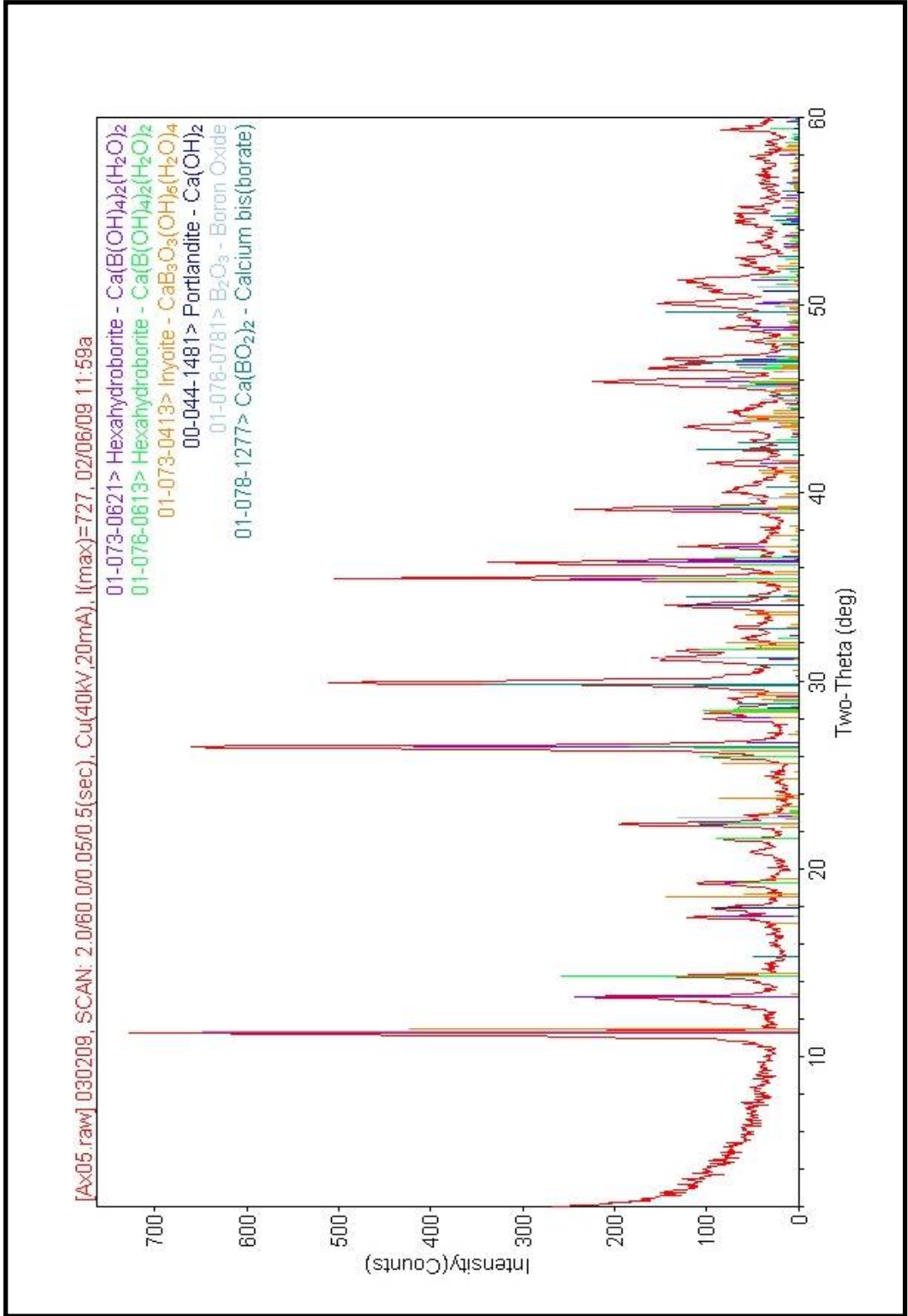
Şekil 4.5 N-1-80 kodlu numunenin XRD spektrumu



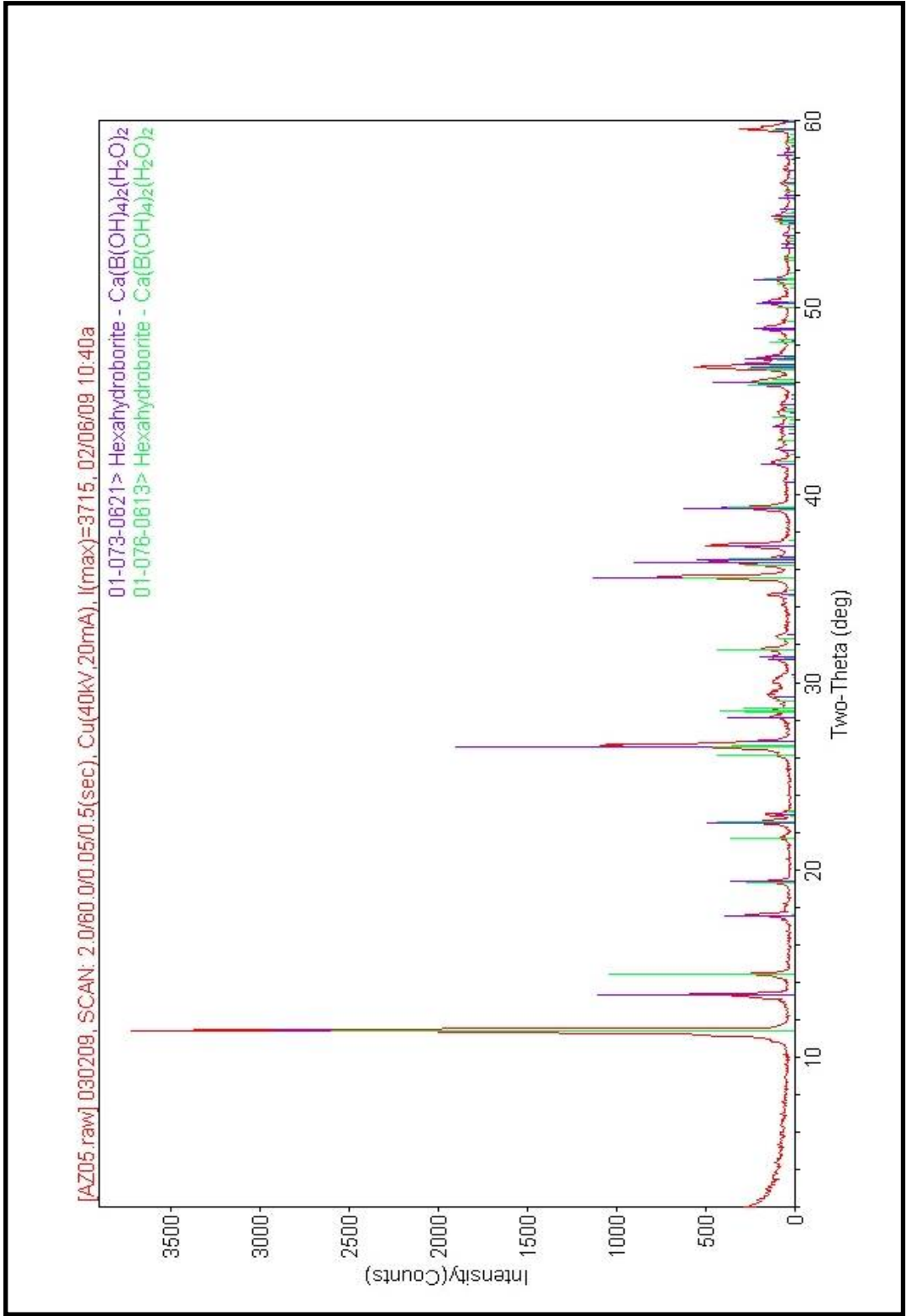
Şekil 4.6 EX-1 kodlu numunenin XRD spektrumu



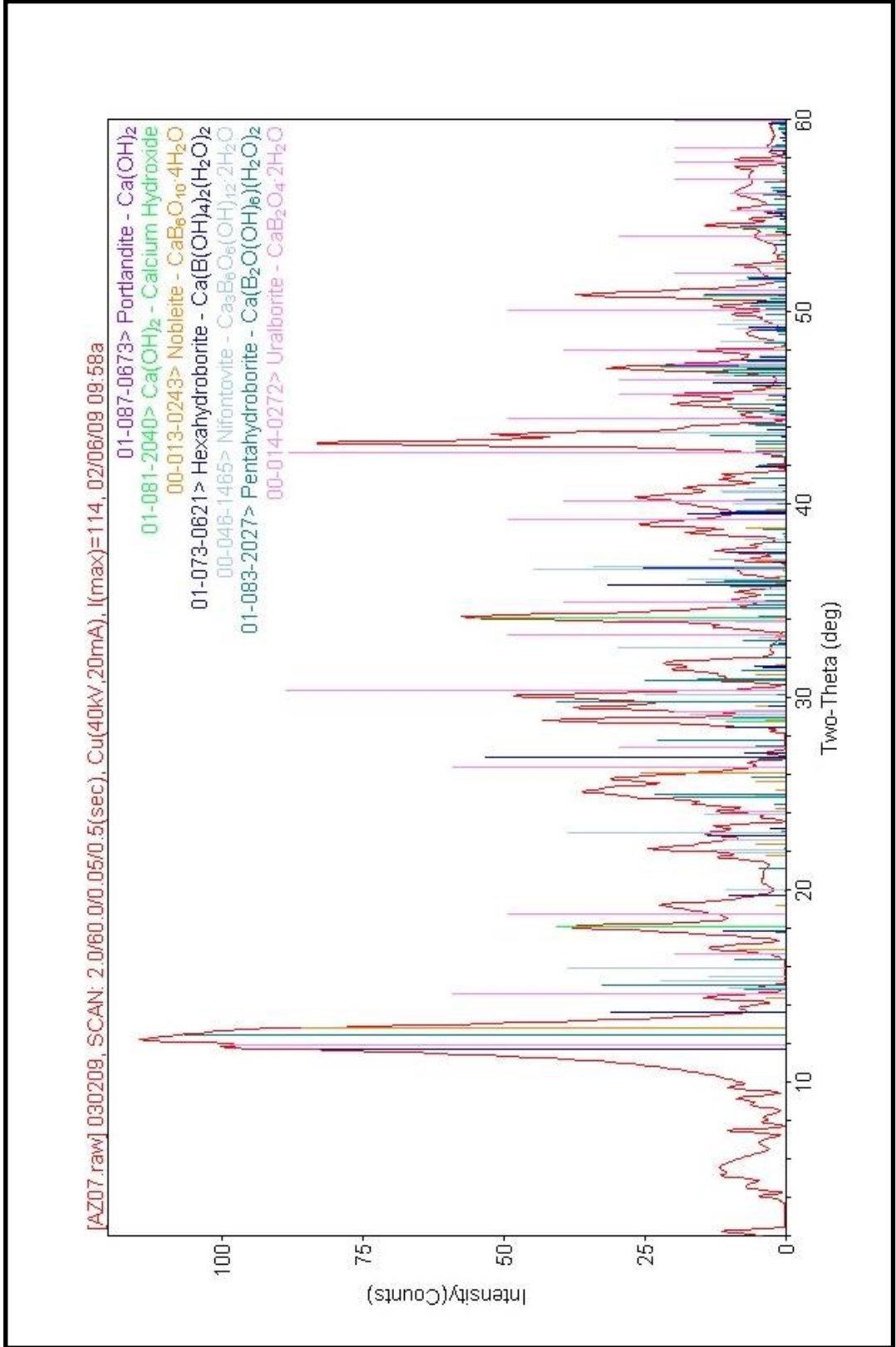
Şekil 4.7 EX-3 kodlu numunenin XRD spektrumu



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-CO<sub>3</sub> 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 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	<i>Kalsit CaCO<sub>3</sub></i>	<i>Fabianit</i>
<b>N-1</b>	<b>X</b>			
<b>N-1-4</b>	<b>X</b>			
<b>N-1-20</b>	<b>X</b>			
<b>N-1-CO<sub>3</sub></b>	<b>X</b>			
<b>N-1-80</b>		<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>

Spektrumlar incelendiğinde N-1, N-1-4, N-1-20 ve N-1-CO<sub>3</sub> 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, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaCO<sub>3</sub> kirliliğiyle birlikte Fabianit [CaB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(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 heksaborat 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. Ürününün 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, heksaborat 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 karşılaşmamıştır.

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-CO<sub>3</sub> numunesi için de başlangıç reaktifi olarak, CaCO<sub>3</sub>'ın bozunmasıyla elde edilen CaO yerine direk CaCO<sub>3</sub>'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 [CaB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH)] adı verilen bir başka hekzaborat yapısına benzer olduğu (Christ 1960) ve bunun dahilinde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile CaCO<sub>3</sub> 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)<sub>2</sub> yerine CaCO<sub>3</sub>'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, Hekzahidrorit türü kalsiyum borat ile birlikte safsızlık içermektedir. AZ-05 ve AZ-07 kodlu numuneler ise AX-05 örneğine ait sentez şartlarından sırasıyla H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O oranının yaklaşık 3 kat arttırıldığı (AZ-05), Ca(OH)<sub>2</sub>:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> oranının ise 1/3 oranında azaltıldığı (AZ-07) örneklerdir. Borik asit miktarındaki artış AZ-05 kodlu örnekte Nobleit eldesini sağlamayıp Hekzahidrorit 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>Pentahidrobort</i>	<i>Hekzahidrobort</i>	<i>İnyoit</i>	<i>Bor Oksit</i>	<i>Kalsiyumbisborat</i>	<i>Nifontovit</i>	<i>Uralbort</i>	<i>Vimsit</i>
<b>EX-1</b>			<b>X</b>		<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>								<b>X</b>
<b>EX-3</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>											<b>X</b>
<b>AX-05</b>							<b>X</b>		<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>			
<b>AZ-05</b>									<b>X</b>						
<b>AZ-07</b>	<b>X</b>						<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>				<b>X</b>	<b>X</b>	

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.

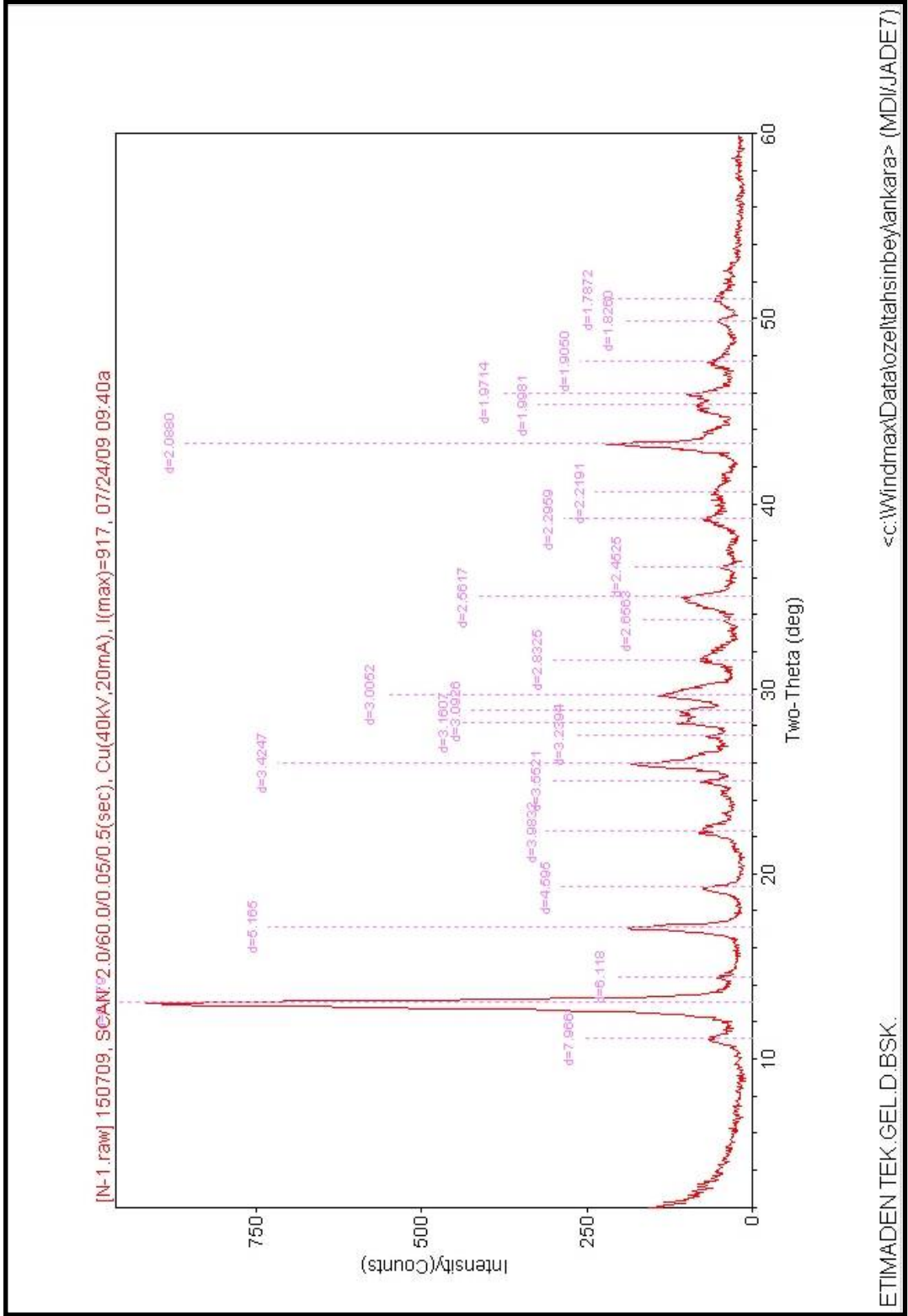
CaO yerine Ca(OH)<sub>2</sub>'den yola çıkılarak farklı mol oranları ve sıcaklık değerlerinde sentezlenen diğer kalsiyum borat ürünlerinden AZ-05 kodlu örnek Hekzahidrobort türü kalsiyum borat olarak tayin edilmiş ve XRD spektrumu sonucunda elde edilen karakteristik d değerleri (Şekil 4.12) literatürdeki Hekzahidrobort 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

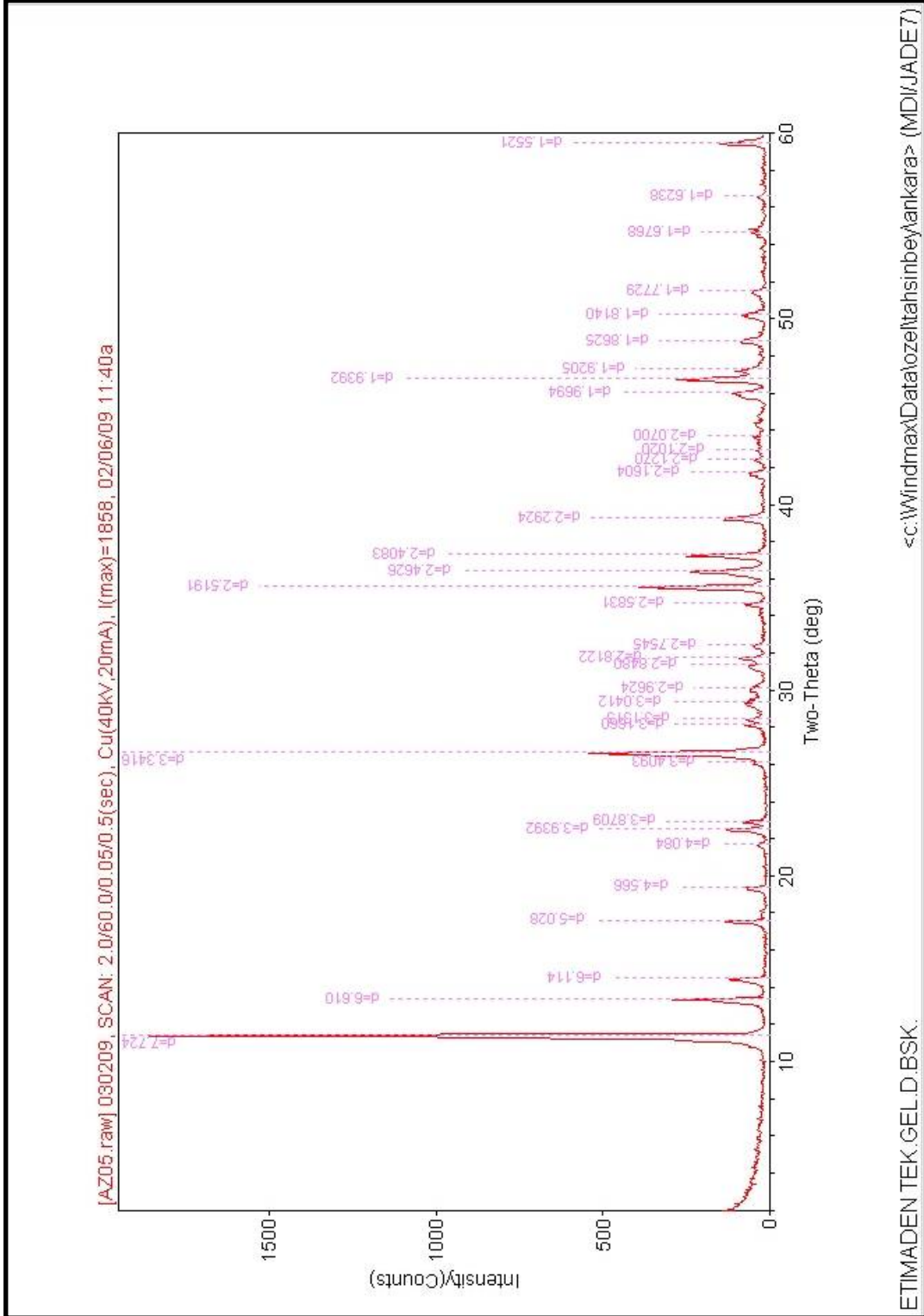
Mineral Türü	d- Değerleri (Å)					
	<b>Nobleit Minerali</b>	6.7900	5.1800	4.5800	3.0060	2.0980
<b>Sentezlenen Nobleit (N-1 için)</b>	6.7790	5.1650	4.5950	3.0052	2.0880	1.9050
2-teta (2- $\theta$ ) Değerleri (deg)						
<b>Nobleit Minerali</b>	13.027	17.103	19.364	29.694	43.078	47.698
<b>Sentezlenen Nobleit (N-1 için)</b>	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)					
	<b>Hekzahidraborit Minerali</b>	7.7300	3.3700	2.7920	2.5500	2.4690
<b>Sentezlenen AZ-05 Örneği</b>	7.7270	3.3416	2.7545	2.5191	2.4626	2.2924



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

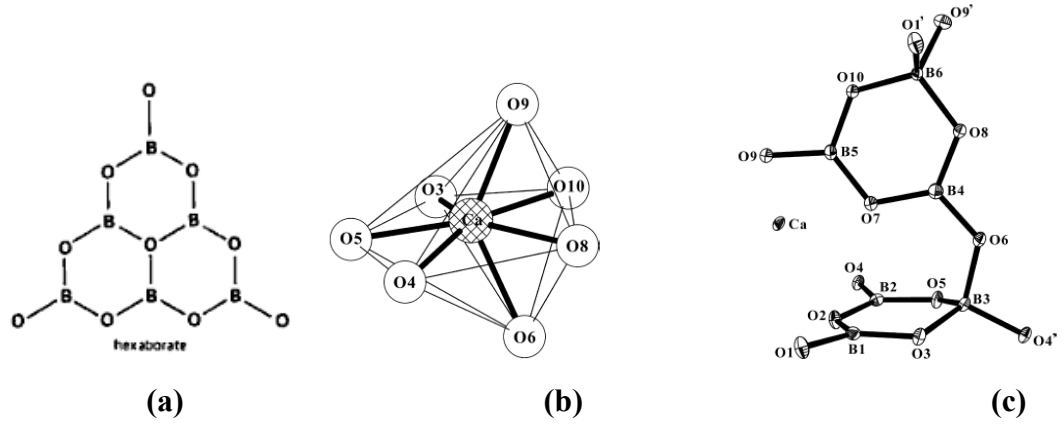


Şekil 4.12 AZ-05 kodlu numunenin d degerlerini gosteren XRD spektrumu

## 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 hegzaborattır. Karakteristik hegzaborat 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). 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; hegzaboratlardaki 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  $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'in koordinasyon geometrisi  
c.  $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ 'in asimetric birim görüntüsündeki atomik etiketleme şeması

N-1 numunesinde  $3304\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir.  $1649\text{ cm}^{-1}$ '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.  $1377\text{ cm}^{-1}$  ve  $1333\text{ cm}^{-1}$  B(3)-O grubuna ait asimetric,  $977\text{ cm}^{-1}$  ve  $893\text{ cm}^{-1}$  ise simetric eğilme bantlarıdır.  $1182\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir.  $741\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bant ise düzlem dışı B(3)-O eğilmesine karşılık gelmektedir. Ayrıca  $977\text{ cm}^{-1}$ 'de B(4)-O tetrahedral grubuna ait karakteristik şiddetli bir bant ve  $810\text{ cm}^{-1}$ 'de de yine B(4)-O grubuna ait simetric eğilme bandı gözlenmiştir (Emeléus 1982 ve Yongzhong 2000).  $700\text{ cm}^{-1}$ 'in altındaki bantlar, molekülün zincir yapısı hakkında bilgi verir (Christ 1960, Weir 1966). Bu bağlamda  $686\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bant heksaborat 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  $3323\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir.  $1658\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir.  $1372\text{ cm}^{-1}$  ve  $1333\text{ cm}^{-1}$  B(3)-O grubuna ait asimetric,  $983\text{ cm}^{-1}$  ve  $891\text{ cm}^{-1}$  ise simetric eğilme bantlarıdır.  $1187\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir.  $739\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant da düzlem dışı B(3)-O eğilmesine karşılık gelmektedir.  $983\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli bant aynı zamanda B(4)-O tetrahedral grubuna ait karakteristik bir

bant; 804  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant ise yine B(4)-O grubuna ait simetrik eğilme bandıdır (Emel us 1982, Yongzhong 2000). Karakteristik hekzaborat bandı ise yine 686  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüstür.

N-1-20 numunesinde 3304  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1657  $\text{cm}^{-1}$ '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  $\text{cm}^{-1}$  ve 1332  $\text{cm}^{-1}$  B(3)-O grubuna ait asimetric, 979  $\text{cm}^{-1}$  ve 889  $\text{cm}^{-1}$  ise simetrik eğilme bantlarıdır. 1195  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 738  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant da düzlem dışı B(3)-O eğilmesine karşılık gelmektedir. 979  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli bant aynı zamanda B(4)-O tetrahedral grubuna ait karakteristik bir bant; 808  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant ise yine B(4)-O grubuna ait simetrik eğilme bandıdır (Emel us 1982, Yongzhong 2000). Karakteristik hekzaborat bandı ise 687  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüstür.

N-1-CO<sub>3</sub> numunesinde 3223  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1647 $\text{cm}^{-1}$ '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  $\text{cm}^{-1}$  ve 1332  $\text{cm}^{-1}$  B(3)-O grubuna ait asimetric, 977  $\text{cm}^{-1}$  ve 892  $\text{cm}^{-1}$  ise simetrik eğilme bantlarıdır. 1183  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant ise düzlem içi B-O-H eğilmesine aittir. 741 $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant da düzlem dışı B(3)-O eğilmesine karşılık gelmektedir. 977  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli bant aynı zamanda B(4)-O tetrahedral grubuna ait karakteristik bir bant; 810  $\text{cm}^{-1}$  ve 1033  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar ise yine B(4)-O grubuna ait sırasıyla simetrik ve asimetric eğilme bantlarıdır (Emel us 1982, Yongzhong 2000). Karakteristik hekzaborat bandı da 683  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüstür.

N-1-80 numunesinde 3203  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen geniş bant O-H gerilmesine aittir. 1648  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen Fabianit türü kalsiyum borat (2CaO·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)  rneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. Fabianit MO:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=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  $-OH$  grubu oluşturmak üzere hidrojen atomuna atak yapar (Christ 1960, Weir 1966). Bu bağlamda yapı incelendiğinde  $1411\text{ cm}^{-1}$  ve  $1355\text{ cm}^{-1}$   $B(3)-O$  grubuna ait asimetrik,  $962\text{ cm}^{-1}$  ve  $906\text{ cm}^{-1}$  ise simetrik eğilme bantları gözlenmiştir.  $1258\text{ cm}^{-1}$  deki bant ise düzlem içi  $B-O-H$  eğilmesine aittir.  $811\text{ cm}^{-1}$  ve  $1021\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar yine  $B(4)-O$  grubuna ait sırasıyla simetrik ve asimetrik eğilme bantlarıdır (Emeléus 1982, Yongzhong 2000).  $764\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant da düzlem dışı  $B(3)-O$  eğilmesine karşılık gelmektedir. Hekzaborat anyon bandı Nobleit örneklerine göre  $666\text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf bir bant olarak gözlenmiştir.

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

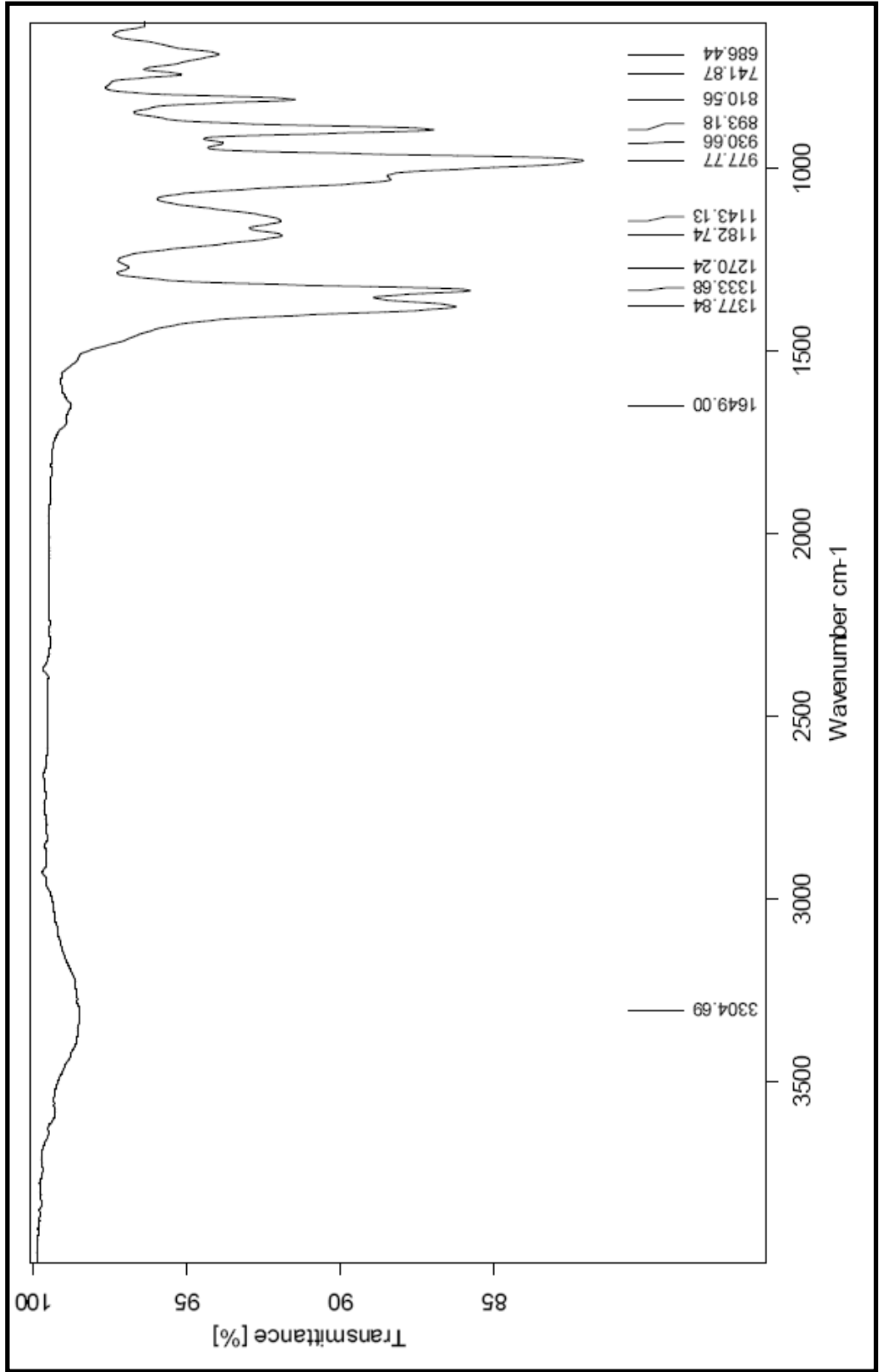
Sasızlıklar ya da yan ürünlerle birlikte Nobleit ağırlı ürün eldesinin gerçekleştiği EX-3 numunesinde  $3207\text{ cm}^{-1}$  de görülen geniş bant  $O-H$  gerilmesine aittir.  $1647\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bant  $H-O-H$  eğilmesine ait olup,  $O-H$  bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum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

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

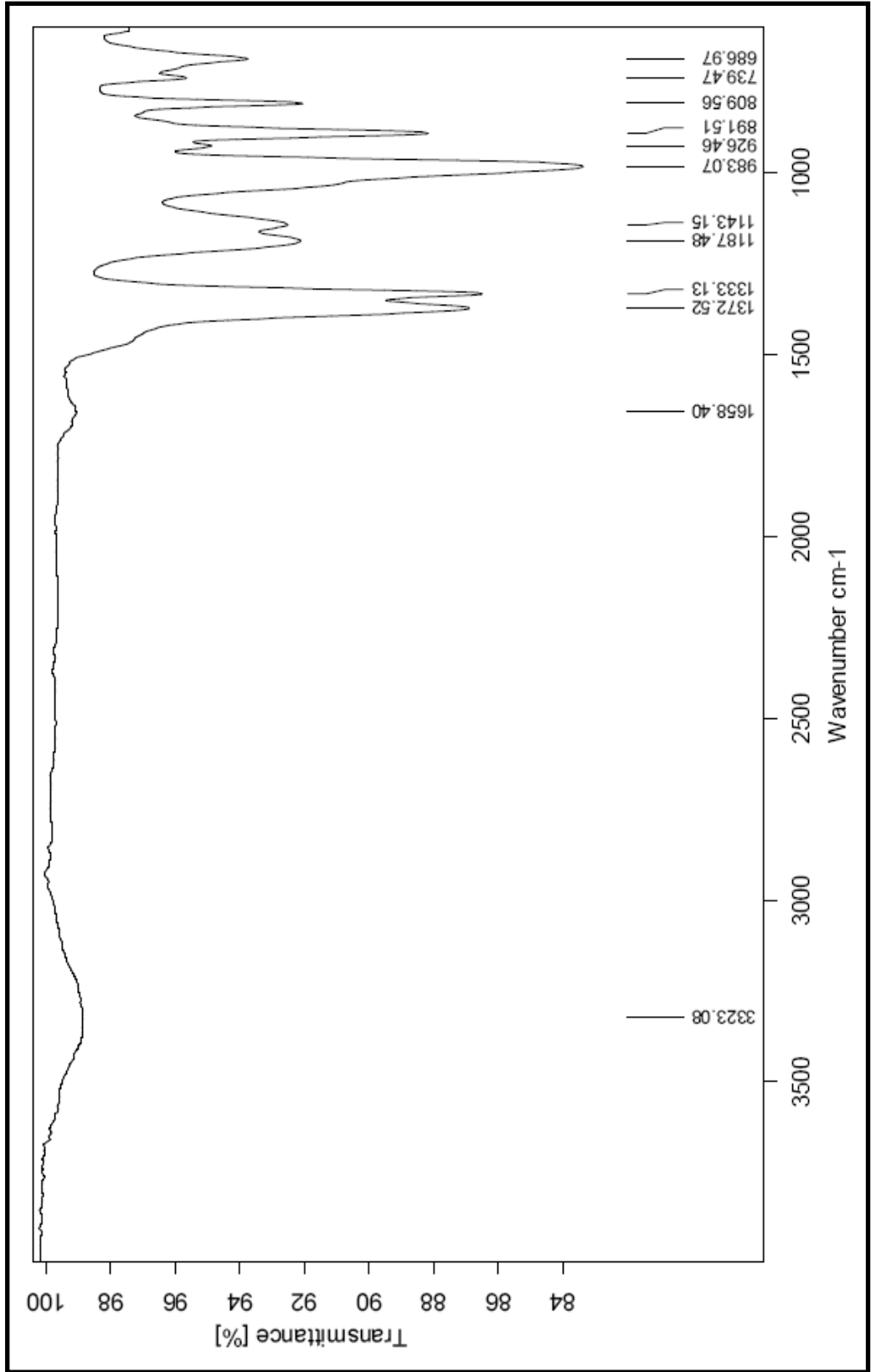
görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir.  $1371\text{ cm}^{-1}$  ve  $1336\text{ cm}^{-1}$ 'de B(3)-O asimetric eğilme bağ hareketi,  $973\text{ cm}^{-1}$  ve  $891\text{ cm}^{-1}$ 'de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

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

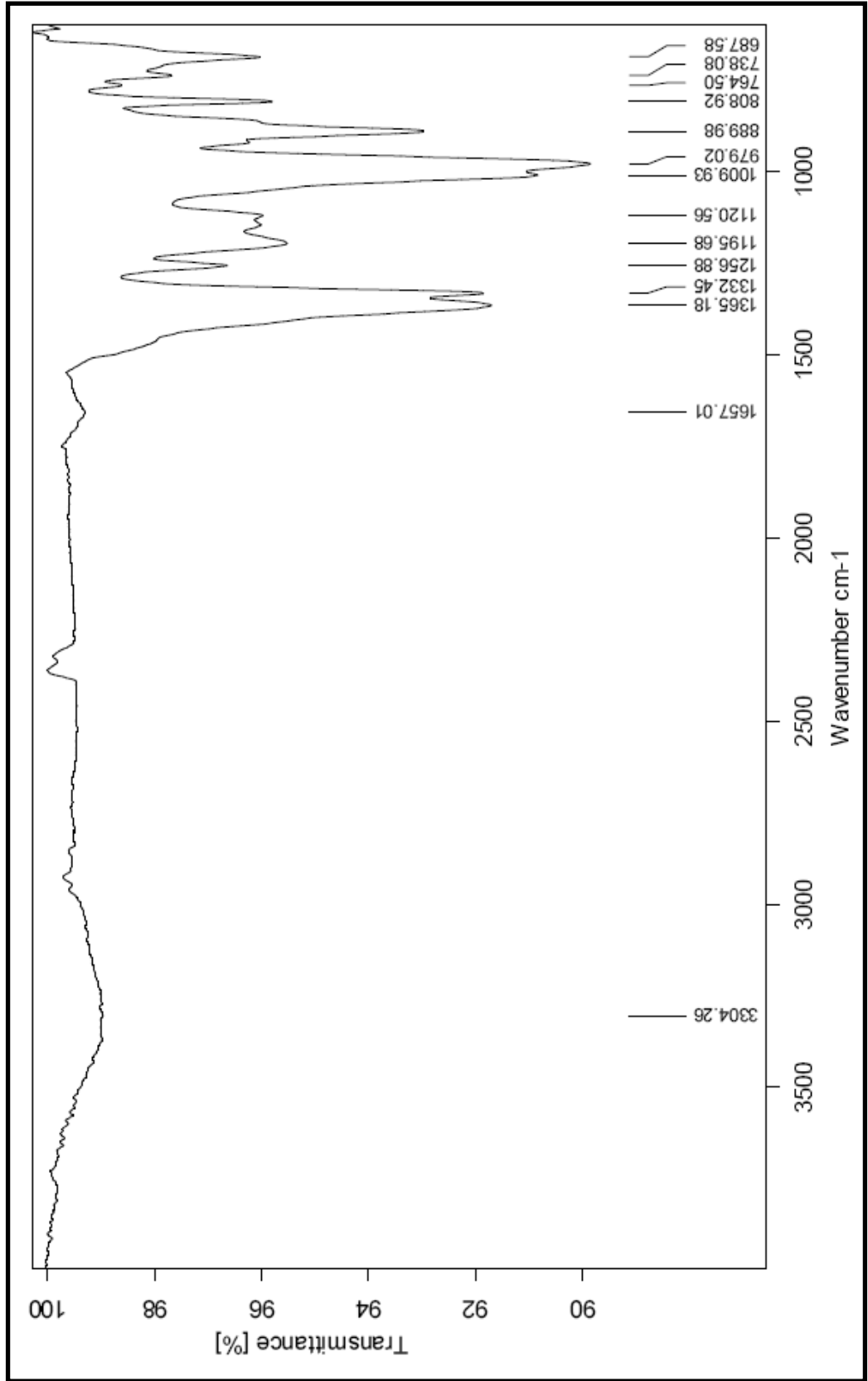
AX-05 numunesinde  $3200-3400\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen yarılmış geniş bant O-H gerilmesine aittir.  $1689\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen kalsiyum borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir.  $1402\text{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



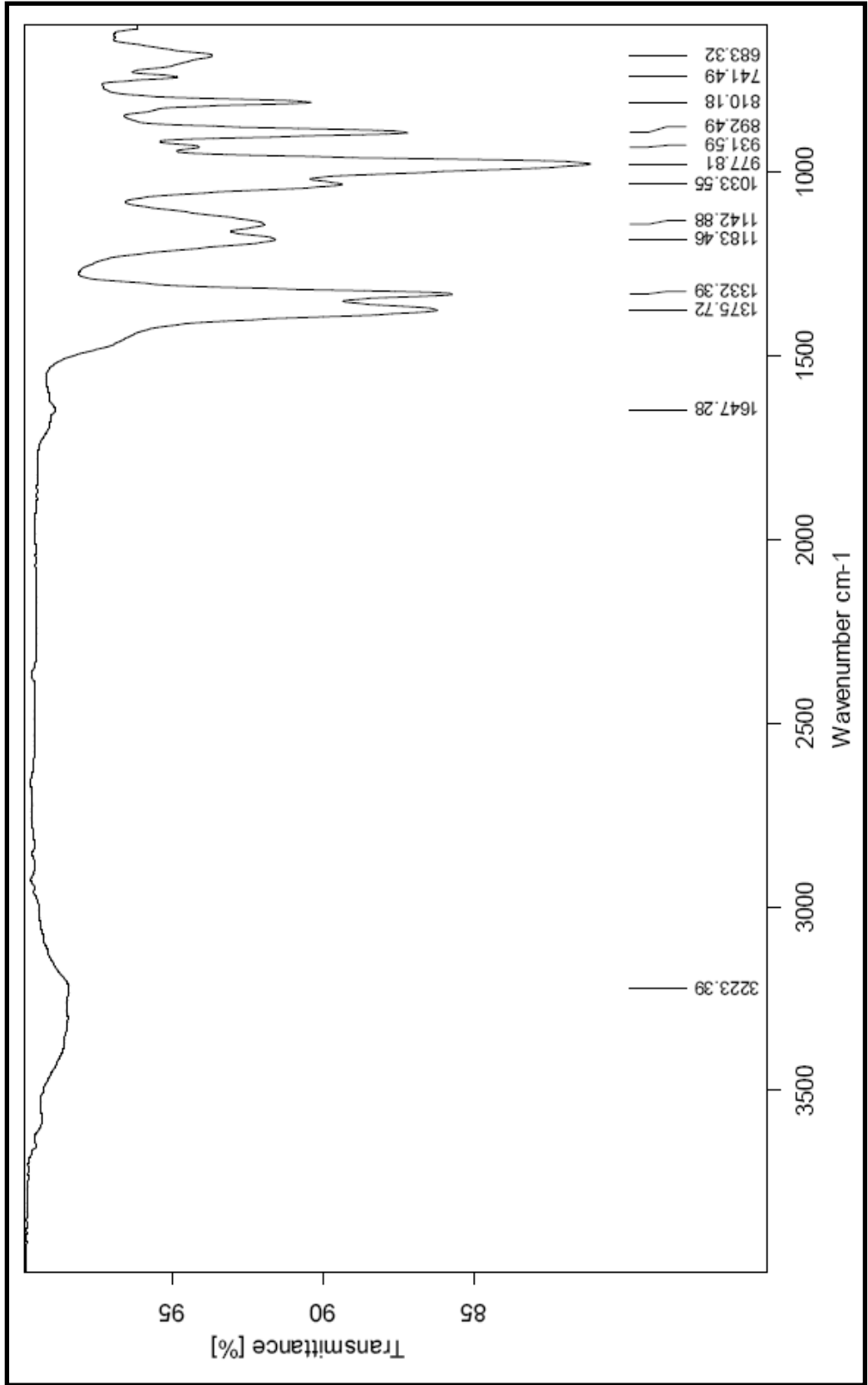
Şekil 4.14 N-1 kodlu numunenin IR spektrumu



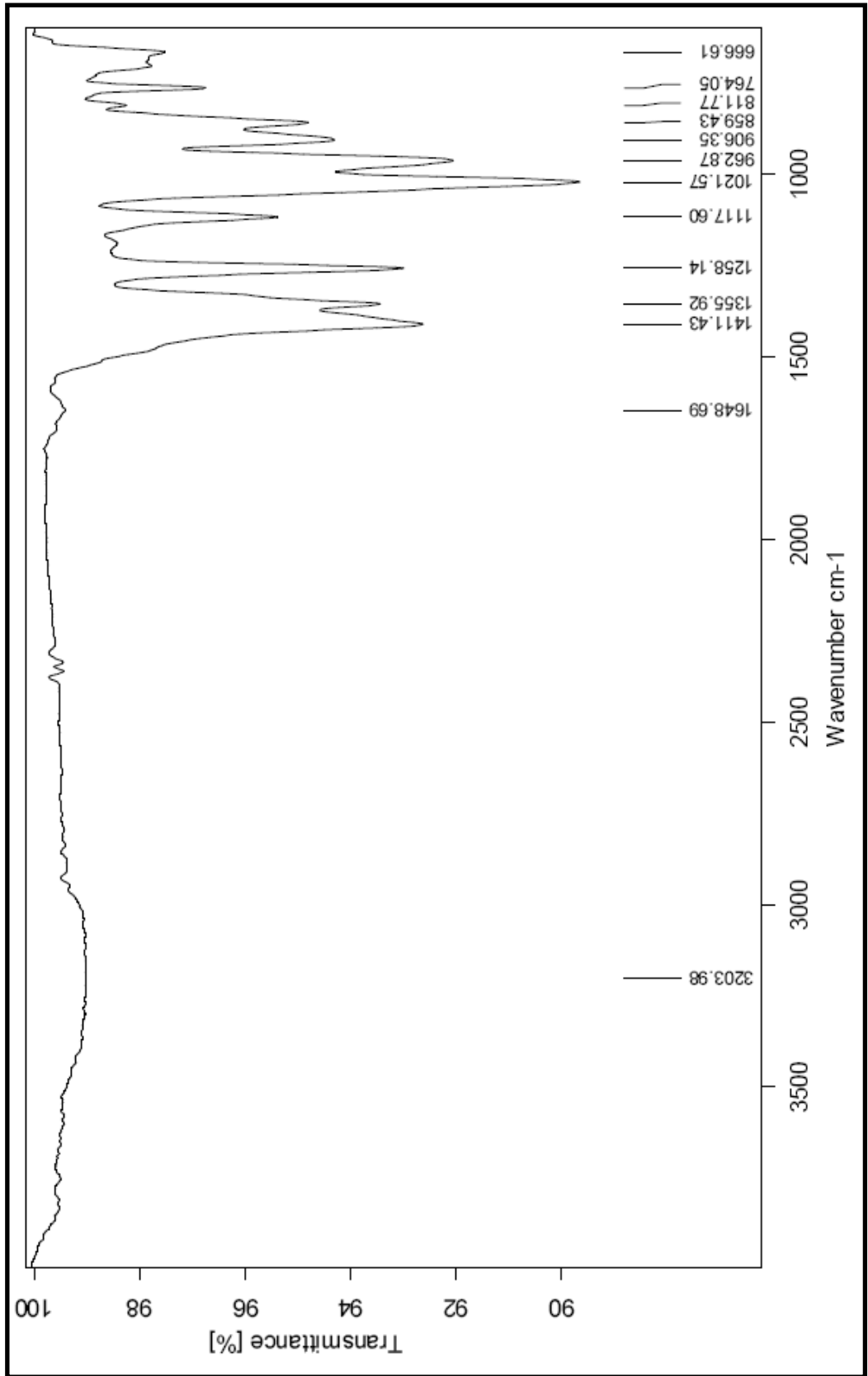
Şekil 4.15 N-1-4 kodlu numunenin IR spektrumu



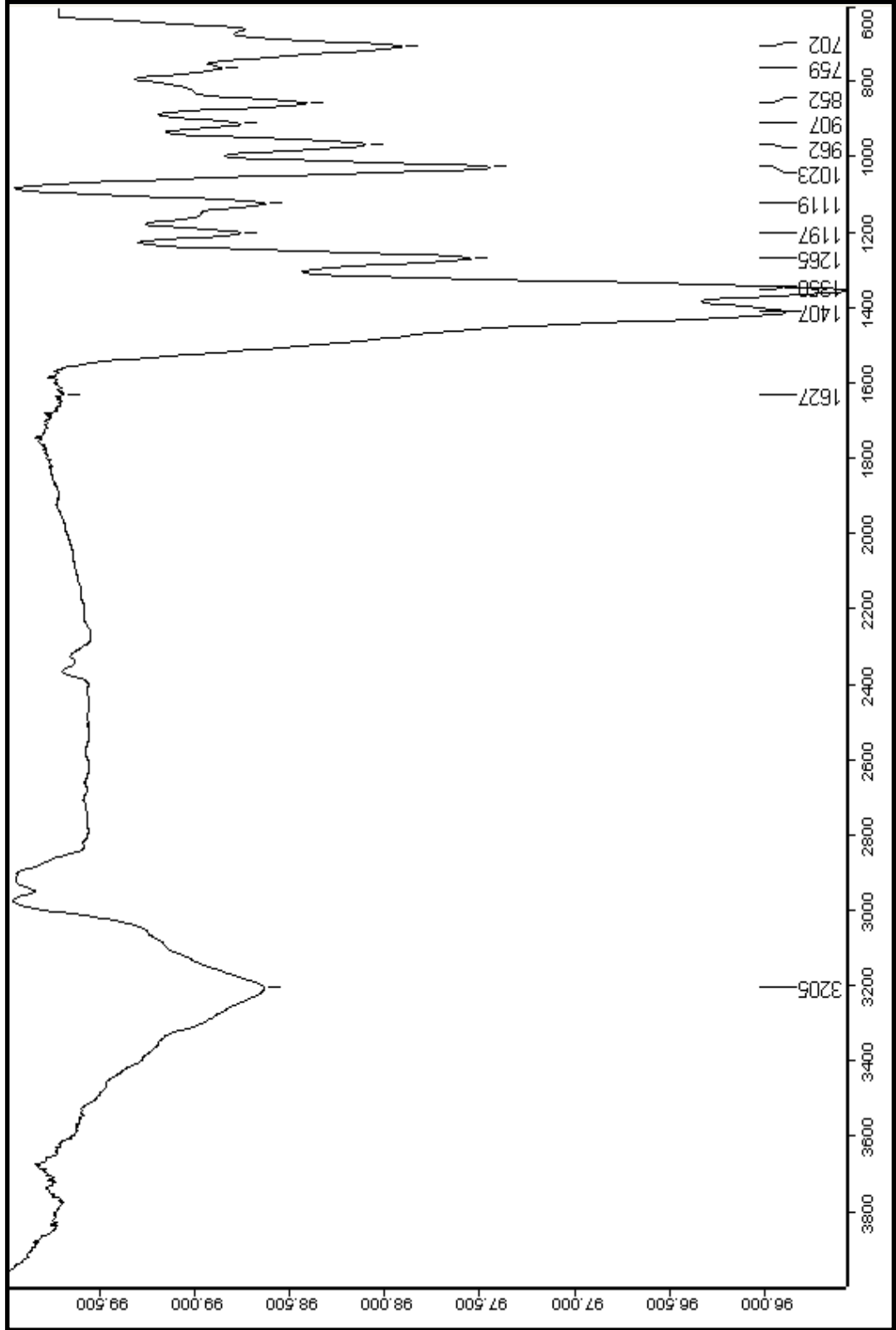
Şekil 4.16 N-1-20 kodlu numunenin IR spektrumu



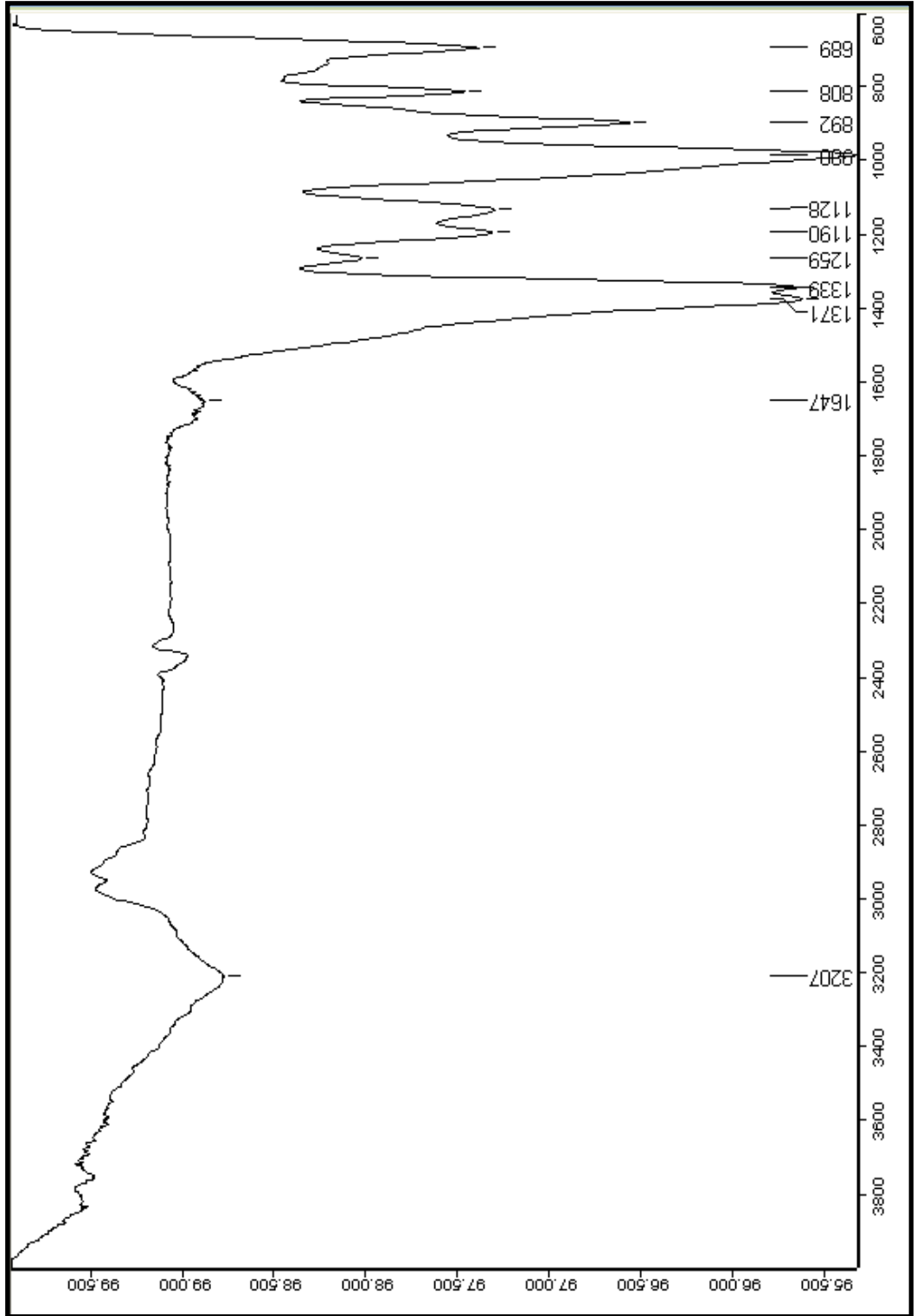
Şekil 4.17 N-1-CO<sub>3</sub> kodlu numunenin IR spektrumu



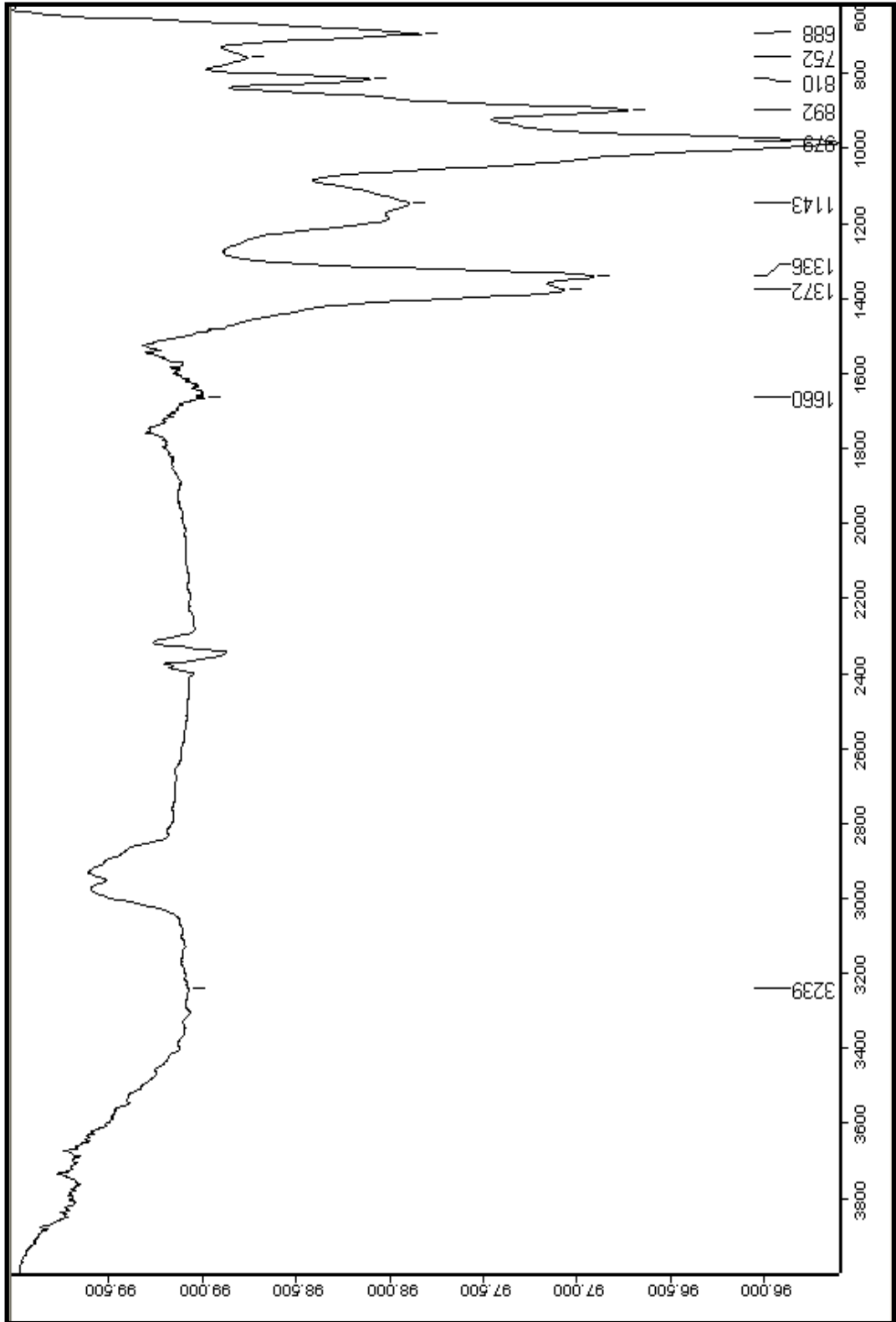
Şekil 4.18 N-1-80 kodlu numunenin IR spektrumu



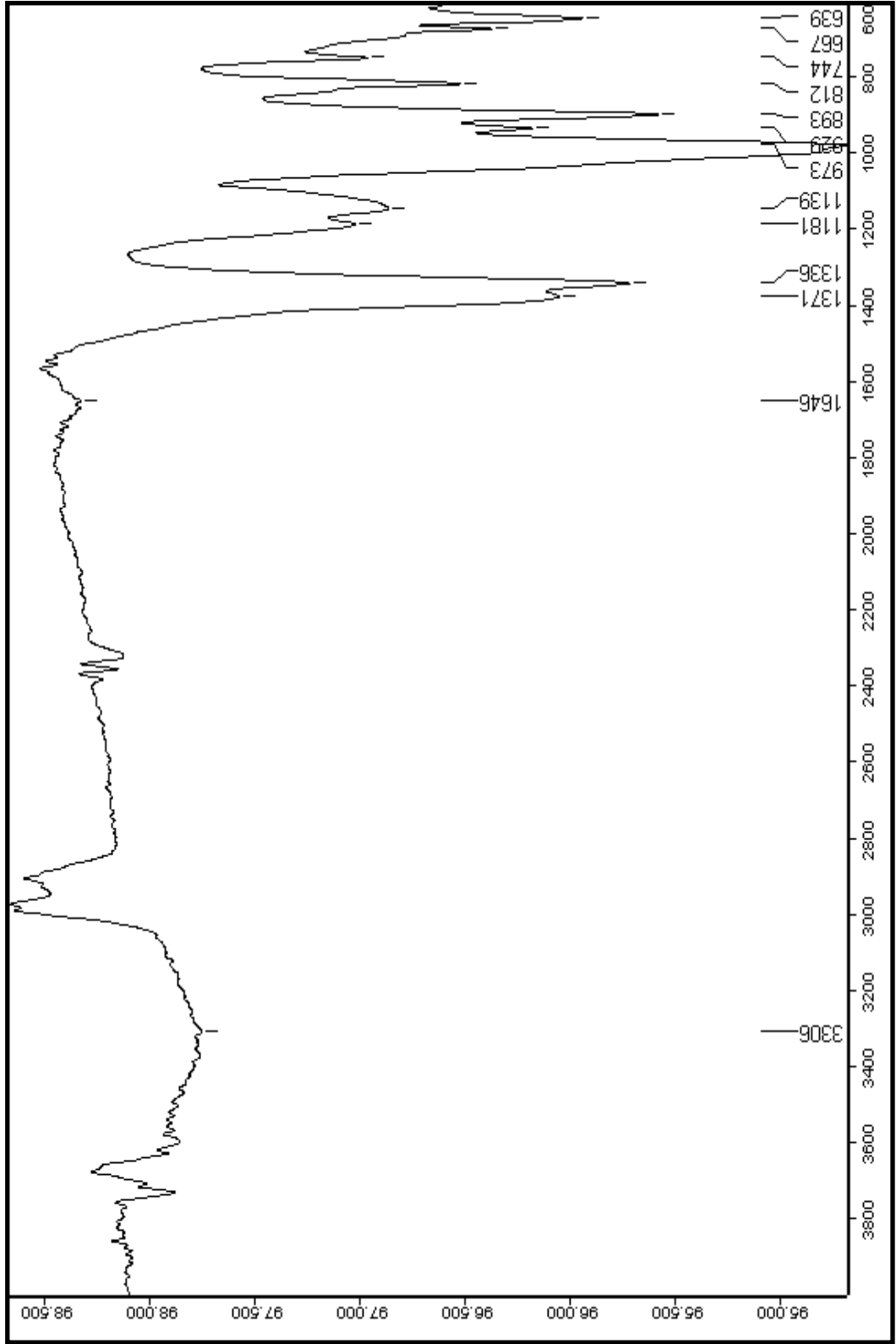
Şekil 4.19 EX-1 kodlu numunenin IR spektrumu



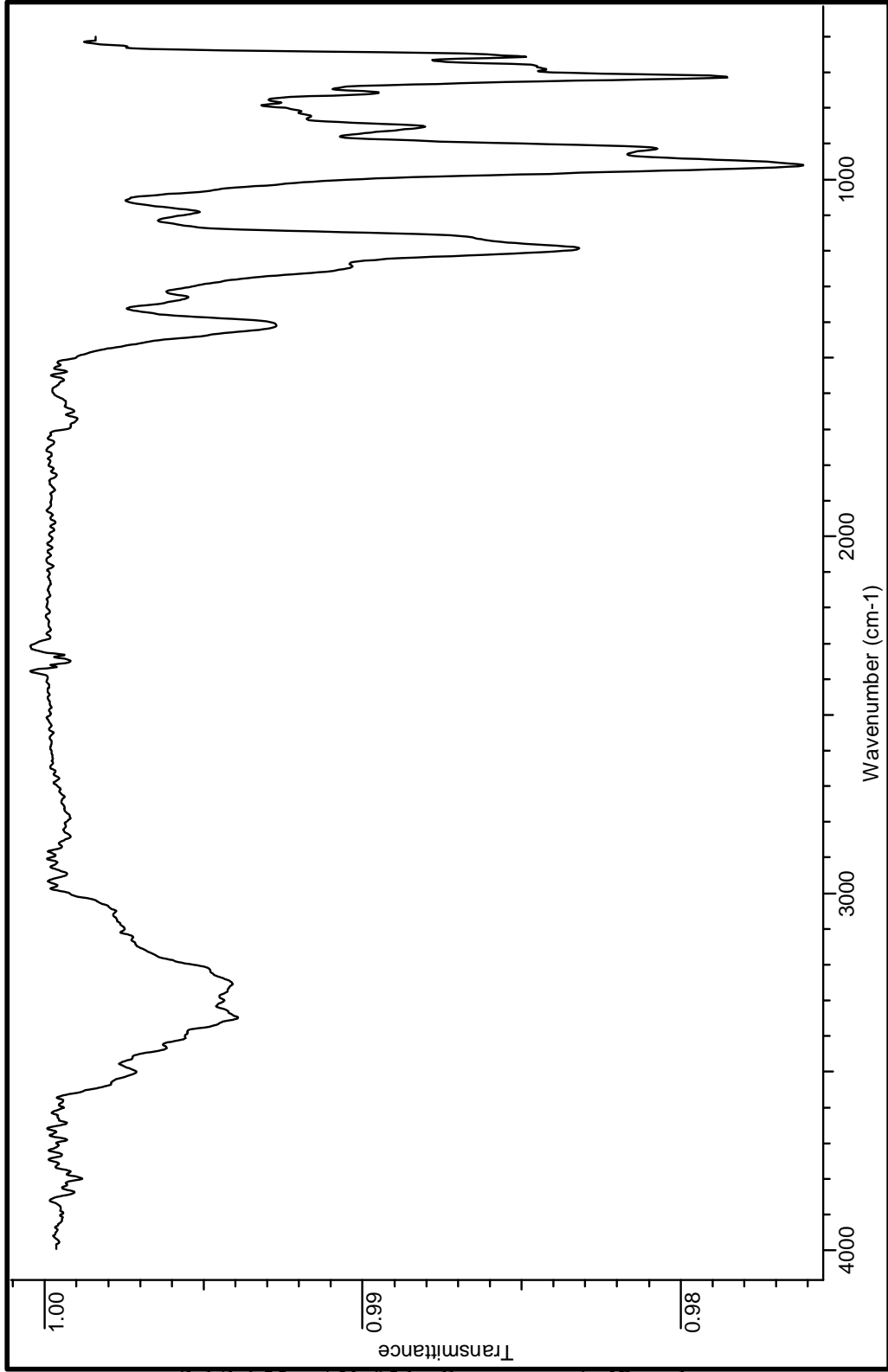
Şekil 4.20 EX-3 kodlu numunenin IR spektrumu



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 k Titreşim Modları ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ürün Kodu	N-1	N-1-4	N-1-20	N-1-CO <sub>3</sub>	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 <sub>6</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ] bandı		686	686	687	683	666

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

Karakteristik Titreşim Modları ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ürün Kodu	EX-1	EX-3	AX-05	AZ-05	AZ-07
O-H gerilme bandı		3205	3207	≈3300	3239	3306
H-O-H eğilme bandı		1627	1647	1689	1660	1646
B(3)-O asimetric titreşim bandı		1407 ve 1350	1371 ve 1339	1402 ve 1320	1372 ve 1336	1372 ve 1336
B(3)-O simetric titreşim bandı		962 ve 907	892 ve 980	879	979 ve 892	973 ve 891
B(3)-O düzlem dışı eğilme bandı		759	-	-	752	667
B-O-H düzlem içi eğilme bandı		1197	1190	1182	1143	1258
B(4)-O simetric titreşim bandı		759	808	852	810	812
Karakteristik B(4)-O bandı		-	980	-	979	973
Karakteristik heksaborat 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

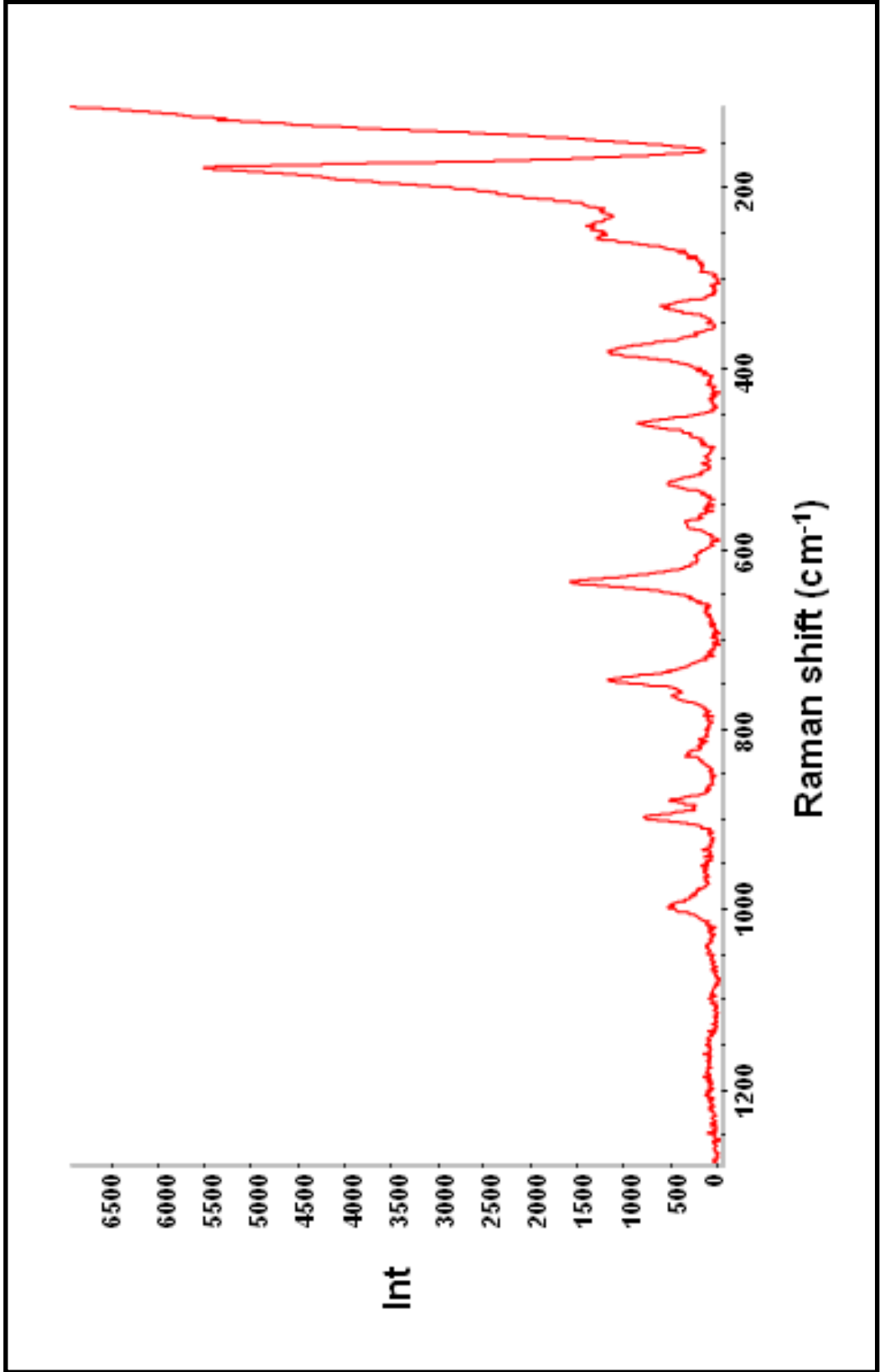
Sentezlenen Nobleit ürünlerinin bir diğer spektroskopik karakterizasyonu Nicolet Almega Dispersive Raman Spektrometresi, 785 nm laser, 50x objective kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez ürünlerinin Nobleit olması nedeniyle, N-1-80 hariç, sadece farklılığı görmek açısından iki Nobleit (N-1 ve N-1-CO<sub>3</sub>) ve N-1-80 örneği Raman spektrumu ile incelenerek yorumlanmıştır.

Raman spektroskopisi, borik asit ve borat bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında, simetrisi 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,  $650 \text{ cm}^{-1}$ '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  $200 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen şiddetli pikler, monoklinik kristal ağ yapısındaki ve psödohekzagonal istiflenmeye sahip Nobleit mineralinin karakteristik örgü titreşimleridir (Erd 1961).

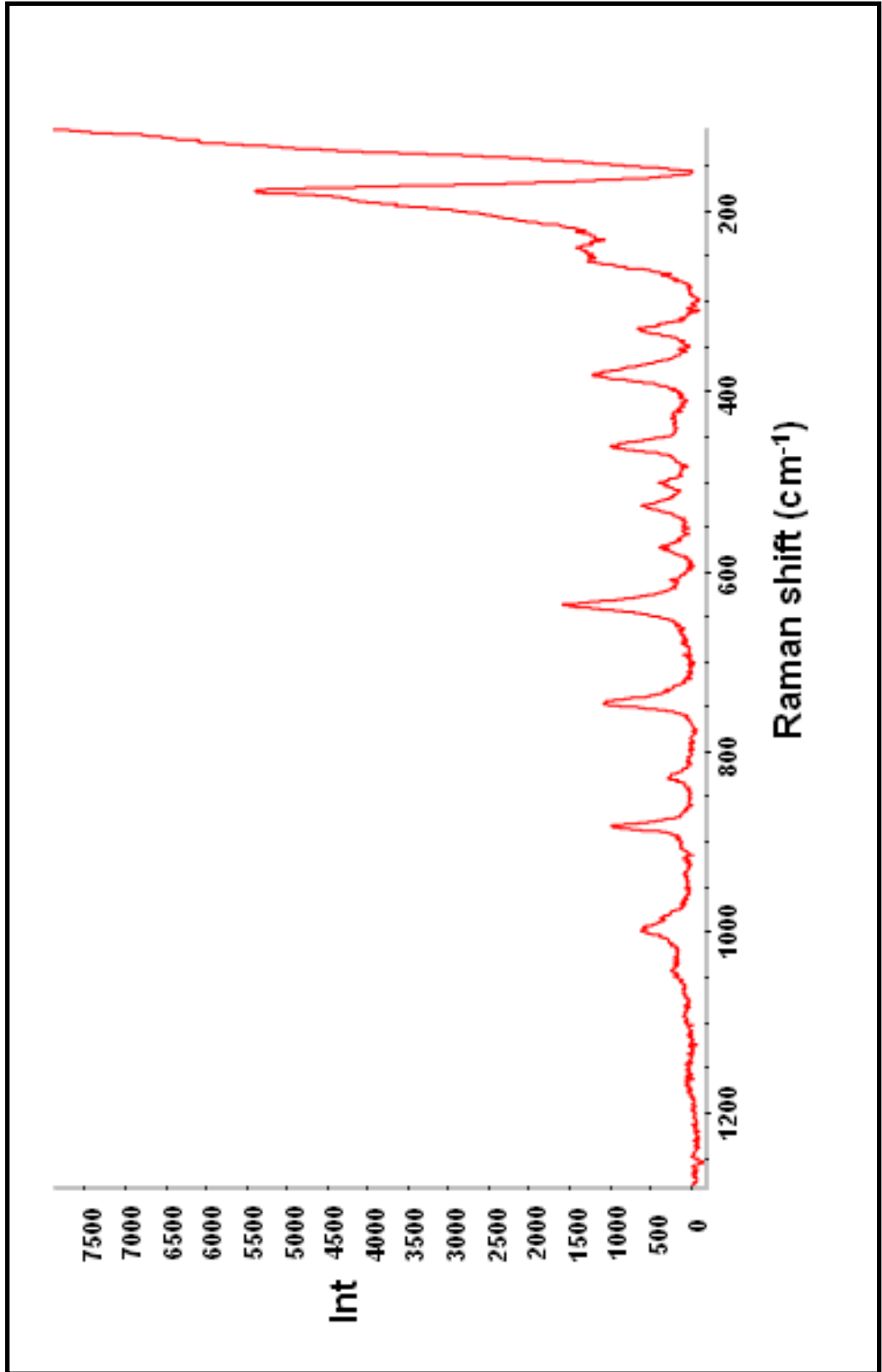
N-1 kodlu numunenin Raman sonuçlarına göre  $468, 634, 748, 899$  ve  $1002 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler,  $x\text{CaO}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3$  yapısının sentezlendiğini göstermektedir. Maniu ve arkadaşlarının (2003),  $\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$  numunelerinde Raman spektroskopisi ile yapmış oldukları çalışmada yukarıda verilen piklerin bu tür bileşiklerde gözlendiği, ancak CaO miktarına bağlı olarak belirtilen dalga sayısında kaymalar meydana geldiğini belirtilmiştir.  $1002 \text{ cm}^{-1}$  ve  $874 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler sırasıyla asimetric ve simetric B(4)-O bağ titreşimleridir. Karakteristik hekzaborat piki  $634 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Zhihong 2003).  $748 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik düzlem dışı B(3)-O eğilme hareketine karşılık gelmektedir. Özellikle inorganik gruplar ve bu gruplara ait kristal örgü yapılarının Raman titreşimleri,  $650 \text{ cm}^{-1}$ '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,  $198 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli pik hekzaborat polianyonunun örgü yapısına ait titreşime karşılık gelir. Karakteristik Ca-O (metal oksit) bağ titreşimi ise  $248 \text{ cm}^{-1}$ 'de simetric,  $458 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise asimetric olmak üzere iki şekilde ortaya çıkmıştır (Smith 2005).  $527 \text{ cm}^{-1}$ 'eki pik B(3)-O/B(4)-O birlikte bağ titreşimlerini göstermektedir.  $372 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise B(4)-O grubuna ait bir başka bağ hareketi gözlenmiştir.  $660 \text{ cm}^{-1}$ 'de herhangi bir pik gözlenmemesiyle birlikte  $750 \text{ cm}^{-1}$  civarında bir pikin varlığı, hekzaborat anyon yapısına ait  $\text{BO}_3$  ve  $\text{BO}_4$  gruplarının her ikisinin de bulunduğunu kanıtlamaktadır.

N-1-CO<sub>3</sub> kodlu numunenin Raman sonuçlarına göre 467, 633, 748, 876 ve 1000 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler, xCaO.yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısının sentezlendiğini gösteren değerler arasındadır (Maniu 2003). 1000 ve 876 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler sırasıyla asimetric ve simetric B(4)-O bağ titreşim hareketidir. Karakteristik heksaborat piki 633 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir (Zhihong 2003). 748 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik düzlem dışı B(3)-O eğilme hareketine karşılık gelmektedir. Yine bir Nobleit olan N-1-CO<sub>3</sub> ürünü için ise 195 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen şiddetli pik heksaborat polianyonunun örgü yapısına ait titreşime karşılık gelir. Karakteristik Ca-O (metal oksit) bağ titreşimi de 249 cm<sup>-1</sup>'de simetric, 463 cm<sup>-1</sup>'de ise asimetric olmak üzere iki şekilde ortaya çıkmıştır (Emeléus 1982, Yongzhong 2000). 376 cm<sup>-1</sup>'de ise B(4)-O grubuna ait bir başka bağ titreşim hareketi gözlenmiştir.

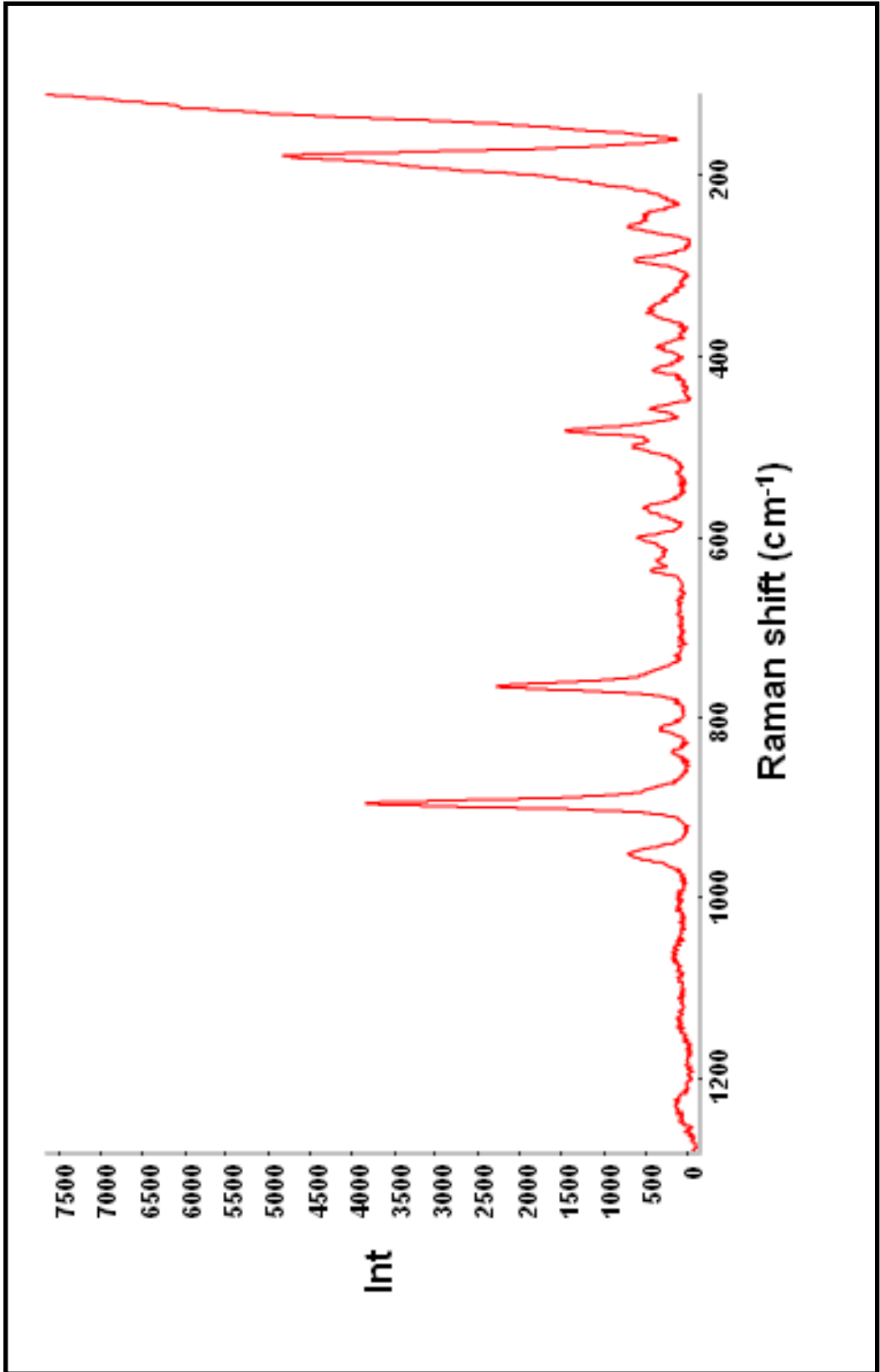
N-1-80 kodlu numunenin Raman sonuçlarına göre xCaO.yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grubu için bir inceleme söz konusu değildir. Fabianit yapısı [CaB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH)] heksaborat polianyonuna benzer BO<sub>3</sub> ve BO<sub>4</sub> grupları taşımaktadır ancak halka şekli biçimi ve bu trigonal ve tetragonal grupların sayıları Nobleit türü ile aynı değildir. N-1-80 örneğinin yapısında 1 adet BO<sub>3</sub> ve 2 adet BO<sub>4</sub> içeren dimerik yapıda halkalar bulunmaktadır ve daha çok CaB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH) formunda gösterilir (Christ 1960, Weir 1966). Bu bilgiler ışığında yapı incelendiğinde, 952 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik simetric B(3)-O bağ hareketidir. 762 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik düzlem dışı B(3)-O eğilme hareketine karşılık gelmektedir. Monoklinik kristal yapısındaki Fabianit benzeri N-1-80 ürününde 197 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen şiddetli pik heksaborat polianyonunun örgü yapısına ait titreşime karşılık gelir. Karakteristik Ca-O (metal-oksit) bağ hareketi 252 cm<sup>-1</sup>'de simetric, 456 cm<sup>-1</sup>'de ise asimetric olmak üzere iki şekilde ortaya çıkmıştır (Smith 2005). 351 ve 474 cm<sup>-1</sup>'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-CO<sub>3</sub> 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 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ürün Kodu	N-1	N-1-CO <sub>3</sub>	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 <sub>6</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ] 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 <sub>6</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup> 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  $\text{dak}^{-1}$  ısıtma hızı ile platin hücre içinde yapılmıştır.

Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemiyle, sentezlenen ürünlerin ısınma sonucu camsılaştıklarının ardından bu camı 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

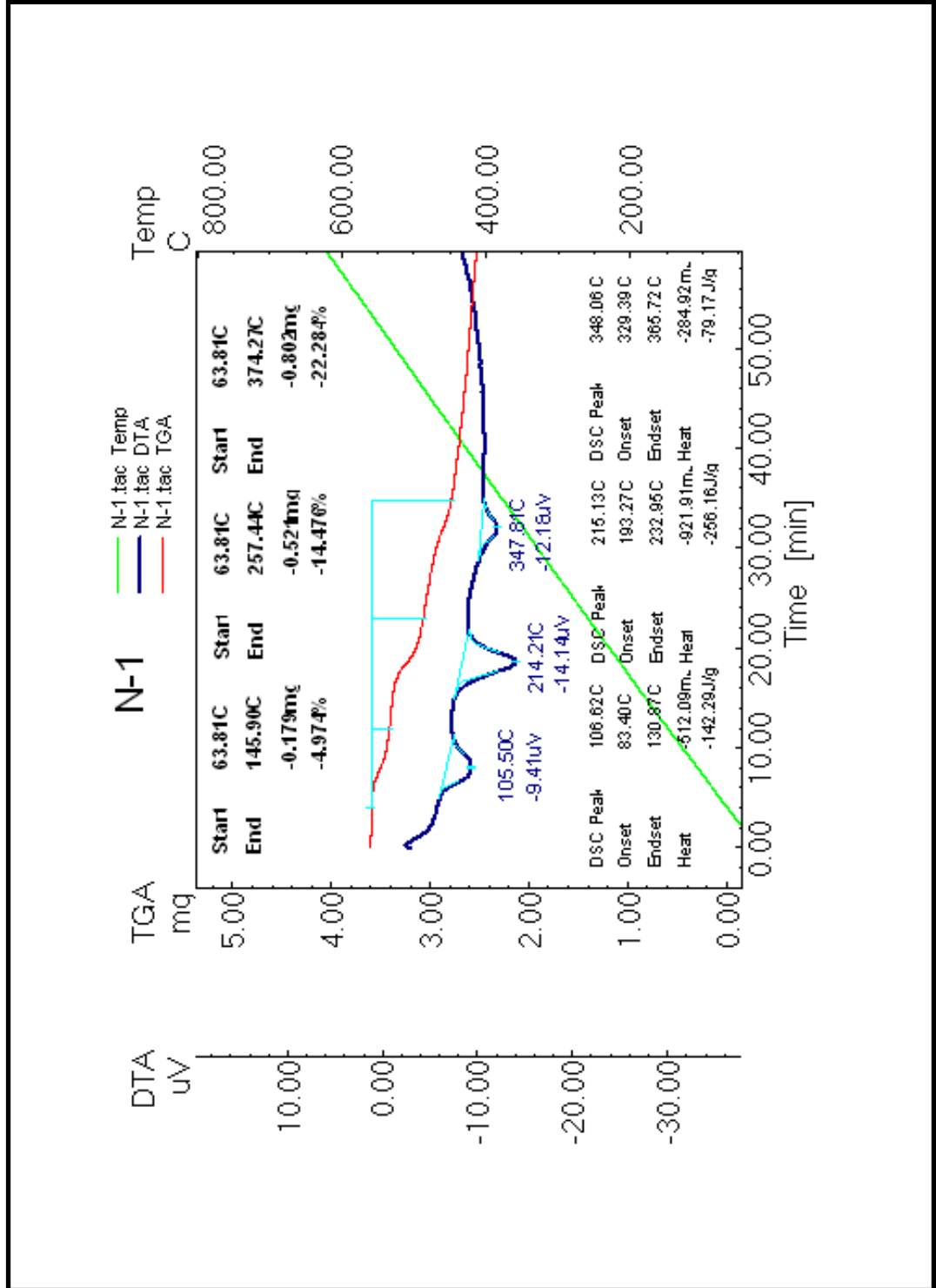
kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda yaklaşık 2,5 mol kadar bulunmuştur. Üçüncü basamakta ise numune son ve tüm su kaybı 377°C civarında toplam % 20,473'lük bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki son endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle 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<sub>3</sub> 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).

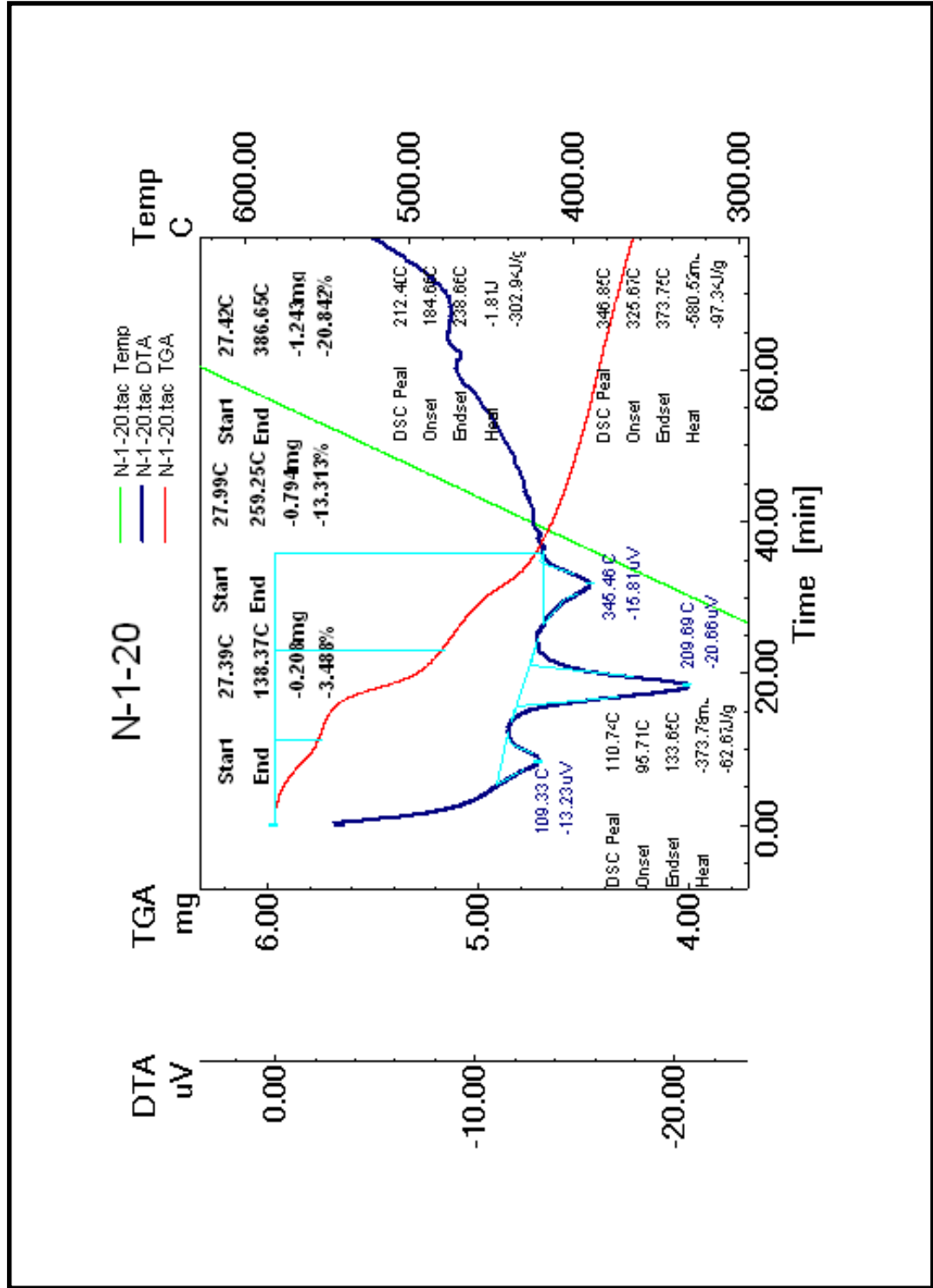
N-1-4 numunesinden de yaklaşık 3-5 mg kadar tartılan örnekte ilk su kaybı 146°C civarında % 5,224'lik bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su

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).

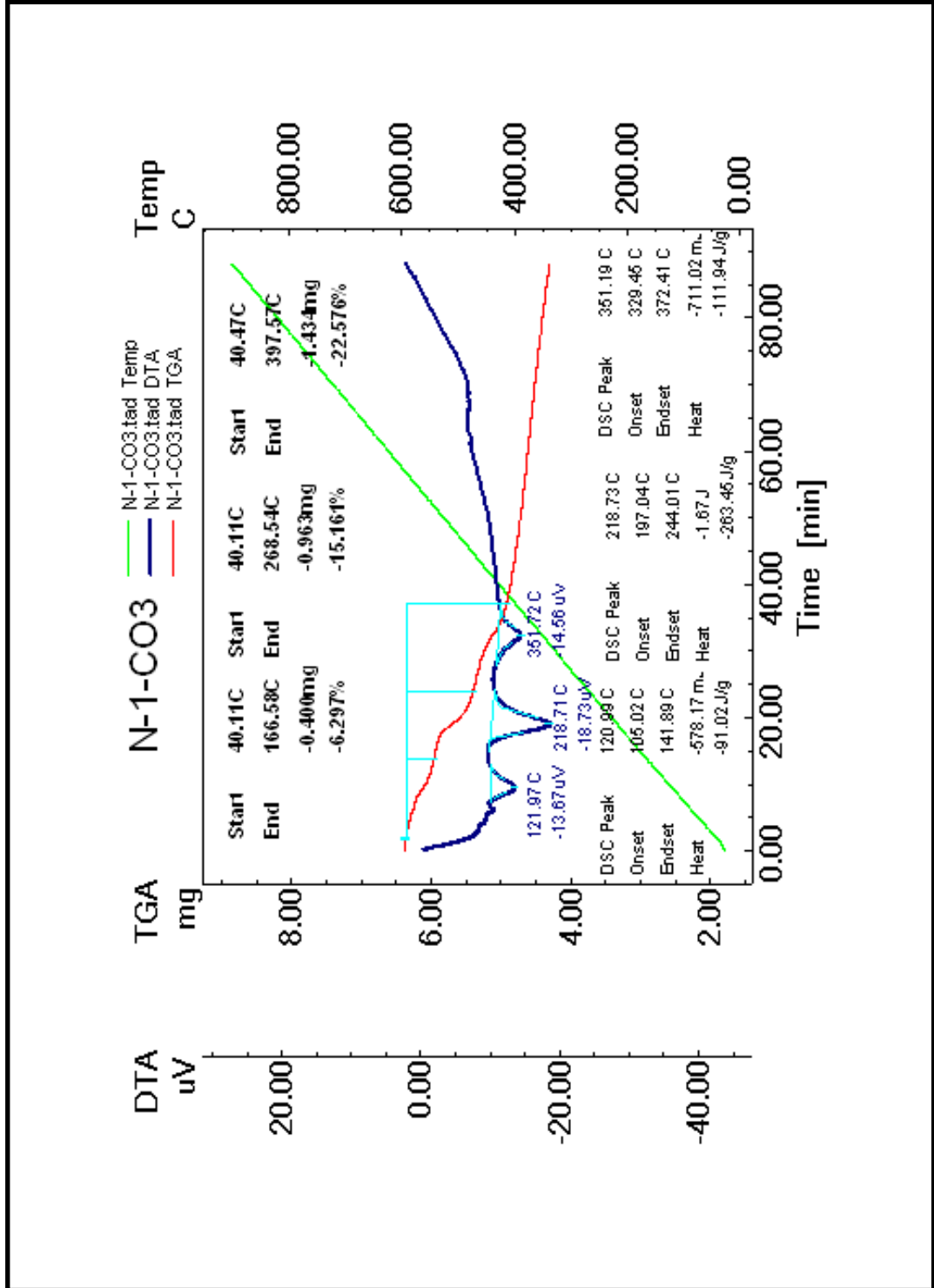
Yaklaşık 3-5 mg kadar tartılan N-1-80 numunesi için de ilk su kaybı 161°C civarında % 6,288'lik bir kütle kaybı ile hem TG eğrisindeki azalma hem de DTA eğrisindeki endotermik pik ile görülmektedir. Bu yüzde kütle kaybına karşılık gelen su miktarı hesaplamalar doğrultusunda yaklaşık 0,5 mol kadar bulunmuştur. 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).



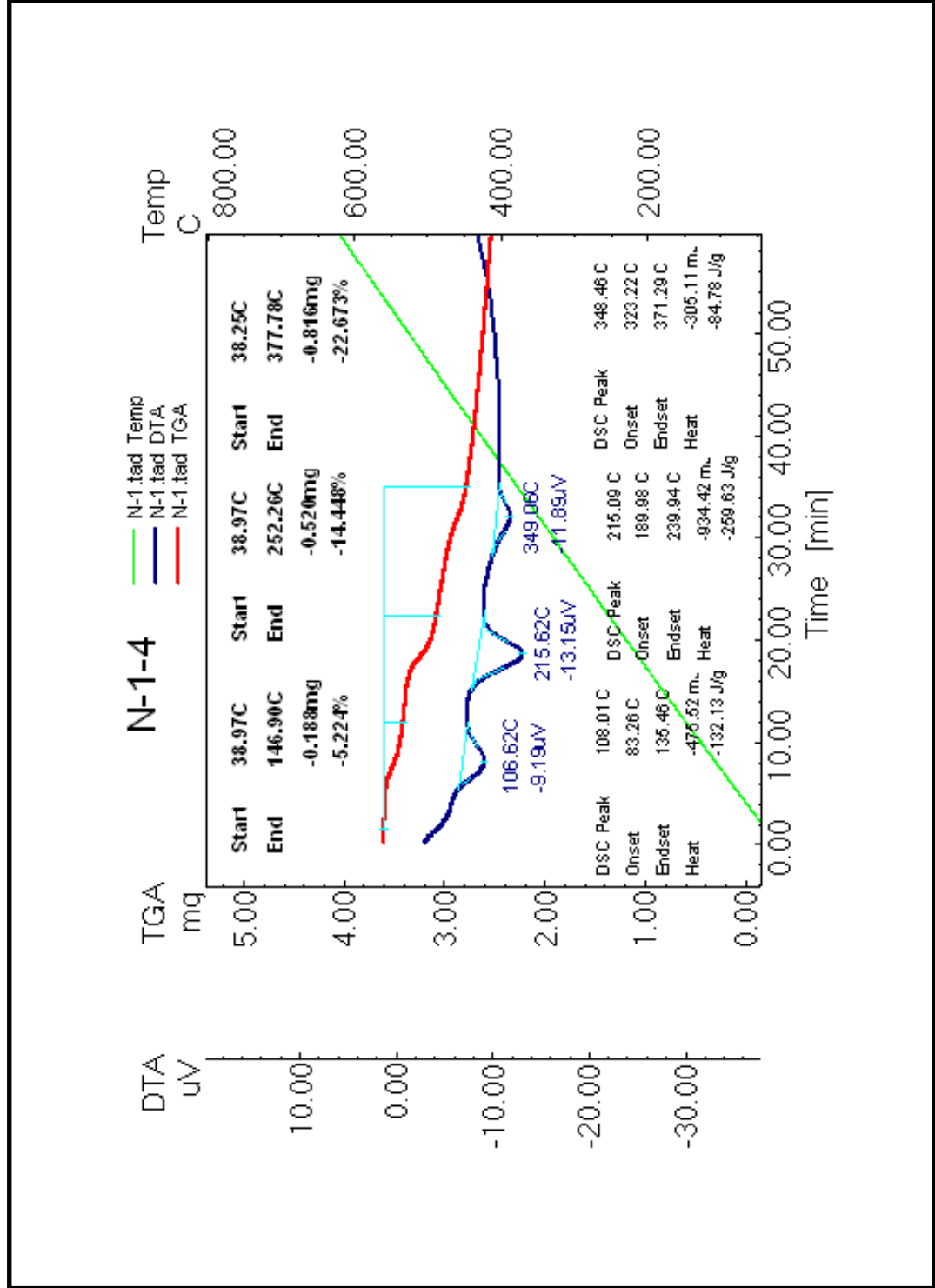
Şekil 4.27 N-1 kodlu numunenin TGA-DTA termogramı



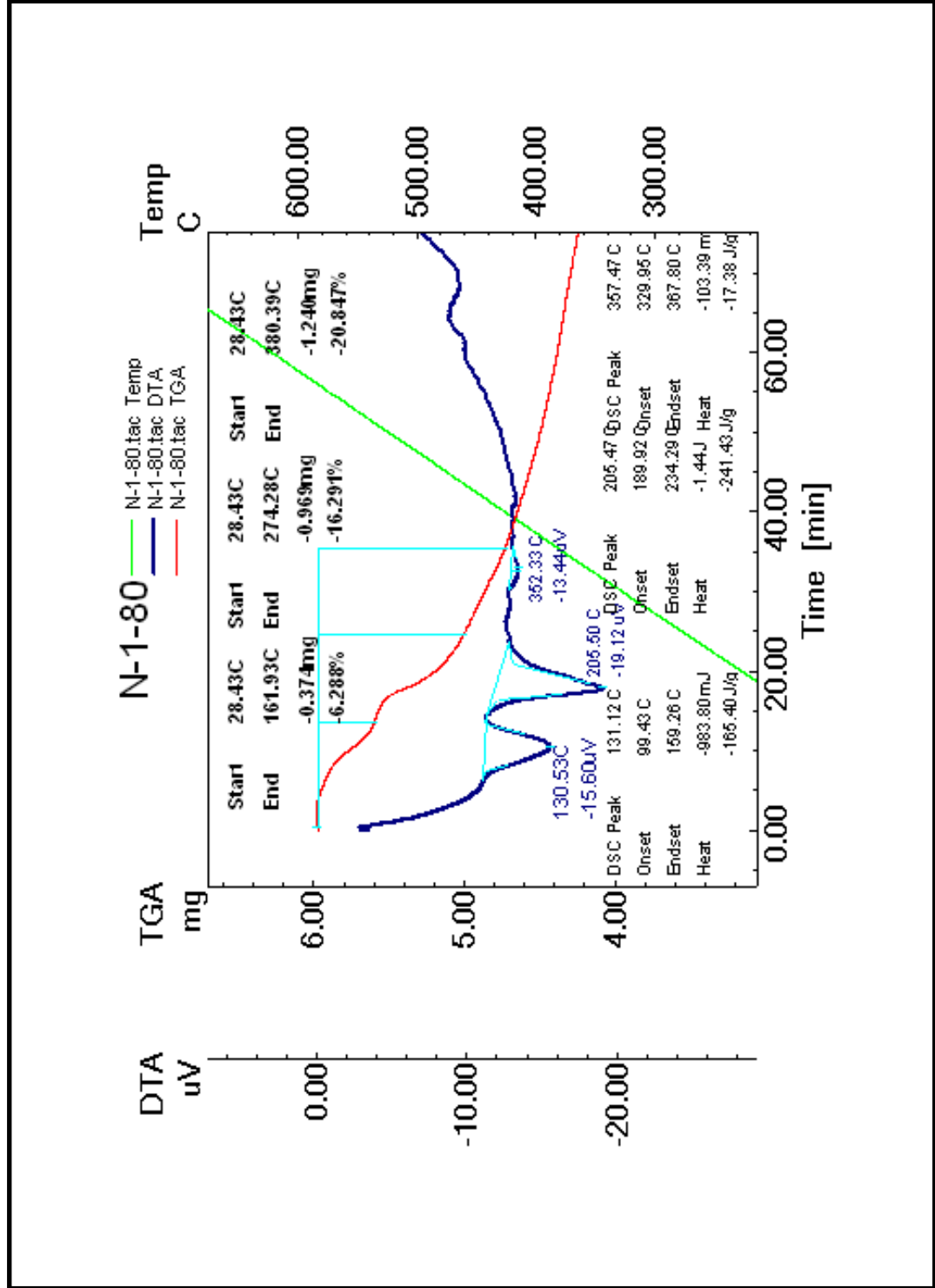
Şekil 4.28 N-1-20 kodlu numunenin TGA-DTA termogramı



Şekil 4.29 N-1-CO<sub>3</sub> 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

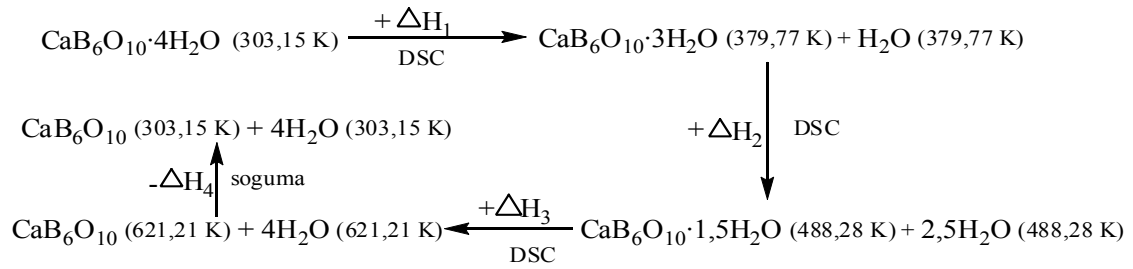
Çizelge 4.8 TGA-DTA termogramlarından hesaplanan su kaybı miktarları ve gözlemlendiği sıcaklıklar

<b>Numune Kodu</b> <b>Su Ayrışma Basamağı ve Sıcaklığı</b>	<b>N-1</b>	<b>N-1-CO<sub>3</sub></b>	<b>N-1-4</b>	<b>N-1-80</b>
<b>Birinci Basamak</b>	145°C 1 mol	166°C 1 mol	146°C 1 mol	161°C 0,5 mol
<b>İkinci Basamak</b>	257°C 1,5 mol	268°C 1,5 mol	252°C 1,5 mol	274°C 1,5 mol
<b>Üçüncü Basamak</b>	374°C 1,5 mol	397°C 1,5 mol	377°C 1,5 mol	380°C 0,5 mol
<b>Toplam Su Kaybı</b>	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 (BO<sub>3</sub>) ve dört koordinasyonlu-tetrahedral (BO<sub>4</sub>) yapıların bütünleşmesi sonucu meydana gelen hegzaborat anyonunu [B<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>] 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

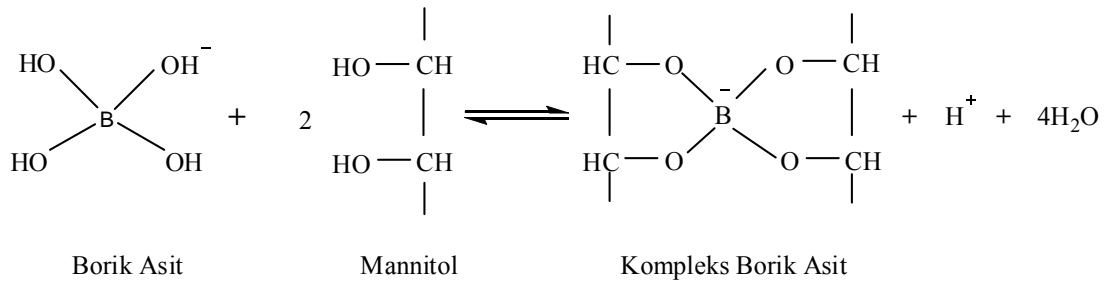
Yapıdaki 4 mol suyun ayrılması ile kalan susuz kalsiyum borat maddesinin soğuma sonrası analiz sonunda camsılaşıp numune kabına yapıştığı gözlenmiştir. Literatürden Nobleit mineralinin fırında ısıtma sonucu yaklaşık 500°C civarında camsılaştığı, 600°C'nin üzerinde de tamamen eridiği bilinmektedir (Erd 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 Titrimerik B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO Tayinleri

Sentezlenen kalsiyum borat numunelerine ait B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y·2H<sub>2</sub>O) ile kompleksleşme titrasyonu sonucu tayin edilmiştir (Gürhan 2005, Ayar 2007).

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>+</sup> iyonu verilir. Açığa çıkan H<sup>+</sup> iyonu, birebir B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarına denk geldiği için NaOH ile tayin edilerek yüzde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı hesaplanır.



Şekil 4.33 Borik asit-mannitol reaksiyonu

Örneklere ait titrimetrik olarak bulunan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO miktarları sırasıyla çizelge 4.9 ve çizelge 4.10'da sunulmuştur.

Çizelge 4.9 Kalsiyum borat numunelerinde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları

Numune Kodu	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Nobleit	60,80(*) ve 61,98 (**)
N-1	62,49 ± 0,28
N-1-4	61,51 ± 0,29
N-1-20	61,99 ± 0,25
N-1-CO <sub>3</sub>	61,43 ± 0,37
N-1-80	59,70 ± 0,15
EX-1	64,80 ± 0,19
EX-3	64,10± 0,43
AX-05	28,93 ± 0,61
AZ-05	30,31 ± 0,22
AZ-07	49,53 ± 0,36

(\*) Doğal Nobleit mineralinin içerdiği B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarını gösterir (Erd 1961).

(\*\*) Sentetik numune için hesaplanan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerini gösterir (doğal mineral yapısındaki safsızlıklar hariç, sadece B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve H<sub>2</sub>O içeren) (Erd 1961).

Titrasyon analiz sonuçları incelendiğinde, bütün Nobleit ürünlerinin (Fabianit ürünü de dahil), yaklaşık % 60 civarında B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerdiği görülmüştür. Bilindiği gibi elementel borun ergime sıcaklığı oldukça yüksektir (2190±20°C). Bu nedenle sentezlenen ürünlerdeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı önemli bir parametredir. Uygulanan metotla sentezlenen Nobleit ürünlerinin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı, diğer alev geciktirici ürünlerin içerdiği B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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-CO <sub>3</sub>	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

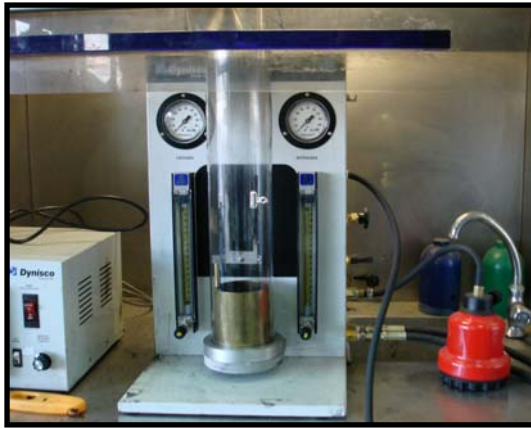
(\*) Doğal Nobleit mineralinin içerdiği CaO miktarını gösterir (Erd 1961).

(\*\*) Sentetik numune için hesaplanan CaO değerini gösterir (doğal mineral yapısındaki safsızlıklar hariç, sadece B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve H<sub>2</sub>O içeren) (Erd 1961).

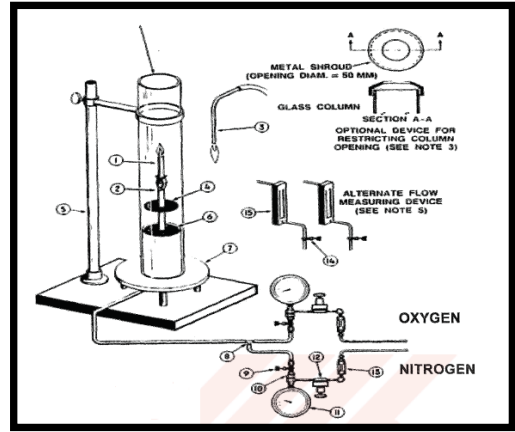
EDTA ile yapılan titrimetrik analiz sonuçları incelendiğinde ise % CaO değerleri literatürdeki sonuçlara yakın elde edilmiştir (Erd 1961 ve Pillonen 2005). Nobleit örneklerinden N-1, N-1-4, N-1-20 için yaklaşık % 17-18, N-1-CO<sub>3</sub> kodlu örnek için ise yaklaşık % 14,5 oranında CaO bulunmuştur. N-1-CO<sub>3</sub> numunesi için biraz daha az bir değer bulunması başlangıç reaktifi kalsiyum oksit kaynağı olarak doğrudan CaCO<sub>3</sub>'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 O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> 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)

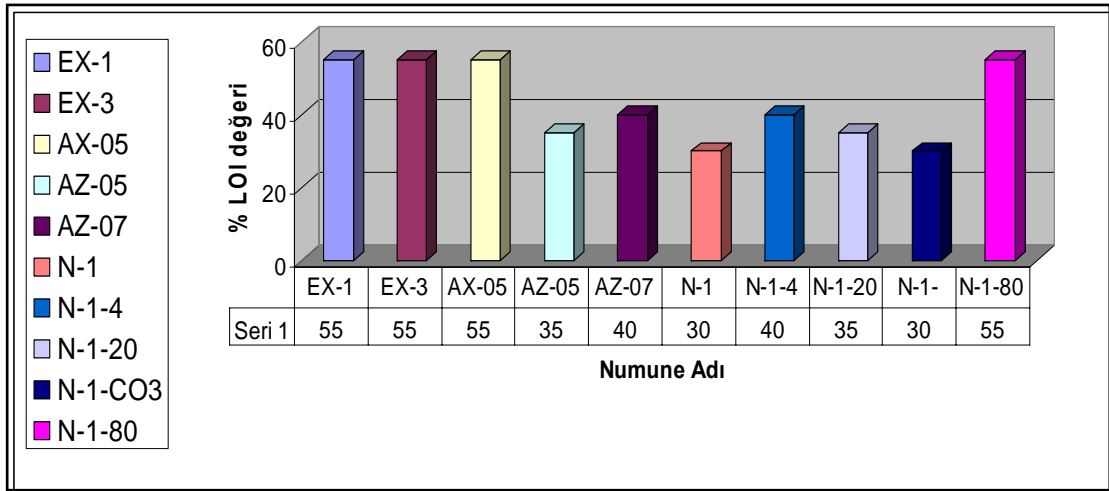


(b)

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 alev 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-CO<sub>3</sub> 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

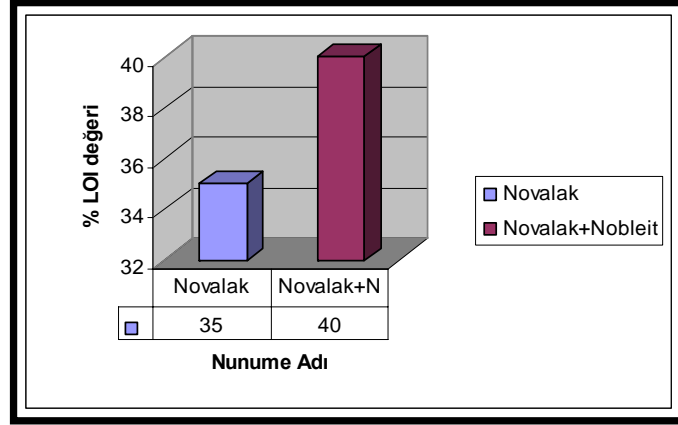
Örneklerin literatüre göre alev geciktirici olabilme sınırı olan %26-28 LOI değerini aştığı için ahşap malzemelerde yüzey boyası içerisinde alev bir miktar dayanıklılık sağlayarak alevi geciktirebildiği izlenmiştir. Ancak bu durum çinko boratlarla karşılaştırıldığında daha etkin bir sonuç elde edilemediği 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 boyaları içerisinde 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 formunu sentezleyerek tek başına alev geciktirici etkinliğini incelemek amaçlanmıştır.

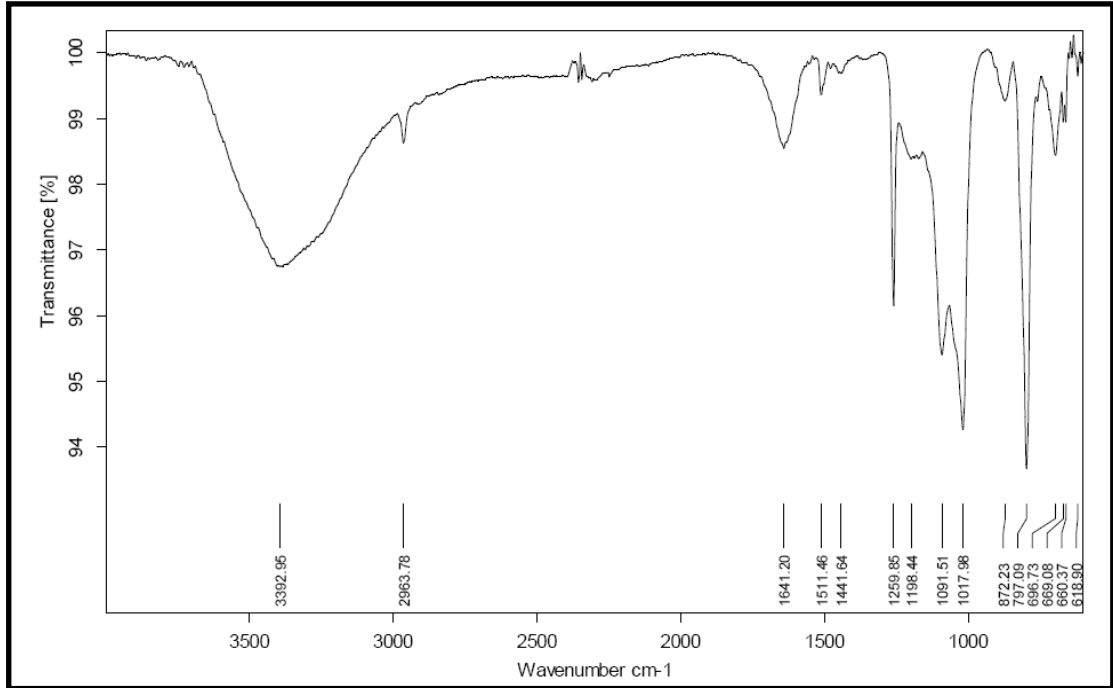
#### **4.7 *Nobleit* İçeren Novalak Reçinede Alev Geciktirici Etki Tayini**

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

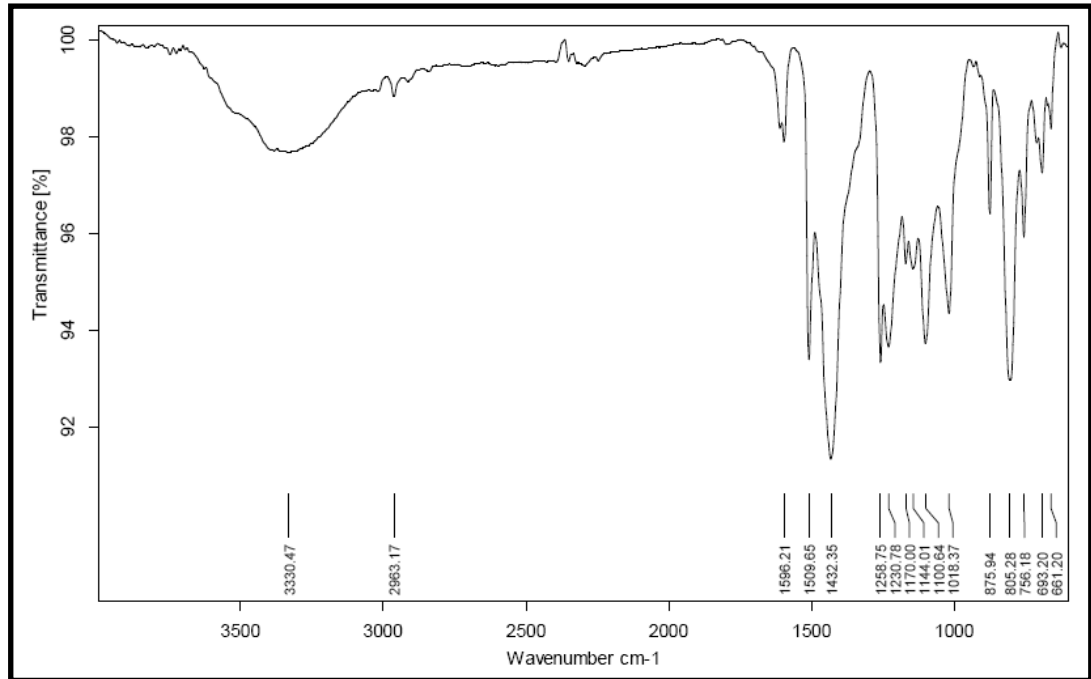
Ayrıca sentezlenen novalak ve Nobleit içeren novalak reçinenin FT-IR ile karakterizasyonu da gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.37-Şekil 4.38).



Şekil 4.37 Novalak reçine IR spektrumu

Buna göre literatürdeki fenol/formaldehit oranı  $\geq 1$  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  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen şiddetli, yayvan bant fenolik O-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 2963  $\text{cm}^{-1}$ 'de metilen köprülerindeki alifatik  $\text{CH}_2$  grubuna ait asimetric titreşim bandı mevcuttur. 1641  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant formaldehitten kaynaklı  $\text{C}=\text{O}$  grubuna karşılık gelen gerilme titreşimine aittir (Poljansek 2005). 1511  $\text{cm}^{-1}$ '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  $\text{CH}_2$  grubuna ait makaslama titreşim hareketi 1441  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Costa 1997). Fenolik C-C-O gerilme titreşimine karşılık gelen bant 1259  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. 1198  $\text{cm}^{-1}$ , alkil fenol yapısına ait C-O gerilme titreşim bandını göstermektedir (Martin 2006 ve Pan 2009). Aromatik C-H düzlem içi gerilme titreşimi 1091  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Yine novalak yapısındaki fenol halkasına ait C-OH grubu gerilme titreşimi 1017  $\text{cm}^{-1}$ 'de elde edilmiştir (Poljansek 2005). 872  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik, novalak polimerinin yapısındaki 1,2,4,6 tetra sübtitüye benzen halkalarına ait titreşim hareketidir (Huang 2005). 797  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli bant, novalak polimerinin yapısındaki 1,2,4 tri sübtitüye benzen halkalarına karşılık gelen titreşim hareketini, 696  $\text{cm}^{-1}$ '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  $3330\text{ cm}^{-1}$ '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  $3330\text{ cm}^{-1}$ 'e düşmesinin ise yapıda artık fenolik O-H grubundan daha çok, Nobleit yapısındaki O-H grubunun bulunışundan kaynaklandığı düşünülmektedir.  $1596\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilme titreşim hareketi,  $1509\text{ cm}^{-1}$ 'de ise novalağın yapısındaki yarı halka modelinin C=C gerilme titreşimi görülmektedir ve bu bant novalak için karakteristik özellik taşımaktadır (Zhi 2003).  $1432\text{ cm}^{-1}$ 'deki şiddetli genişlemiş bant, B(3)-O gerilme titreşim hareketine (Zhihong 2003, Martin 2006) ve alifatik  $\text{CH}_2$  makaslama hareketine (Pan 2009) karşılık gelmektedir. Çakışma, bandın sağ tarafındaki omuzdan da anlaşılmaktadır. Yine  $1258\text{ cm}^{-1}$ 'de fenolik C-C-O titreşim hareketi ve  $1230\text{ cm}^{-1}$ 'de ise B-O-H eğilme hareketi (Yongzhong 2000) gözlenmiştir. B(4)-O grubuna ait asimetric titreşim bağ hareketi  $1100\text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilmiştir (Yongzhong 2000, Zhihong 2003).  $1018\text{ cm}^{-1}$ 'de fenolik C-OH grubu gerilme titreşimi,  $875\text{ cm}^{-1}$ '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  $805\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, aromatik halka C-H grubuna ait düzlem dışı eğilme hareketi  $693\text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilmiştir.  $756\text{ cm}^{-1}$  ve  $661\text{ cm}^{-1}$ '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  $\text{H}_3\text{BO}_3$ '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, fosforik 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 <sup>2</sup> )	Kopma Uzaması (%)	Örnek No	Kopma Mukavemeti (N/mm <sup>2</sup> )	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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %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 ( $B_2O_3$ ) değerlendirilmemişlerdir. 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 buldukları 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  $375^{\circ}C$ '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

<b>Numune Kodu</b>	<b>% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>% CaO</b>	<b>% H<sub>2</sub>O</b>
<b>N-1</b>	62,49	17,50	22,284
<b>N-1-4</b>	61,51	17,39	22,673
<b>N-1-20</b>	61,99	18,00	20,842
<b>N-1-CO<sub>3</sub></b>	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 artırarak %55 LOI maksimum değerine ulaştırdığı gözlenmiştir. Ancak tezin amacı doğrultusunda saf Nobleit ürünleri içerisinden 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 içerisine 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 yumaşatmasından 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–SiO<sub>2</sub> system with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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, CaB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>. *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  $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ . 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 İçeren 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  $\text{CaB}_6$  powder from calcium hexaborate and Mg. Int. Journal of Refractory 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) 6<sup>th</sup> Edition. Society of Mining, Metallurgy 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 Inorganic Chemistry. 3<sup>th</sup> 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* 2<sup>nd</sup> Ed, 237-559.
- Othmer, K. and Smith, R. 1990. Boric Oxide, Boric Acid, and Borates. *Encyclopedia of Chemical Technology.*, 1, 4.
- Ottenbourgs, 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 structureactivity 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. 2<sup>nd</sup> 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.  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  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 Örnekle rin LOI Testi Öncesi ve Sonrasına Ait Fotoğrafları
- EK 2** Kalsiyum Borat Karışımları İçeren Ahşap Koruyucu Boya Kaplı Örnekle rin LOI Testi Öncesi Fotoğrafları
- EK 3** Novalak ve Nobleit İçeren Novalak Reçine Örnekle rinin LOI Testi Öncesi Fotoğrafları
- EK 4** Sünger ve Nobleit İçeren Sünger Örnekle rinin LOI Testi Öncesi Fotoğrafları
- EK 5** İşbir Sünger Resmi Test Sonuçları

**EK 1** Nobleit İçeren Ahşap Koruyucu Boya Kaplı rneklerin LOI Testi ncesi ve Sonrasına Ait Fotoğrafları



N-1

N-1-20

N-1-4

N-1-CO<sub>3</sub>

**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



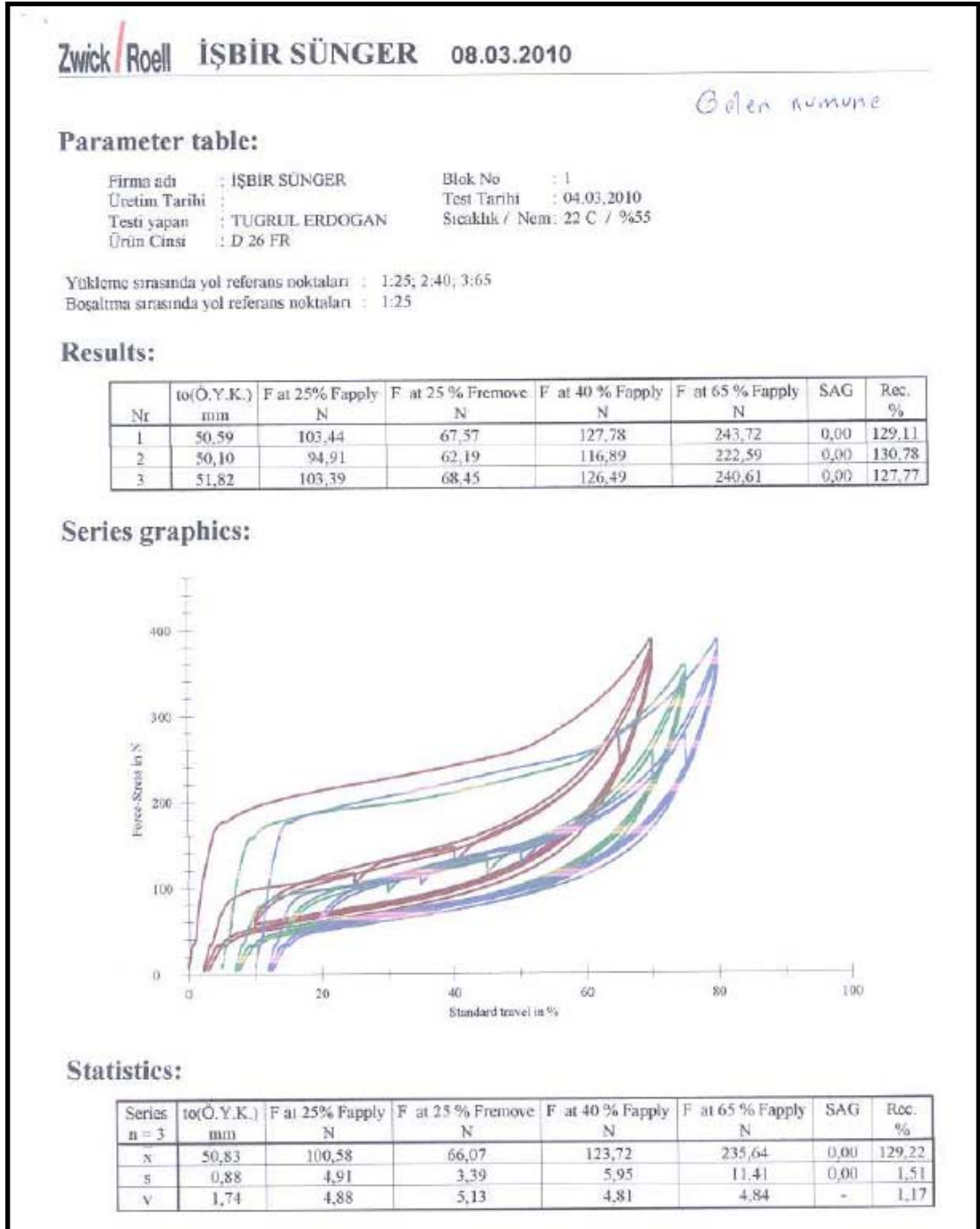
**EK 4** Sünger ve Nobleit İçeren Sünger Örneklerinin LOI Testi Öncesi Fotoğrafları



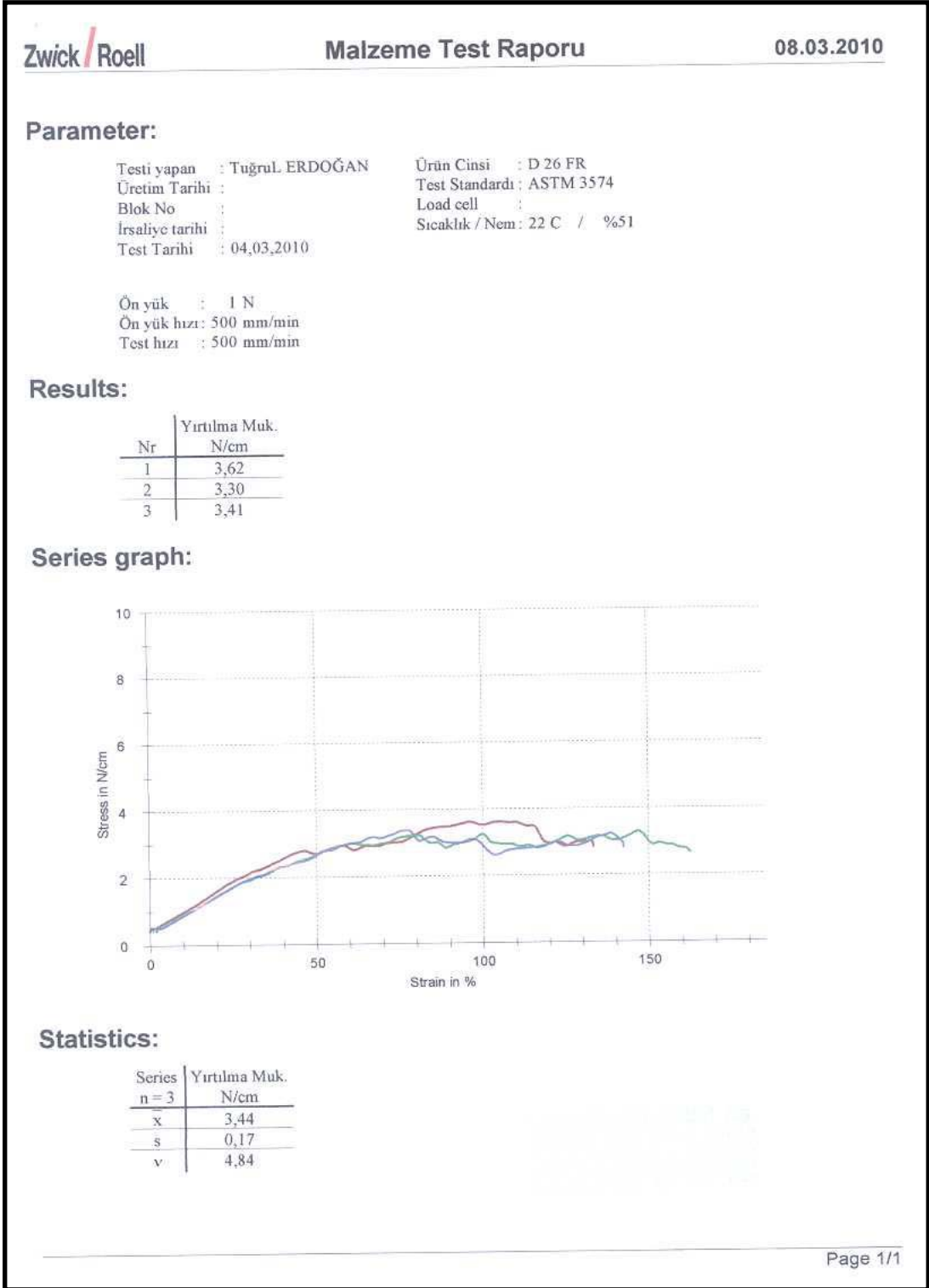
**NOT:** Alev testlerine tabi tutulan sünger numuneleri testleri geçemeyerek eridiği için fotoğraf çekilememiştir.

## 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

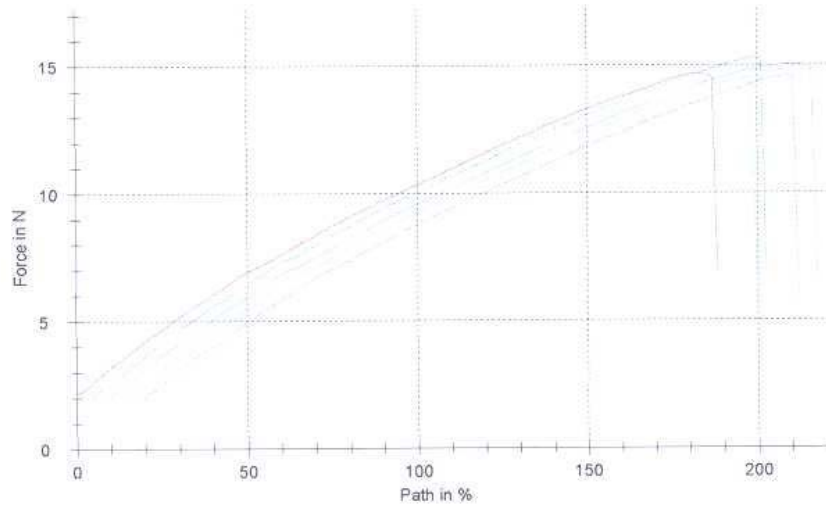
### Malzeme bilgileri:

Başlık : Kalıp kesim Ürün cinsi : D 26 FR  
Testi Yapan : Tuğrul. ERDOĞAN Test Tarihi : 04.03.2010  
Üretici : İŞBİR SÜNGER Test standardı : ISO 1798  
Üretim Tarihi : Sıcaklık / Nem: 23 C / %50  
Blok no : 1

### Sonuçlar:

Legends	Nr	a0 mm	b0 mm	Kopma Muk. N/mm <sup>2</sup>	Kopma Uzaması %
	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 <sup>2</sup>	Kopma Uzaması %
$\bar{x}$	12	13	0,10	194,00
$\bar{s}$	0,000	0,000	0,00	8,92
$v$	0,00	0,00	2,28	4,60

FMVSS302 Yanmazlık  
Testini Geçemedi.

File: 130304\_002\_1.rpt

## 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 ERDOGAN Sıcaklık / Nem: 22 C / %53  
Ürün Cinsi : D 26 FR

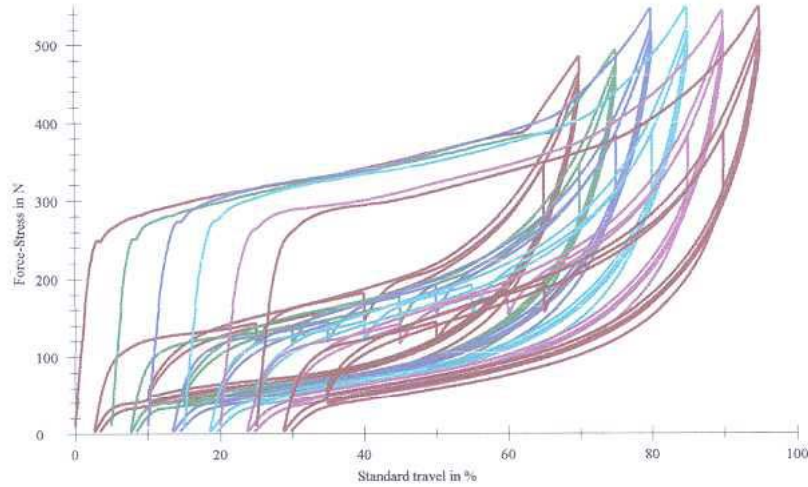
Normal ürün

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

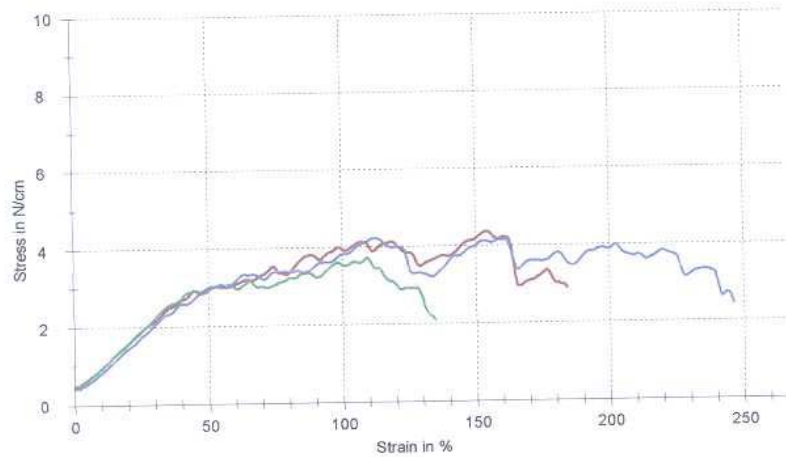
Ürün Cinsi : D 26 FR  
Test Standardı : ASTM 3574  
Load cell :  
Sıcaklık / Nem : 23 C / %51

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	
x	4,12
s	0,34
v	8,30

## EK 5.6 Fosfat Türü Alev Geciktirici İçerikli Numune Sonuç-3

Zwick / Roell

Kalıp kesim

08.03.2010

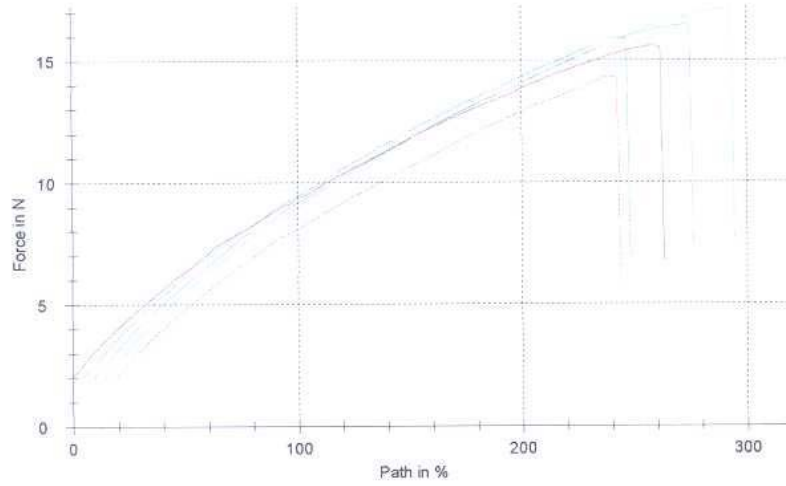
### Malzeme bilgileri:

Başlık : Kalıp kesim Ürün einsi : D 26 FR  
Testi Yapan : Tuğrul. ERDOĞAN Test Tarihi : 04.03.2010  
Üretici : İŞBİR SÜNGER Test standardı : ISO 1798  
Üretim Tarihi : Sıcaklık / Nem: 22 C / %51  
Blok no : 1

### Sonuçlar:

Legends	Nr.	a0 mm	b0 mm	Kopma Muk. N/mm <sup>2</sup>	Kopma Uzunluğu %
	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 <sup>2</sup>	Kopma Uzunluğu %
$\bar{x}$	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<sub>mvss</sub> Yanmazlık

Testini Geçti

İstatistikler

## 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)