T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNEZYUM OKSİT VE BORİK ASİT KAYNAKLARINDAN MAGNEZYUM BORATLARIN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ÜRETİMİ ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

FATMA TUĞÇE ŞENBERBER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. EMEK MOROYDOR DERUN

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNEZYUM OKSİT VE BORİK ASİT KAYNAKLARINDAN MAGNEZYUM BORATLARIN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ÜRETİMİ ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

FATMA TUĞÇE ŞENBERBER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. EMEK MOROYDOR DERUN

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNEZYUM OKSİT VE BORİK ASİT KAYNAKLARINDAN MAGNEZYUM BORATLARIN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ÜRETİMİ ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

Fatma Tuğçe ŞENBERBER tarafından hazırlanan tez çalışması 01/08/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd .Doç. Dr. Emek MOROYDOR DERUN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd .Doç. Dr. Emek MOROYDOR DERUN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2012-07-01-YL01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Hazırlanan bu çalışma, 2011 – 2012 Bahar Dönemi Kimya Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Bitirme Tezi için hazırlanmış olup, ‘‘Magnezyum Oksit ve Borik Asit Kaynaklarından Magnezyum Boratların Üretimi, Karakterizasyonu ve Üretimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi’’ konusu işlenmiştir.

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

Lisans çalışmalarımızın ardından yüksek lisans çalışmalarında da beni öğrencisi olarak kabul eden ve bana bu konuyu açan tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN’A,

Yüksek lisans ders aşamasında derslerini aldığım, başta Bölüm başkanım Prof.Dr. Mualla ÖNER’E ve bütün bölümümüz öğretim üyelerine,

Yapılan çalışmalarda deneylerin yürütülmesinde ve deneysel verilerin yorumlanmasında yardımcı olan Sayın Arş.Gör. Azmi Seyhun KIPÇAK’A,

Analizlerin gerçekleştirilmesi konusunda bana yardımcı olan laboratuvar personeli arkadaşlarımdan Teknisyen Gülhan SAĞLAM’A,

Deneysel çalışmalar boyunca ve yapılan düzenlemelerde bana yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Ercüment GÜREL, Ayçin KAPLAN ve Maral HAÇİKOĞLU’NA,

Hayatım boyunca verdiğim her kararda arkamda olan ve benden desteğini esirgemeyen canım aileme teşekkür etmek isterim.

Ağustos, 2012

F. Tuğçe ŞENBERBER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ V

İÇİNDEKİLER V

KISALTMA LİSTESİ Viii

ŞEKİL LİSTESİ ..... İX

ÇİZELGE LİSTESİ Xii

ÖZET Xiii

ABSTRACT XV

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 6
1.3 Hipotez 6

BÖLÜM 2

MAGNEZYUM 9

BÖLÜM 3

BOR 12

3.1 Borun Türkiye ve Dünyada' ki Durumu 18
3.2 Bor Mineralleri 21
3.2.1 Sodyum boratlar 22
3.2.2 Kalsiyum boratlar 22
3.2.3 Sodyum – kalsiyum boratlar 23
3.2.4 Magnezyum boratlar 23

BÖLÜM 4

MAGNEZYUM BORATLAR 24

4.1 Magnezyum Borat Mineralleri ve Dünyadaki Dağılımı 25
4.1.1 Kurnakovit 26
4.1.2 İnderit 27
4.1.3 Paternoyit 27
4.1.4 Admontit 27
4.2 Üretim Metotları 27
4.2.1 Hidrotermal Üretim (Sıvı Hal Üretim) 28
4.2.1.1 Manyetik karıştırıcı 28
4.2.1.2 Ultrasonik metot 29
4.2.2 Termal Üretim (Katı Hal Üretim) 29
4.2.2.1 Fırın Metodu 29
4.2.2.2 Mikrodalga Metodu 29
4.3 Magnezyum Borat Üretimiyle İlgili Yapılmış Çalışmalar 30
4.3.1 Nano boyutta magnezyum borat üretimi 30
4.3.2 Çözeltide yanma yöntemiyle magnezyum boratların sentezi ve karakterizasyonu 31
4.3.3 $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ seramiklerinin üretimi ve mikrodalga dielektik özelliklerinin incelenmesi 31
4.3.4 Szaibelyitin yeni bir sentetik metotla üretimi ve termokimyası 32
4.3.5 Özel camlar için magnezyum borat hazırlanması ve karakterizasyonu .. 33
4.3.6 $Mg_2[B_2O_4(OH)_2].H_2O$ mineralinin sentezi, karakterizasyonu ve termokimyasının incelenmesi 33
4.3.7 $Mg_2B_2O_5$ mineralinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu 35
4.3.8 $MgO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$ ürününün sentezi ve termokimyasının incelenmesi 36
4.3.9 $Mg_2B_2O_5$ ve $Mg_3(BO_3)_2$ bileşiklerinin katı-hal ve mikrodalga yöntemle sentezleri ve karakterizasyon çalışmaları 37
4.3.10 Magnezyum ve bakır boratların sentezi ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesi 38
4.3.11 Doymuş sulu magnezyum borat çözeltilerinin FT-IR spektroskopisi 39
4.3.12 Magnezyum borat ($Mg_2B_2O_5$) nano tellerinin kimyasal buharla bozunması metoduyla sentezlenmesi 41
4.3.13 $Mg_2B_2O_5$ nano tellerinin mekano-kimyasal ve sinterleme prosesleriyle yeni bir metotta sentezlenmesi 42
4.3.14 Kristal yapıdaki magnezyum borat ($Mg_2B_3O_6$) nano kristallerinin oluşumu ve yapısı 44
4.3.15 Yeni formdaki $2MgO.3B_2O_3.17H_2O$'nun sentez, karakterizasyon ve termokimyasının incelenmesi 45
4.3.16 Sodyum borat ve magnezyum sülfat kullanılarak magnezyum borat sentezi 45
4.3.17 Silikat camlarının termodinamik özellikleri ve erimeleri; VII. $MgO-B_2O_3-SiO_2$ 46
4.3.18 Metal borat nano telleri 47
4.3.19 Hidrotermal yolla $MgBO_2(OH)$ nanotellerinin üretimi ve çift yönlü gerdirilmiş polipropilen reçineleri takviyesiyle $Mg_2B_2O_5$'e termal dönüşümü 48
4.3.20 Ucuca eklenme yoluyla Szailbelyit $MgBO_2(OH)$ nanotellerin hidrotermal oluşumu 49

4.3.21 Düşük sıcaklıkta sürekli akışla gözeneksiz yüksek kristal özelliğe sahip magnezyum borat nanotellere termal dönüşüm 51
4.3.22 Magnezyum borat ($Mg_2B_2O_5$) nano partiküllerin sentezi, oluşum mekanizması ve yağlanma özeliklerinin incelenmesi 52

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 53

5.1 Hammaddelerin Temini ve Uygulanan Ön İşlemler 53
5.2 Üretim Prosesi 55
5.2.1 Hidrotermal yöntem ile üretim 55
5.2.2 Termal metotla üretim 56
5.3 Ürünlerin Bor Oksit İçeriğinin Belirlenmesi 57

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR 58

6.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları 58
6.2 Hidrotermal Metotla üretilen Minerallerin Karakterizasyon Sonuçları 61
6.3 Termal Metotla Üretilen Minerallerin Karakterizasyon Sonuçları 75
6.4 Bor Oksit Tayini 103

BÖLÜM 7

SONUÇLAR ve ÖNERİLER 105

KAYNAKLAR 108

ÖZGEÇMİŞ 111

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
BCL	Borax Consolidated Limited Şirketi
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spectroskopisi
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	Termogravimetri
XRD	X-Ray Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Magnezyum metali 11
Şekil 3. 1 Bor hakkında yapılan çalışmaların ülkelere göre dağılımı 18
Şekil 3. 2 Ticari bor minerallerinin görünümü 21
Şekil 4. 1 Kurnakovit mineralinin görünümü 26
Şekil 4. 2 Yapay üretim metotlarının sınıflandırılması 28
Şekil 4. 3 Sentezlenen numunenin FT-IR spektrumu 34
Şekil 4. 4 Sentezlenen numunenin termogravimetrik analizi 35
Şekil 4. 5 $Mg_2B_2O_5$ nano tellerinin mekano-kimyasal ve sinterleme prosesleriyle yeni bir metotta sentezlenmesi 43
Şekil 4. 6 Mil ile öğütme işlem süresine göre XRD spektrumları 43
Şekil 4. 7 a. Sinterleme öncesi 120 saat mille öğütülen numune, b. Sinterleme sonrası 120 saat mille öğütülen numune 44
Şekil 4. 8 Hidrotermal senteze göre $MgBO_2(OH)$ oluşumu 50
Şekil 5. 1 Kullanılan ekipmanlar 53
Şekil 5. 2 XRD cihazı 54
Şekil 5. 3 a. FT-IR, b. Raman Spektroskopisi 54
Şekil 5. 4 SEM cihazı 55
Şekil 5. 5 Hidrotermal reaksiyon sonrası ürün yıkama şematik gösterimi 56
Şekil 6. 1 Kullanılan hammaddelerin XRD paternleri 58
Şekil 6. 2 Kullanılan hammaddelerin FT-IR spektrumu 59
Şekil 6. 3 Kullanılan hammaddelerin Raman spektrumu 59
Şekil 6. 4 Kullanılan hammaddelerin SEM yüzey görüntüleri 60
Şekil 6. 5 Hidrotermal metot ile 80^oC' de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 62
Şekil 6. 6 Hidrotermal metot ile 90^oC' de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 63

Şekil 6. 7 Hidrotermal metot ile 100^{o}C' de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri 63
Şekil 6. 8 Hidrotermal metot ile 80^{o}C' de sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları.....65
Şekil 6. 9 Hidrotermal metot ile 90^{o}C' de sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları.....66
Şekil 6. 10 Hidrotermal metot ile 100^{o}C' de sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları 67
Şekil 6. 11 Hidrotermal metot ile 80^{o}C' de sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları68
Şekil 6. 12 Hidrotermal metot ile 90^{o}C' de sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları69
Şekil 6. 13 Hidrotermal metotla 100^{o}C' de sentezlenen ürünlerin Raman spektrumlar 70
Şekil 6. 14 Hidrotermal metot, 80^{o}C' de sentezlenen ürünlerin SEM yüzey görüntüleri72
Şekil 6. 15 Hidrotermal metot, 90^{o}C' de sentezlenen ürünlerin SEM yüzey görüntüleri73
Şekil 6. 16 Hidrotermal metot ile 100^{o}C' de sentezlenen ürünlerin SEM yüzey görüntüleri 74
Şekil 6. 17 Termal metot ile 800^{o}C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri .. 77
Şekil 6. 18 Termal metot ile 800^{o}C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri .. 77
Şekil 6. 19 Termal metot ile 800^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri 78
Şekil 6. 20 Termal metot ile 900^{o}C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri .. 78
Şekil 6. 21 Termal metot ile 900^{o}C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri .. 79
Şekil 6. 22 Termal metot ile 900^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri 79
Şekil 6. 23 Termal metot ile 1000^{o}C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri 80
Şekil 6. 24 Termal metot ile 1000^{o}C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri 80
Şekil 6. 25 Termal metotla 1000^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri 81
Şekil 6. 26 Termal metotla 800^{o}C, 30 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları .. 82
Şekil 6. 27 Termal metotla 800^{o}C, 60 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları . 83
Şekil 6. 28 Termal metotla 800^{o}C, 240 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları 84
Şekil 6. 29 Termal metotla 900^{o}C, 30 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları .. 85
Şekil 6. 30 Termal metotla 900^{o}C, 60 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları .. 86
Şekil 6. 31 Termal metotla 900^{o}C, 240 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları 87
Şekil 6. 32 Termal metotla 1000^{o}C, 30 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları 88
Şekil 6. 33 Termal metotla 1000^{o}C, 60 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları 89
Şekil 6. 34 Termal metotla 1000^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları 90
Şekil 6. 35 Termal metotla 800^{o}C, 30 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları92
Şekil 6. 36 Termal metotla 800^{o}C, 60 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları93
Şekil 6. 37 Termal metotla 800^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları 94

Şekil 6. 38 Termal metot 900^{o}C, 30 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları.. 95
Şekil 6. 39 Termal metot 900^{o}C, 60 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları.. 96
Şekil 6. 40 Termal metotla 900^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları..... 97
Şekil 6. 41 Termal metotla 1000^{o}C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları..... 98
Şekil 6. 42 Termal metotla 1000^{o}C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları..... 99
Şekil 6. 43 Termal metotla 1000^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları..... 100
Şekil 6. 44 800^{o}C'de 3:2-1:1 oranları için 240 dakikada SEM yüzey görüntüleri 101
Şekil 6. 45 900-1000^{o}C'de 3:2-1:1 oranları için 240 dakikada SEM yüzey görüntüleri. 102

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 Magnezyum borat mineralleri 7
Çizelge 2. 1 Magnezyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 10
Çizelge 3. 1 Borun tabiattaki dağılımı 12
Çizelge 3. 2 Borun atomik, kimyasal ve fiziksel özellikleri 15
Çizelge 3. 3 Dünya bor madeni rezervleri 19
Çizelge 4. 1 Magnezyum borat mineralleri 25
Çizelge 6. 1 Hammaddelerin XRD sonuçları 58
Çizelge 6. 2 Farklı sıcaklıkta kurutulmuş hidrotermal ürünlerin XRD sonuçları 61
Çizelge 6. 3 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları 61
Çizelge 6. 4 Termal yöntem ile 800^{o}C'de sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları 75
Çizelge 6. 4 Termal yöntem ile 900^{o}C'de sentezlenen ürünlerin XRD son 76
Çizelge 6. 5 Termal yöntem ile 1000^{o}C'de sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları 76
Çizelge 6. 7 Hidrotermal yolla üretilen ürünlerin B_2O_3 içerikleri 103
Çizelge 6. 8 Termal yolla üretilen ürünlerin B_2O_3 içerikleri 103

ÖZET

MAGNEZYUM OKSİT VE BORİK ASİT KAYNAKLARINDAN MAGNEZYUM BORATLARIN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ÜRETİMİ ETKİLEYEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

F. Tuğçe ŞENBERBER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

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

Bor elementi, doğada karbon ve benzeri başka elementler ile bileşik oluşturduğundan dolayı, bor mineralleri ve bileşikleri olarak bulunmaktadır. Endüstride yüksek saflıkta bor üretimi pahalı ve zorlu bir süreçtir. Yaşadığımız coğrafyada, Dünyanın en zengin bor mineral yatakları bulunmaktadır. Balıkesir'de Sultançayırı ve Bigadiç, Eskişehir'de Seyitgazi (Kırka) ve Kütahya çevresinde önemli bor mineral yatakları bulunmaktadır.

Bor minerallerinin alt gruplarından biri olan magnezyum boratlar yapısal özellikleri açısından çok iyi ısıl ve mekanik özellikler gösterirler. Magnezyum boratların başlıca kullanım alanları, yüksek elastik katsayısı, paslanmaya karşı dirençleri ve yüksek ısı direnci sayesinde, seramik endüstrisi, deterjan bileşimleri, süper-iletken malzeme üretimleri, hidrokarbon katalizörleri, sürtünmeyi azaltıcı katkı ve yağları şeklindedir. Aynı zamanda yüksek bor içeriklerinden dolayı Nötron ve Gama radyasyonuna karşı malzeme üretimlerinde de kullanılabilmektedir.

Magnezyum borat sentez yöntemlerini başlıca hidrotermal ve termal olmak üzere iki ana başlıkta toplamak mümkündür. Hammaddelerin sıvı ortamda çözülüp reaksiyona sokulması prensibine dayanan hidrotermal yöntemde, daha önce yapılmış çalışmalara kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa reaksiyon süresinde hidrat yapıda magnezyum borat sentezlenmiştir. Parametrelerin değiştirilmesiyle tekrarlanan deneylerde düzgün kristal özelliklere sahip ürün sentezi en uygun değerler; 100^{o}C reaksiyon sıcaklığı, 240 dakika reaksiyon süresi ve 40^{o}C kurutma sıcaklığı şeklindedir. Belirlenen bu sıcaklıklarda saf “01-076-540” referans kodlu magnezyum borat minerali admontit sentezi sağlanmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen başlıca ürünler yedi mol su içeren “admontit” ve dokuz mol su içeren “01-070-1902” referans kodlu magnezyum borat minerali “mkalisterit” olarak adlandırılmaktadır.

Hammaddelerin kuru ortamda karıştırılarak reaksiyona sokulması prensibine dayanan termal yöntemde, yüksek sıcaklık fırınları kullanılır. Yapılan bu çalışmada önceki çalışmalardan farklı olarak 1000^{o}C ve altında da magnezyum borat sentezi gerçekleştirilmiştir. Değiştirilen parametrelerle tekrarlanan deneylerde en kristal özelliklere sahip ürünler; 1000^{o}C reaksiyon sıcaklığında, 3:2 ve 1:1 reaktif mol oranlarında, 240 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda "01-075-1807" referans koduna sahip "kotoit" ve "01-086-0531" referans koduna sahip "suanit" mineralleriyle farklı referans kodlarına sahip magnezyum borat mineralleri üretilmiştir.

Her iki metotta da üretim prosesinin ardından elde edilen ürünlerin FT-IR, Raman spektroskopisi, SEM analizleri yardımıyla karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyon spektrumlarının benzer yapıda olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum borat, magnezyum oksit, borik asit, hidrotermal sentez, termal sentez, XRD, FT-IR, RAMAN, SEM

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM BORATES FROM MAGNESIUM OXIDE AND BORIC ACIDE AND INVESTIGATION OF FACTORS AFFECTING THE PRODUCTION

Fatma Tuğçe ŞENBERBER

Department of Chemical Engineering
M. Sc. Thesis

Advisor: Assit. Dr. Emek MOROYDOR DERUN

Boron combines with other element such as carbon and these molecules are called “boron minerals” in nature. In industry, production of boron is an expensive and hard process at higher purity. The richest boron reserves are in our country. There are superior boron reserves at Sultancayiri and Bigadic in Balikesir, at Seyitgazi (Kirka) in Eskisehir and around Kutahya.

Magnesium borate which is sub–kind of boron minerals shows strong thermal and mechanic properties. Due to their useful properties like higher elastic coefficient, corrosion and thermal resistance, there are a lot of using areas of magnesium borates such as ceramic industry, composition of detergents, production of super-conduction materials, and catalyst of hydrocarbons. In addition to this, because of its boron content, it can be used in production of neutron and gamma radiation antiwear.

Magnesium borate production can be classified in two major groups: Hydrothermal and thermal production. In hydrothermal production, which raw materials are reacted in liquid state, magnesium borate hydrates are synthesized at lower temperatures and shorter reaction times than literature. Products which have high crystal properties are synthesized by the changes in parameters. Best results are obtained at 100^{o}C reaction temperature, 240 minutes reaction time and 40^{o}C drying temperature. In these experiments admontite which has the “01-076-540” reference code is synhthesized at higher purity. Synthesized minerals are called admontite with seven moles of crystal water and mcallisterite with nine moles of crystal water which has “01-070-1902” reference code.

In thermal method, which raw materials are reacted in solid state, high temperature furnaces are used. Products which have high crystal properties are synthesized by the changes in parameters. Best results are obtained at 1000^{o}C reaction temperature, 3:2 and 1:1 ratio of $MgO:H_3BO_3$ and 240 minutes reaction time. Synthesized minerals are called kotoite which has “01-086-0531” references code and suanite which has “01-070-1902” reference code.

In both of these methods, characterization analyses, which are FT-IR and Raman, are applied after the production process. At the end of the characterization stage, similar spectrums are obtained.

Key words: Magnesium borate, magnesium oxide, boric acid, hydrothermal synthesis, thermal synthesis, XRD, FT-IR, RAMAN, SEM

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Bor minerallerinin alt gruplarından biri olan magnezyum boratlar yapısal özellikleri açısından çok iyi ısıl ve mekanik özellikler gösterirler. Magnezyum boratların başlıca kullanım alanları, yüksek elastik katsayısı, paslanmaya karşı dirençleri ve yüksek ısı direnci sayesinde, seramik endüstrisi, deterjan bileşimleri, süper-iletken malzeme üretimleri, hidrokarbon katalizörleri, sürtünmeyi azaltıcı katkı ve yağları şeklindedir. Aynı zamanda yüksek bor oksit içeriklerinden dolayı Nötron ve Gama radyasyonuna karşı malzeme üretimlerinde de kullanılabilmektedir.

Magnezyum boratlar iki farklı yöntemde üretilebilmektedir. Bu yöntemler hidrotermal (sıvı- hal) sentez ve termal (katı-hal) sentezi olarak adlandırılmaktadırlar.

Hidrotermal yöntemde sıvı bir ortamda magnezyum oksit ve borik asidin ayrı ayrı çözümlendirilmesi ve bir sıcaklık yardımı ile reaksiyona sokulması prensibine dayanır. Bu yöntemde magnezyum borat hidratlar yani kristal sulu magnezyum boratlar elde edilebilir. Bu çalışmanın amaçlarından bir diğeri de düşük sıcaklıklarda magnezyum borat üretimini gerçekleştirmektir. Termal yöntemdeyse yüksek sıcaklık fırını yardımı ile hava ortamında bor ve magnezyum kaynağının reaksiyona sokulması prensibine dayanır. Yapılacak olan bu çalışmanın Katı-Hal kısmında düzgün kristal yapılı bileşiklerin oluşturulması hedeflenmektedir.

Elssfah vd., termal bir metot uygulayarak $Mg(OH)_2$ ve H_3BO_3 tozları homojen karışımının 900^oC sıcaklıkta kalsinasyonu yoluyla ve 3 saatlik reaksiyon süresinde hava atmosferinde magnezyum borat elde etmişlerdir. Üretilen nano düzeyde $Mg_2B_2O_5$ kristallerinin çap aralığı 70 – 120 nm ve boyu birkaç nanometredir [1].

Zhihong ve Mancheng $2MgO.2B_2O_3.MgCl_2.14H_2O$ çift tuzunu ve borik asidi sulu ortamda otoklav içerisinde yarım saat süreyle 180^oC sıcaklıkta karıştırma proseslerinin ardından sırasıyla 80^oC'de kurutma, sıcak distile suyla yıkama ve alkolle yıkama işlemlerine tabi tutulmuştur. Üretim işleminin ardından oluşum reaksiyonuna, hammadde ve ürün oluşum Entalpi hesapları sonucu bileşiğin standart molar oluşum ısısının -2884,36±1,82 kJ/mol olduğunu bulmuşlardır. Benzer şekilde 0^oC reaksiyon sıcaklığında gerçekleştiğindeyse β-2MgO·3B2O3·17H_2O kristal yapısında ve oluşum entalpisi $-(10256.39 \pm 4.93)$ kJ mol^{-1} bulunmuştur [2, 3].

Dou vd., aktif magnezyum oksit ve borik asidi hidrotermal metotta kullanarak reaksiyon süresi, B_2O_3/MgO oranı, reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin magnezyum borat oluşumu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. İlk magnezyum hekza borat minerali oluşumunun 1 – 2 saat reaksiyon süresinde gerçekleştiği ve düşük reaksiyon sıcaklığının oluşuma olumsuz etkisi olduğu sonucuna ulaşılmıştır [4].

Zhihong vd. tarafından yapılan çalışmada, 120^oC'de sulu ortamda 3 günde gerçekleştirilen çift tuzun faz değişimine dayanan üretimde oluşan ara ürünün 80^oC'de kurutulmasıyla elde edilen $Mg_2[B_2O_4(OH)_2]\cdot H_2O$ mineralinin XRD, IR, TG ve DSC metotlarıyla karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. MgO(*s*), H_3BO_3(*s*) ve H_2O oluşum entalpilerinin hesaplanmasının ardından oluşan ürünün entalpisi –(3185,78±1,91) kJ/mol olarak hesaplanmıştır [5].

Qasrawi vd.'nin yaptıkları araştırmada, 95^oC sıcaklıkta magnezyum hidroksiti borik asit sulu çözeltisine ilavesiyle gerçekleşen reaksiyonun ardından 120^oC'de kurutulmasının ardından oluşan ara ürün 500^oC fırın sıcaklığında 5 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Oluşan tozun agat motorda öğütülmesinin sonrasında 10MPa basınçla oluşturulan 15mm çapında preslenen peletler 1250^oC de 3 saat yakma işlemi sonucu oluşan $Mg_2B_2O_5$ kristallerinin karakterizasyonu ve termal analizi yapılmıştır. Termal

analiz sonucu; ilk piklerin kalsine olmamış reaktiflerden devamındaki piklerinse ısıtma süresindeki evaporasyondan kaynakladığı ve sonuçta %42 kütle kaybı gerçekleştiği gözlenmiştir [6].

Zhihong ve Mancheng yaptıkları çalışmada suyun kaynama noktasında geri beslemeli yöntemle üretip kurutma işlemi ardından elde ettikleri ürünün XRD, FT-IR, Raman ve TG analizleri sonucunda yaptıkları karakterizasyonda magnezyum boratın yeni bir formuna $MgO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$ mineraline ulaşmışlardır [7].

Erdoğan, katı hal ve çözeltide yanma metotlarıyla yaptığı magnezyum borat üretiminde magnezyum kaynağı olarak $Mg(NO_3)_2$ ve bor kaynağı olarak H_3BO_3 kullanarak B/Mg oranı ve reaksiyon süresinin oluşan ürün üzerindeki etkilerini incelemiştir. Katı hal yönteminde B/Mg oranı 3/1 ve reaksiyon 3 saat olarak belirlenmiştir. Katı hal sentezi ve çözeltide yanma yöntemi ile elde edilen boratların yapısal özelliklerinin aynı olduğu ancak yüzey özelliklerinin uygulanan yönteme bağlı olarak değişiklik gösterdiği bulunmuştur [8].

Zhu vd., $MgCl_2.H_2O$, H_3BO_3 ve NaOH reaktiflerini kullanarak kilogram ölçekte 150 lt çelik otoklavda 200^oC'de 12 saat reaksiyon süresinde hidrotermal metotla yüksek konsantrasyonda $MgBO_2(OH)$ nano kristal Flamanlarını elde edilmiş ve santrifüjle karışımdan ayrımı sağlamışlardır. Oluşan ara ürünün termal yolla 700^oC 6 saat sürede $MgBO_2(OH)$'den monoklinik yapıdaki $Mg_2B_2O_5$ dönüşümü sağlanmıştır [9].

Li vd., nano boyuttaki $Mg_2B_2O_5$ eldesini $MgCl_2{\cdot}6H_2O$ ve $NaBH_4$ başlangıç maddelerinin iki aşamalı prosesiyle gerçekleştirilmiştir. Bunun için ilk önce hammaddeler toz karışımı 120 saat karıştırılıp katı formda Mg-B-H bağlarının kurulmasının ardından 800^oC'de 2 saatlik sinterleme işlemine tutulmuştur. Oluşan ürün deiyonize suyla yıkanması sonucu NaCl benzeri oluşumların uzaklaşması sağlanmıştır [10].

Körük ve Girgin yaptıkları çalışmada $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ve $MgSO_4.7H_2O$ sulu çözeltilerini kullanarak B/Mg oranı, pH, reaksiyon sıcaklığı ve çökme süresi parametrelerini incelemiş; deneysel çalışmalar sonucu optimum B/Mg oranı 3,605, pH aralığı 8 – 8,5,

çökme süresi 16 saatten fazla olduğunu ve reaksiyon sıcaklığının bu parametrelerle ilgisini ortaya koymuşlardır [11].

Zeng vd., hidrat magnezyum boratı 1:2 oranında grafit tozuyla karıştırıp 5MPa basınç altında oluştuğu tabletleri 1000 – 1300^{o}C sıcaklıkları arasında 10^{o}C/dk ısıtma hızıyla fırınla ısıtılmıştır. Oluşan ürün alkolle ultrasonik banyoda çözülmüş ve nano boyuttaki $Mg_2B_2O_5$ taneciklerini elde etmiştir [12].

Zhiyong vd., Klasik metotlardan farklı bir yöntem olarak buharda kimyasal bozunma yönteminde; kuartz kayık kroze içerisine yerleştirdiği magnezyum oksidin üzerine Ar atmosferinde 750 – 1100^{o}C sıcaklık aralığında BI_3/H_3BO_3 gaz karışımının gönderilmesi yoluyla MgO yüzeyinde magnezyum borat sentezini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan deneysel çalışma sonucu, 850 – 1050^{o}C sıcaklık aralığında kristal magnezyum borat oluşumu gözlenmeye başladığını göstermiştir. Daha önceki çalışmaların incelenmesi sonucu Zhang ve Zhang, benzer şekilde B tozuyla MgO toz homojen karışımının 90 dakika Ar/H2O atmosferi altında 1100^{o}C sıcaklıkta reaksiyonuyla $Mg_3B_2O_6$ nano kristallerinin oluştuğu görülmüştür [13].

Yılmaz bazik magnezyum karbonatın 800^{o}C'de bekletilmesi sonucu elde ettiği MgO'i üç boyunlu balonda $MgO:H_3BO_3:H_2O$ 1:12:37 kütle oranında karıştırarak geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında ısıtma işleminin ardından kristallendirmeye tabi tutarak admontit mineraline ulaşmıştır [14].

Ma vd., yaptığı çalışmada MgO ve B_2O_3 3:1,2:1 oranlarında karıştırılarak ve Al_2O_3 kullanılarak %10 oranında B tozu eklenmiştir. Boru tipi Al_2O_3 fırında 1050^{o}C'de 2 saat Ar atmosferinde 2 saat ısıtılmıştır. Sonuç olarak 10-100 nm genişliğinde µm genişlikte "nanowire" sentezlenmiştir [15].

Dosler vd., Hammadde tozları 12 saatte 500^{o}C ve 100^{o}C kurutularak aseton içinde ön reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra 10 saat sırasıyla 1200-1300^{o}C ve 1250-1280^{o}C sıcaklık aralıklarında kalsine edilerek katı hal yöntemle sentez yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda 1300^{o}C'de $Mg_3B_20_6$ yapısının baskın fazken 1000^{o}C sıcaklıkta $Mg_2B_2O_5$ yapısının baskın faz haline geldiği görülmüştür [16].

Zhang vd., çalışmalarında 1:1 molar oranda hazırlanan hammadde karışımını Ar atmosferinde 8 saat öğütülüp Kuvarts yataklı boru tipi fırının merkezinde 1100^{o}C'de 90 dk tutulup, oda sıcaklığına soğutulmuştur. Çalışmanın sonucunda 100-300 nm genişliğinde çeşitli uzunluklarda $Mg_3B_20_6$ sentezlenmiştir.[17]

Zhu vd., çalışmalarında Borik Asit, $MgCl_2$ ve NaOH ile sıvı ortamda karıştırılıp, alınan 40 ml numune otoklavda 240^{o}C ve 18 saat ısıtılmıştır. Soğutulan ürün 105^{o}C'de 6 saat kurutulmuştur. Sonucunda reaktiflerin düşük konsantrasyonları ve hidrotermal sentezdeki besleme modunun ayarlanması ile ucuca eklenerek 0.5-0.9 um nanowire yapılar elde edilmiştir [18].

Stolyarova vd., çalışmalarında ilk etapta MgO, B_2O_3,SiO_2 1723-1883K'de 2 saat platin krozede yakılmıştır. Daha sonra tablet haline getirilerek 1473K'de 1 saat önişlem ve arkasından 15 dk süre ile sırasıyla 1473, 1513, 1573 ve 1673K sıcaklıklarda tutulmuştur. Sonucunda MgO- SiO_2 1747K'den sonra, MgO-B_2O_3 kısmının 1640K'de iki kademeli reaksiyon gözlenmiştir [19].

Ay yaptığı çalışmada mikrodalga yöntemle $Mg(NO_3)_2.6H_2O$: B_2O_3 maddelerinden molce 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, olarak alınıp öğütülmüştür. Daha sonra bu karışımlar 10 dk, 700 W mikrodalga ışına tabi tutulmuştur. İkinci kısımda ise aynı oranda alınıp termal yöntemle aynı işlem uygulanmıştır. Sonuçta mikrodalga işlem ile elde edilen numuneler amorf çıkmış olup XRD sonucu vermemiştir. Termal yöntemde ise 500^{o}C'nin yetersiz kaldığı, 600^{o}C sıcaklığın yetersiz kaldığı ve 900^{o}C sıcaklığa çıkıldığında elde edilen sonuçların iyi olduğu görülmüştür [20].

Güler vd. yaptıkları çalışmada 1:1, 1:2, 1:3, 1:4,1:5, 1:6 oranlarında MgO:H_3BO_3 karışımının 600-700-800-900^{o}C ve 3 saatlik termal yöntem sentezi ile $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ ve H_3BO_3, B_2O_3 karışımları yine aynı oranlarda hazırlanıp 700W, 10 dk süren mikrodalga yöntemle sentez yapılmıştır. Sonucunda mikrodalga yöntem ile üretilen ürünler amorf yapıda oluşmuştur. Termal metotta ise 600^{o}C de reaksiyon oluşmaya başlamış, 900^{o}C de saf olarak $Mg_2B_2O_5$ bileşiği ede edilmiştir.[21]

Yapılan kaynak taraması sonucunda gerek hidrotermal gerekse de termal yöntem yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı ve düzgün kristal yapıda ürün elde edilemediği dikkat çekmektedir. Yapılacak çalışmalar magnezyum borat üretiminde daha düzgün kristal yapıdaki ürünün daha az enerjiyle elde edilebilmesi açısından önemlidir.

1.2 Tezin Amacı

Türkiye'deki bor rezervleri incelendiğinde genel dağılımdaki magnezyum borat azınlıkta kaldığı görülmektedir. Kuvvetli direnç özelliklerine sahip magnezyum borat mineralleri üzerine ülkemizde çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada magnezyum oksit ve borik asit reaktifleri hammadde olarak kullanılarak magnezyum borat üretimi ve üretimi etkileyen faktörler incelenerek sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu amaçlanmıştır. Üretim yöntemi için öncelikle hidrotermal sonrasında termal yöntem tercih edilmiştir.

Hidrotermal yöntemde yapılan kaynak taraması sonucu sıcaklık $100^{o}C$' nin üzerinde olduğu dikkat çektiğinden uygun dönüşüm sağlandığı daha düşük sıcaklıklara inilmesi hedeflenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının yanı sıra hammaddelerin mol oranı ($MgO:H_3BO_3$) ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin magnezyum borat oluşumunu ne yönde etkilediği incelenmesi amaçlanmıştır.

Termal yöntemde yapılan çalışmalar incelendiğinde sıcaklığın $900^{o}C$ ve üzerinde gerçekleştiği ve amorf yapılar gözlenip düzgün kristal yapılı ürünlerin elde edilemediği görülmüştür. Ürün kristal yapısının düzgün kristal yapıda sentezlenebileceği sıcaklığın ve bu sıcaklıktaki reaktif mol oranın belirlenmesi amaçlanmıştır. İstenen kalitedeki ürünlerin sentezlenmesinin ardından XRD, FT-IR, RAMAN ve SEM analizleriyle karakterizasyon çalışmasına yer verilmiştir.

1.3 Hipotez

Günümüzde bor mineralleri ve bileşikleri önemi giderek daha iyi anlaşılan mineraller arasında yer almaktadır. Gerek pek çok kullanım alanına sahip olması gerekse de yapılan araştırmaların devam etmesi, borun stratejik önemini vurgulamaktadır. Bor

rezervleri incelendiğinde Türkiye'nin ilk sırada yer alması dikkatleri Türkiye'ye çekmektedir. Ancak Türkiye rezervleri incelendiğinde magnezyum boratların düşük yüzdede kalması üzerinde durulması gereken bir noktadır. Türkiye'deki magnezyum boratlar İnderit ve Kurnakovit yapısındadır. Magnezyum borat çeşitleri ve dünyadaki dağılımına bakıldığında Rusya ve Kazakistan'ın bu konuda çeşitliliğe sahip olduğu görülmekle beraber (Çizelge 1.1), yapılacak olan bu çalışmanın bir amacı da Magnezyum borat üretiminin Türkiye'de yaygınlaştırılmasını sağlamaktır.

Magnezyum boratlar karakterleri gereği çok iyi mekanik ve termal özellikler sergilerler. Bu grup bor mineralleri, paslanmaya karşı dirençleri, yüksek elastik katsayısı, yüksek ısı direnci sayesinde, seramik endüstrisinde, deterjan bileşimlerinde, süper-iletken malzeme üretimlerinde, hidrokarbon katalizörlerinde, sürtünmeyi azaltıcı katkı ve yağlarda, kullanım alanı bulmaktadırlar. Ayrıca içerdikleri yüksek Bor oranından dolayı Nötron ve Gama radyasyonuna karşı malzeme üretimlerinde de kullanılabilmektedir. Sonuç olarak bu çalışmada, Türkiye'de çok fazla bulunmayan Magnezyum borat minerallerinin üretilmesi ve üretim proseslerinde daha ekonomik yollar geliştirilerek endüstriye kazandırılması hedeflenmektedir.

Çizelge 1. 1 Magnezyum borat mineralleri [22]

Susuz Magnezyum Borat Bileşikleri		
Mineral Adı	**Formülü**	**Bulunduğu yer**
Kotoit	$Mg_3B_2O_6$	Batı Sibirya, Rusya
Suanit	$Mg_2B_2O_5$	Batı Sibirya, Rusya
Magnezyum Kloro Borat Bileşikleri		
Mineral Adı	**Formülü**	**Bulunduğu yer**
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	Almanya, Rusya, Çin

Çizelge 1. 1 Magnezyum borat mineralleri [22] (devam)

Mineral Adı	**Formülü**	**Bulunduğu yer**
Shabinit	$Mg5(BO_3)(Cl, OH)_2.4H_2O$	Rusya
Karlit	$Mg_7(BO_3)_3(OH,Cl)_5$	Fransa
Hidratlı Magnezyum Borat Mineralleri		
Mineral Adı	**Formülü**	**Bulunduğu yer**
Admontit	$MgB_6O_7(OH)_6.4H_2O$	Admont, Avusturya
Halurgit	$Mg_2(B_4O_7)_2.5H_2O$	Atyrau, Kazakistan
İnderit	$2MgO.3(B_2O_3).15H_2O$	Kaliforniya, Amerika
Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$	Kaliforniya, Amerika
Mcallisterit	$Mg_2(B_6O_7(OH)_6)_2.9H_2O$	Kaliforniya, Amerika
Pertsevit	$Mg_2(BO_3).(OH)$	Batı Sibirya, Rusya
Pinnoit	$MgB_2O_4.3H_2O$	Atyrau, Kazakistan
Preobrazhenskit	$Mg_3B_{11}O_{15}(OH)_9$	Atyrau, Kazakistan
Szaybelit (Askarit)	$Mg_2B_2O_5.H_2O$	Torino, İtalya
Wightmanit	$Mg_5(BO_3)O(OH)_52H_2O$	Kaliforniya, Amerika

BÖLÜM 2

MAGNEZYUM

Magnezyum elementi, sahip olduğu özellikler açısından incelendiğinde gerek metal olarak ve gerekse bileşikleri halinde bugünkü teknolojinin önemli bir hammaddelerinden birini oluşturmaktadır. Mg sembolüyle gösterilen magnezyum, gümüş beyazlığında bir metaldir, yataklarda mineraller halinde ve çözünmüş durumda deniz sularında ve tuzlu sularda yer almaktadır. Genellikle alaşım maddesi olarak, diğer bir deyişle başka metallerle karıştırılarak kullanılır [23].

Birinci Dünya Savaşı'ndan sonra, yoğunlaşan araştırmaların sonucunda çok güçlü, hafif alaşımlar elde edilmiştir. Uçak sanayisinin hızlı gelişimi, yapısal nedenlerle, magnezyum alaşımlarının kullanımını artırmıştır. Dökme, püskürtme, yuvarlama ve dövme yoluyla kolayca elde edilebilen alaşımların geliştirilmesi, kullanılma alanlarının genişlemesine etkili olmuştur. Magnezyum özellikleri nedeniyle özellikle olağandışı işlenebilme niteliği ve metal yoğunluğuna karşı direnç gerektiren durumlarda aranan bir hammadde haline gelmiştir. Basınçlı kalıp döküm tekniğinde yüksek standartlara ulaşılması, daha önceleri levha ve kesitlerden yapılmakta olan parçaların yerine yalın bir dökümün geçirildiği araç, optik ve öteki sanayi dallarında, yeni uygulama alanları açılmasına neden olmuştur [23].

Atom ağırlığı 24.312 g/mol olan magnezyum elementi en hafif metallerden biridir ve bu özelliğiyle önem kazanmıştır. Kütle numaraları 24, 25 ve 26 olan izotopları vardır. Bu izotopların sıra ile doğada bulunma oranları %77, 11.5 ve 11.1'dir. Hekzagonal kristal

kafes yapısına sahip olduğu için çok az soğuk şekil değiştirme bile mukavemet artışına sebep olmaktadır [23].

Çizelge 2. 1 Magnezyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [23]

Atom Numarası	12
Element Grubu	Toprak Alkali Grubu
Grup/Periyot/Blok	2 – 3 – s
Görünüş	Gümüş Beyazı
Atom Ağırlığı	24.312 g/mol
Yoğunluk	1.738 g/cm^3 (Katı) 1.584 g/cm^3 (Sıvı)
Erime Noktası	649^{o}C
Kaynama Noktası	1110^{o}C
Buhar Basıncı	1 mmHg (621^{o}C'de)
Erime Gizli Isısı	88 cal/g
Buharlaşma Gizli Isısı	1260 cal/g

Magnezyum elektropozitifliği yüksek bir element olduğu için, suyla hidrojen oluşturacak biçimde tepkimeye girer ve tepkime hızı artan sıcaklıkla artmaktadır. Cıvayla karıştırıldığındaysa, magnezyum, hem soğuk hem de sıcak suda kolayca ayrışır. Toz halindeki magnezyum kolayca tutuşur ve parlak bir alevle yanar. Metal magnezyum oksijeni normal ölçüde olan bir ortamda ve yandığı zaman ultraviyole ışınca zengin beyaz ışık vermektedir. Magnezyum metalinin havada yanması sonucu MgO ve Mg_3N_2 bileşikleri oluşmaktadır. Yanışındaki şiddet, magnezyumu dikkatle işlem görmesi

gereken maddeler sınıfına sokar. Bununla birlikte, yanarken çıkardığı ışıktan, yapay ışıklı fotoğraf tekniğinde ve piroteknikte yararlanılır.

Magnezyum tüm yalın asitlerde kolayca çözünür. Buna karşılık, soğuk baz çözeltilerinde çözünmeye karşı koyar. Bunun nedeni, büyük bir olasılıkla, koruyucu magnezyum oksitlerin oluşumudur.

En geniş magnezyum tüketimi, magnezyum bileşikleri şeklinde gerçekleşmektedir (MgO, $MgCl_2$, $Mg(OH)_2$, $MgSO_4$ vb.). Bütün bunların başında toplam dünya tüketiminin % 80'ini kapsayan ve *Magnezya* adı verilen MgO (Sinter Manyezit) bulunmaktadır.



Şekil 2. 1 Magnezyum metali [23]

BÖLÜM 3

BOR

Bor madeni, üzerinde çalışmaların her geçen gün ilerlediği ve özellikleri açısından bulunduğu bölgelere stratejik önem kazandıran bir kaynaktır. Yer kabuğunun %0.001'ini oluşturduğu bilinen bor doğada serbest halde bulunamaz ve özellikle Na, Ca ve Mg gibi alkali ve toprak alkali metallerle birleşmiş hidratlı boratlar şeklinde mineraller oluşturarak yer alır. Borun tabiattaki Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3. 1 Borun tabiattaki dağılımı [24]

BULUNDUĞU YER	**% AĞIRLIK**	**BULUNDUĞU YER**	**% AĞIRLIK**
Yer Kabuğu	$1x10^{-3}$	*Tuz Gölü*	$(1\text{-}60)x10^{-3}$
Kayalarda	$1x10^{-4}$	*Yanardağ Atık Suyu*	$(60\text{-}400)x10^{-2}$
Asit Kayalar (Granit)	$1,5x10^{-3}$	*Petrol Kaynağı*	$(1\text{-}60)x10^{-2}$
Sedimenter Kayalar	$1,2x10^{-2}$	*Denizsel Bitkiler*	$1,5x10^{-2}$
Topraklarda	$1x10^{-2}$	*Deniz Canlıları*	$(3\text{-}400)x10^{-4}$
Granit	$1\text{-}10x10^{-2}$	*Çavdar, Buğday, Yulaf*	$(0,6\text{-}3,6)x10^{-4}$
Denizsel kil	$5x10^{-2}$	*Yonca*	$(7\text{-}57)x10^{-4}$
Demir Cevheri (Deniz)	$5x10^{-2}$	*Göktaşı*	$3x10^{-4}$
Demir Cevheri (Normal)	$5x10^{-4}$	*Deniz Suyu*	$1,5x10^{-2}$
Kireç Tası	$5x10^{-4}$	*Tuz Kaynakları*	$(3\text{-}20)x10^{-3}$

Bor tuzlarının 4000 yıl önce ilk kez bilinen ilk bor kaynağı olan Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. 13. yüzyılda Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Türkiye'deki bor madenlerinin Doğu Roma İmparatorluğu devrinden beri bilinmekte ve kullanılmakta olduğu tahmin edilmektedir. İlk bor minerali yataklarına Balıkesir İli - Susurluk ilçesinin Sultançayırı bölgesinde rastlanmıştır. Cevher, bir kalsiyum tuzu olup Pandermit olarak uzun süre yabancı şirketler tarafından işletilmiştir.

Buna göre bor adına önemli tarihsel süreçler aşağıda görülmektedir.

1702; Borik Asitin ilk kez İtalya'da laboratuar ölçeğinde üretimi

1830; İtalya'da ilk borik asit üretimi

1852; Şili'de ilk ticari bor madeni işletmeciliği

1861; İlk Osmanlı Maden Yasası

1864; Kaliforniya'da ilk ticari bor üretimi

1865; Aziziye/Susurluk bölgesindeki Pandermit adlı kalsiyum boratın işletme hakkının Compaigne Industrielle Desmazures şirketine verilmesi, böylelikle Türkiye'de ilk bor madenciliğinin başlaması şirketin Türkiye orijinli madeni kullanarak Fransa'da bir boraks rafineri tesisi kurması,

1872; Nevada ve Kaliforniya'da ilk Üleksit cevherinin bulunması ve üretimin başlaması

1881; Death Valley Boraks rezervinin bulunması

1885; Borate / Kaliforniya bor rezervinin bulunması "Twenty Mule Team" yıllarının başlangıcı

1887; Compaigne Industrielle des Mazures'e Aziziye rezervi işletme hakkının 50 yıllık süre ile verilmesi

1887; Sultançayır rezervinin Charles Hanson & Co. Şirketi tarafından işletmeye alınması

1887; İngiltere'de kurulan The Borax Company şirketinin Compaigne Industrielle des Mazures Aziziye rezervinde çoğunluk hissesini alması

1899; Borax Consolidated Limited (BCL)şirketinin kurulması

1899; Desmazures'e ait sahaların BCL tarafından alınması

1913; Kramer Bor yataklarının bulunması (I. Dünya savaşı yılları, ABD 110.000 ton/yıl boraks ile dünyanın en büyük üreticisi idi.)

1935; Türkiye'de maden arama ve işletme faaliyetlerini yapmak üzere Etibank ve MTA'nın kurulması

1951; Bigadiç Kolemanit rezervlerinin özel şirketler tarafından işletilmeye başlanması

1954; BCL'in Türkiye'deki madencilik faaliyetlerini geliştirmek amacı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş.ni kurması

1954; Sultançayırı maden ocağının kapatılması

1958; Etibank Emet yataklarından ilk cevherin üretimi

*1959;*Türkiye'nin ilk cevher ihracatı

1960; Türk Boraks Madencilik A.Ş. ve Türk ortakları tarafından Kırka Sodyum Borat yataklarının bulunması

1964; Etibank'ın 20.000 t/y boraks dekahidrat kapasiteli ilk tesisinin işletmeye alınması

1968; Etibank'ın 6.000 t/y kapasiteli ilk borik asit tesisinin devreye alınması

1968; Bakanlar Kurulu kararı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş.nin tüm maden arama ve işletme haklarının Etibank'a devri

1975; Bandırma Sodyum Perborat Tesisinin İşletmeye Alınması

1978; 2172 sayılı yasa ile Bor rezervlerinin tüm madencilik ve işletme haklarının Etibank'a verilmesi

1984; Kırka I. Bor Türevleri Tesisinin işletmeye alınması

1987; Bandırma II. Borik Asit Tesisinin işletmeye alınması

1996; Kırka II. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması

2001; Kırka III. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması

2004; Emet Borik Asit Tesisinin devreye alınması

2007; Kalsine Tinkal Pilot Tesisinin devreye alınması [25]

Bor elementi gerek hammadde gerek katkı olarak kullanıldığı her alana fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde farklı özellikler kazandırarak katkıda bulunur. Borun atomik, fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.2'de görülmektedir.

Çizelge 3. 2 Borun atomik, kimyasal ve fiziksel özellikleri [22, 25, 26]

ATOMİK ÖZELLİKLER	
Atomik Çapı	1.17Å
Atomik Hacmi	$4.6cm^3/mol$
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2\ 2s^2p^1$
İyonik Çapı	0.23Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6

Çizelge 3. 2 Borun atomik, kimyasal ve fiziksel özellikleri [22, 25, 26] (devam)

Proton sayısı	5		
Valans Elektronları	$2s^2p^1$		
KİMYASAL ÖZELLİKLER			
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344g/amp-hr		
Elektronegativite (Pauling)	2.04		
Füzyon Isısı	50.2kJ/mol		
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8.298	İkinci: 25.154	Üçüncü: 37.93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190		
FİZİKSEL ÖZELLİKLER			
Atomik Kütlesi	10.811		
Kaynama Noktası	4275K - 4002^{o}C - 7236^{o}F		
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083cm/cm/ ^{o}C (0^{o}C)		
Kondüktivite	Elektriksel: 1.0E $^{-12}$ 10^{6}/cm Termal: 0.274 W/cmK		
Yoğunluk	2.34g/cc (300K)		
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal		
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa		
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mole (25°C)		
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mole		

Çizelge 3. 2 Borun atomik, kimyasal ve fiziksel özellikleri [22, 25, 26] (devam)

Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol
Sertlik	Mohs: 9.3 / Vickers: 49000 MN m^{-2}
Buharlaşma Isısı	489.7kJ/mol
Ergime Noktası	2573K - 2300°C - 4172°F
Molar Hacmi	4.68 cm^3/mol
Spesifik Isısı	1.02J/gK
Buhar Basıncı	0.348Pa (2300°C)

Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkendir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, derişik nitrat asidi ile yavaş oksitlenir.

Bor yanıcıdır, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır [25].

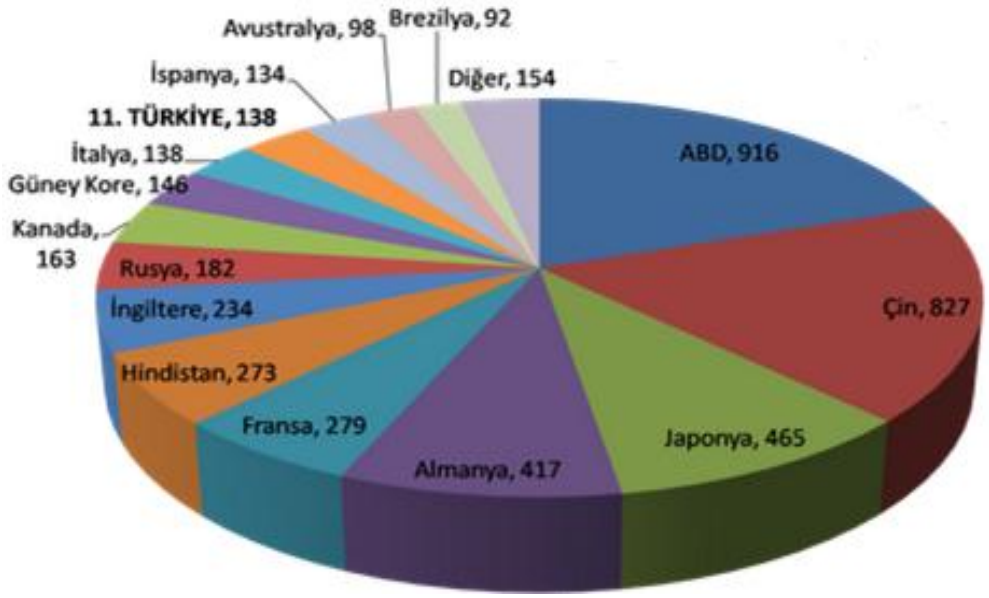
Bileşiklerden elde edilen bor ise kristal halde, parlak siyah renkli ve sert veya amorf halde yeşilimsi sarı renkli tatsız ve kokusuz olmak üzere iki şekilde olabilir. Kristal haldeki bor, kimyasal yönden çok dayanıklı olup ancak 1000^{o}C den sonra bileşik oluşturmaya baslar ve 1100^{o}C den sonra ise bu olay hızlanır. Amorf bor; Günümüzde askeri amaçlı olarak karakteristik yeşil renkli hedef aydınlatma malzemesi ve roketlerde ateşleyici olarak kullanılmaktadır. Amorf bor, bor karbürün KBF_4 ile beraber ergimiş tuz rafinasyon elektrolizi ile elde edilmektedir [25, 26].

3.1 Borun Türkiye ve Dünyada' ki Durumu

Maden ürünlerinin diğer sektörleri besleyen temel girdi olarak önemli bir rol oynaması sebebiyle ülkelerin ekonomik kalkınmalarında doğal kaynaklar son derece önemli bir yere sahiptir. Gelişmiş ülkelerde, sahip olunan maden kaynaklarıyla bu kaynakların ülke ekonomisine kazandırılması ve değerlendirilmesi arasında doğrudan bir ilişki mevcuttur.

Ülkemiz bor rezervi açısından dünyada ilk sırada yer almaktadır. Yeni borat yataklarının belirlenmesi amacıyla MTA ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Eti Maden) işbirliği ile yapılan çalışmalar kapsamında şimdiye kadar 1 milyar tonluk bir rezerv artısı sağlanmış olup bu sonuçla toplam bor rezervimiz dünya rezervinin % 72'si seviyesine çıkarılmıştır.

Borun kullanıldığı alanlarda materyallere kazandırdığı özellikler göz önüne alındığında stratejik öneme sahip madenlerden biri olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu konuda yapılan çalışmalar Türkiye ve dünyada devam etmektedir. Bor hakkında yazılmış akademik makale dağılımında Türkiye 11. Sırada yer almaktadır (Şekil 3. 1).



Şekil 3. 1 Bor hakkında yapılan çalışmaların ülkelere göre dağılımı [22]

Bor minerallerinin işlenmesi ülkemizde Eti Maden İşletmeleri tarafından yapılmaktadır. Türkiye'de konsantre ve rafine bor üretimi Eti Maden'e ait Kırka, Emet, Bandırma, Bigadiç ve Kestelek işletmelerinde yapılmaktadır [22].

Dünyadaki bor rezervleri incelendiğinde toplam rezervlerde % 72.2'lik payıyla Türkiye ilk sırada yer almaktadır (Çizelge 3.3). Türkiye'de bor madeninin işlenmesinde Etibor sorumludur. Ülkemizde bor ve bor türevleri Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından gerek ham madde, gerekse asit borik, susuz boraks, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat ve sodyum perborat gibi rafine ürünler halinde üretilmekte ve pazarlanmaktadır. Ham bor; B_2O_3 üretiminin yaklaşık % 50'si kolemanit, % 20'si üleksit ve % 30'u tinkal konsantresi olarak gerçekleştirilirken üretimin bir kısmı Kırka ve Bandırma'da kurulu bor türevleri tesislerinde pentahidrat, dekahidrat, borik asit ve sodyum perborata dönüştürülmektedir [25].

Çizelge 3. 3 Dünya bor madeni rezervleri (milyon ton B_2O_3) [25, 26]

Ülke	**Görünür Rezervler**	**Muhtemel Mümkün Rezervler**	**Toplam Rezervler**	**Toplam Rezerv İçindeki Payı (%)**	**Yaşam Süresi (yıl)**
Türkiye	227	624	851	72.2	389
Rusya	40	60	100	8.5	69
ABD	40	40	80	6.8	55
Şili	8	33	41	3.5	28
Çin	27	9	36	3.1	25
Kazakistan	14	1	15	1.3	10
Peru	4	18	22	1.9	15
Bolivya	4	15	19	1.6	13
Arjantin	2	7	9	0.8	6
Sırbistan	3	0	3	0.3	-
TOPLAM	*369*	*807*	*1176*	*100*	

Türkiye'nin ardından dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölü'ndedir. Yine aynı bölgede Searles Gölünde önemli borat yatakları mevcuttur. US Geological Survey'e göre Amerika'nın bor rezervinin, B_2O_3 bazında 40 milyon tonu görünür olmak üzere toplam 80 milyon ton'dur. ABD'nin önemli bor mineralleri tinkal, kernit ve bor içeren tuzlu sulardır. Başlıca bor kaynakları; Kramer bor yatağı, Death Valley'de bulunan üleksit-proberit bor yatagı, Fort Cady kolemanit yatagı ve Searles gölünün borlu sularıdır [22].

Türkiye'nin bor ticareti, ucuz fiyata satılan ham bor ürünü ihracatına yöneliktir. Türkiye, gelişmiş ülkelere ham bor ihraç ederken; boraks, sodyum perborat gibi katma değerleri yüksek bor ürünleri piyasasını ABD'ye bırakmaktadır. Dünya "bor ürünleri" ortalama fiyatı 2008 yılı için 317 ABD$ iken, "ham bor" fiyatı 198 ABD$ seviyesindedir. Türkiye 2004 yılı itibariyle dünya bor üretiminin %33'ünü karşılarken, ABD %27'sini karşılamıştır. Buna rağmen, Türkiye 1.5 milyar ABD$'lık dünya bor pazarından yalnızca 250 milyon ABD$ ihracat geliri elde ederken, ABD 650 milyon ABD$ gelir elde etmiştir [27].

Rusya'nın toplam bor rezervinin B_2O_3 bazında yaklaşık 100 milyon ton olduğu belirtilmektedir. Rusya'nın bor minerallerinin tamamına yakını Japon Denizi yakınında, Primorsk'taki Dalnegorsk bor yataklarından üretilmekte ve hemen madenin yanında bulunan zenginleştirme tesisinde islenmektedir.

Kazakistan'da, Kuzey Hazar Denizindeki Inder Bölgesinde, 50 m derinlikte; %20 B_2O_3 içerikli 7 milyon ton bor rezervi mevcuttur. En önemli mineraller; szaybelit ve borasittir. Ayrıca, yazları kuru olan Inder gölünde de üleksit, inyoit, hidroborasit, kolemanit, pandermit, askarit ve inderit gibi bor rezervleri bulunmaktadır.

Çin'de bor üretimi yapılan yerler; Liaoning, Jilin, Qinghe ve Xizang'tadır. Çin'in bor rezervi 36 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Rezervin % 59'unu ortalama % 8.4 B_2O_3 tenörlü bor ve magnezyumlu yataklar oluşturmakta ve bu yataklar Yingkou ve Liaoning bölgelerinde bulunmaktadır. Rezervlerin % 29'u ise Da Qaidam ve Qinghai bölgesindeki tuz gölünde olup % 2-6 B_2O_3 içeriklidir [22].

3.2 Bor Mineralleri

Bor doğada sodyum, kalsiyum, magnezyum gibi farklı elementlerle birleşip belirli miktarda suyu yapısına bağlayarak hidrat bor mineralleri halinde doğada yer almaktadır.



Şekil 3. 2 Ticari bor minerallerinin görünümü; a. Boraks, b. Kolemanit, c. Üleksit, d. Kernit, e.Tinkalkonit, f. Pandermit, g. Tünelit, h. Probertit [28]

Yapıdaki farklı elementlerin oranına ve yapıya bağlı miktarına göre bor minerallerinin sınıflandırılması mümkündür. Şekil 3.2'de kayaç haldeki görünümleri verilen hidrat yapıdaki minerallerin bazılarının birbirinden yapılarındaki kristal sularındaki farklılıklarla ayrıldıkları görülmektedir. Hem yapılarındaki kristal suyu molekül sayısı hem de bazı minerallerin birbirinden farklı elementler içermesi bor minerallerine farklı özellikler kazandırmıştır. Buna rağmen bozunduklarında birbirlerine dönüşebilme özelliklerine sahiptirler. Örnek olarak, boraksın termal açıdan bozunduğunda aynı yapıda fakat daha az su içeren tinkalkonite dönüşmesi, üleksit polianyonlarının polimerleşmesiyle üleksite göre daha az su içeren ve daha kararlı bir yapı sergileyen probertite dönüşmesi verilebilir.

3.2.1 Sodyum boratlar

Bor minerallerinin bir alt sınıfı olan sodyum boratların başlıca örnekleri boraks ve tinkalkonit şeklindedir. *Boraks* minerali, diğer adıyla Tinkal, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ kimyasal formülüne sahip olup %36.5 B_2O_3 içermektedir. Sertliği mohr skalasında 2-2.5; özgül ağırlığı 1.7 gr/cm^3 dür. Diğer bor mineralleri gibi doğada genellikle renksiz ve saydam olarak bulunabildiği gibi içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de görülebilir. Borakstan daha az su içeren *Tinkalkonit* mineralinin kimyasal formülü $Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$ şeklinde olup % 48.8 B_2O_3 içerdiği bilinmektedir. Yapısal olarak saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği mohr skalasında 3, özgül ağırlığı 1.95 gr/cm^3'tür. Soğuk suda az çözünür. Kernit (Rasorit); $Na_2B_4O_7.4H_2O$ formülüne sahiptir. *Kernit (*$Na_2B_4O_7.4H_2O$) monoklinal kafes yapısına sahiptir, fakat kristal şekli genellikle yarılma ile kapanır. Yarılma iki yönde mükemmeldir. Mineral dağınık, kıymık lifler halinde kolayca ezilir. Sertliği 2.5, özgül ağırlığı 1.91 gr/cm^3'tür [22, 29].

3.2.2 Kalsiyum boratlar

Ticari bor minerallerinin kalsiyum boratlar sınıfını oluşturan örnekleri İnyoit ($Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$), Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) ve Pandermit ($Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$) bileşikleri olup B_2O_3 içerikleri sırasıyla %37.6, %50.8 ve %49.8 şeklindedir. *İnyoit* minerali renksiz bir yapıya sahip olup şeffaftır. Sertliği mohr skalasında 2, özgül ağırlığı 1.875 g/cm^3'tür.

Kolemanit Sertliği mohr skalasında 4 - 4.5, özgül ağırlığı 2.42 gr/cm^3'dür. Suda yavaş, HCl asitte hızlı çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. *Pandermit* beyaz renkte ve yekpare olarak oluşan mineral olup kireçtaşına benzemektedir.

3.2.3 Sodyum – kalsiyum boratlar

Yapısında borun yanı sıra hem sodyum hem kalsiyum içeren sodyum – kalsiyum boratların en bilinen örneği *Üleksit* ($NaCaB_5O_9.8H_2O$) mineralidir. B_2O_3 içeriği %43 olup tek tek büyük kristallerden ziyade ipek gibi lif demetleri teşkil ederler. Beyaza çalan şeffaf bir mineral olup görünüşüne de uygun olarak "pamuk gülü" diye adlandırılmaktadır. Sertliği 2.5 ve özgül ağırlığı 1.96 g/cm^3'tür. Soğuk suda az, sıcak suda daha fazla asit içinde kolayca erir.

Bu sınıfın bir diğer örneği olan *Probertit* ($NaCaB_5O_9.5H_2O$) üleksit polianyonlarının sonsuz zincirler halinde polimerleşmesiyle oluşmaktadır. Üleksit serisinden daha az su molekülü içeren kararlı bir bor mineralidir. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir, B_2O_3 içeriği % 49.6'dir. Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur.

3.2.4 Magnezyum boratlar

Borun yanında bileşiminde magnezyum elementini de içeren magnezyum boratların Türkiye'de en çok bulunan örnekleri İnderit ($2MgO.3B_2O_3.15H_2O$) ve Kurnakovit'tir ($Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$). Bunlardan monoklinik bir yapıya sahip olan *İnderit*, renksiz, beyaz veya pembe renkte bulunabilir. Sertliği mohr skalasında 3, özgül ağırlığı 1.8 g/cm^3 dür. *Kurnakovit* ise beyaz veya şeffaf yapıda bulunup sertliği mohr skalasında 2.5-3 arasında değişir. Özgül ağırlığı ise 1.847 ile 1.852 g/cm^3 arasında değişmektedir.

Türkiye'de bulunan mineral çeşitlerinin yanı sıra dünyadaki başlıca magnezyum borat mineralleri; *Admontit, Mcallisterit ve Aksait* şeklindedir.

BÖLÜM 4

MAGNEZYUM BORATLAR

Farklı metotlarla sentezlenebilir ya da doğal yollarla çıkarılabilen magnezyum borat minerallerinin pek çok alanda kullanımı mevcuttur. Magnezyum boratların başlıca karakteristik özellikleri yüksek elastikiyet sabitine, korozyon direnci ve ısı dayanımına sahip olmasıdır.

Magnezyum boratlar içerdiği bileşim sayesinde hem magnezyum hem bor kaynağı olarak kullanımı mümkündür. Dolayısıyla borun başlıca kullanım alanları olan seramik ve deterjan sanayilerinde hem de magnezyum içeriğinin borat yapıya kazandırdığı özellikler sayesinde toprağın pestisitlerden arındırılmasında kullanılabilmektedir.

Magnezyum boratların başlıca kullanım alanları, yüksek elastik katsayısı, paslanmaya karşı dirençleri ve yüksek ısı direnci sayesinde, seramik endüstrisi, deterjan bileşimleri, süper-iletken malzeme üretimleri, hidrokarbon katalizörleri, sürtünmeyi azaltıcı katkı ve yağları şeklindedir. Aynı zamanda yüksek bor içeriklerinden dolayı Nötron ve Gama radyasyonuna karşı malzeme üretimlerinde de kullanılabilmektedir.

Bunun dışında magnezyum boratların spesifik kullanım alanları arasında; süper iletken magnezyum diborürün üretilmesi, aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı katkı olarak yağlar, metal yüzeyleri için yalıtkan kaplama bileşimleri, ısıya duyarlı renk veren mürekkep bileşimleri, boyalarda korozyonu önleyici katkı olarak, kontakt lens yıkama sularında ve alev geciktiriciler yer almaktadır. Bununla birlikte, doğrudan ya da Na, Dy, Tm, Mn

ve/veya Tb aktivasyonu ile elde edilmiş magnezyum borat bileşikleri de dozimetrelerde termolüminesans malzeme olarak kullanılmaktadır [30].

Ticari öneme sahip hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$) ve szaybelyit ($Mg_2B_2O_5.H_2O$) gibi doğal magnezyum boratlar yanında, $MgO.B_2O_3.nH_2O$, $MgO.3B_2O_3.nH_2O$, $2MgO.B_2O_3.nH_2O$, $2MgO.3B_2O_3.nH_2O$ gibi çok çeşitli bileşikler halinde sentezlenebilen yapay magnezyum boratlar da bulunmaktadır [14].

4.1 Magnezyum Borat Mineralleri ve Dünyadaki Dağılımı

Bor minerallerinin alt gruplarından biri olan magnezyum boratların Türkiye'de sıklıkla görüldüğü bölge Eskişehir- Kırka bölgesidir. Bu bölgede sıklıkla görülen magnezyum borat mineralleri Kurnakovit ve İnderittir.

Diğer bor minerallerine kıyasla daha az rafine olarak elde edilen magnezyum boratlar dünyada; Çin'in Kuzey Kore bitişik Liao-dong yarımadasında yer altından madensel yöntemlerle veya deniz suyundan elde edilen çift tuzun dönüşümüyle elde edilmektedir. Benzer şekilde borik asit üretiminde kullanılmak üzere Rusya'nın doğu taraflarındaki Darnegrosk bölgesinde borasit yatağı bulunmaktadır. Buradaki kaynaklar Batı Rusya ve Doğu Avrupa'da işlenerek diğer ülkelere pazarlanmaktadır [31].

Çizelge 4.1'de magnezyum borat minerallerinin kimyasal formülleri, molekül ağırlıkları ve içerdikleri bor yüzdeleri verilmiştir. Buna göre magnezyum borat minerallerini susuz magnezyum boratlar ve hidrat yapılı magnezyum boratlar olarak sınıflandırmak mümkündür.

Çizelge 4. 1 Magnezyum borat mineralleri [26]

Mineral Adı	**Kimyasal formül**	**Molekül ağırlığı**	**% B içeriği**
Admontit	$MgB_6O_{10}.7(H_2O)$	375.27	17.28
Aksaite	$MgB_6O_7(OH)_6.2(H_20)$	339.24	19.12
Halurgit	$Mg_2[B_4O_5(OH)_4]_2.(H_2O)$	449.16	19.25

Çizelge 4. 1 Magnezyum borat mineralleri [26] (devam)

Mineral Adı	Kimyasal formül	Molekül ağırlığı	% B içeriği
Hungchaoit	$MgB_4O_5(OH)_4.7(H_2O)$	341.68	12.66
İnderit	$MgB_3O_3(OH)_5.5(H_2O)$	279.85	11.59
Kotoit	$Mg_3B_2O_6$	190.53	11.35
Kurnakovit	$MgB_3O_3(OH)_5.5(H_2O)$	279.85	11.59
Mcallisterit	$Mg_2B_{12}O_{14}(OH)_{12}.9(H_2O)$	768.55	16.88
Pinnoit	$MgB_2O_4.3(H_2O)$	163.97	13.19
Preobrazhenskit	$Mg_3B_{11}O_{15}(OH)_9$	584.88	20.33
Suanit	$Mg_2B_2O_5$	150.23	14.39
Szaybelyit	$MgBO_2(OH)$	84.12	12.85

4.1.1 Kurnakovit

Toplu kristaller olarak bulunur. Kristal sistemi monokliniktir. Beyaz renktedir ve camsı parlaklık gösterir. Magnezyum borat hidratı olup, kimyasal analizi %15.46 MgO, %37.58 B_2O_3, %47.09 H_2O verir. Suda erimez, sıcak asitlerde erir.



Şekil 4. 1 Kurnakovit mineralinin görünümü [26]

4.1.2 İnderit

Kristal sistemi trikliniktir. Yumru agregatlar halinde bulunur. Camsı parlaklık gösterir. Kristalleri renksiz ve saydamdır. Agregatları beyazdır. Magnezyum borat hidratı olup kimyasal bileşimi %14.34 MgO, %35.60 B_2O_3 ve %48.20 H_2O'dur. 600 ^oC'de ergir. Soğuk ve sıcak suda erimez. Seyreltik sıcak asitlerde erir.

4.1.3 Paternoyit

Ticari önemi olmayan bir bor mineralidir. Kimyasal formülü $MgB_8O_{13}.4H_2O$ şeklinde olan Sicilya'da Monte Sambuco tuz yataklarında Blödit ($Na_2Mg(SO_4)2.4H_2O$) tabakaları arasında ufak yumrular halinde bulunur. Yoğunluğu 2.11'dir. Beyaz renkte ve saydamdır. Magnezyum borat hidratı olup, kimyasal bileşimi %0.36 Na_2O, %1.08 Na_2O, %10.93 MgO, %66.02 B_2O_3, %1.06 SO_3, %2.35 Cl, %19.16 H_2O şeklindedir.

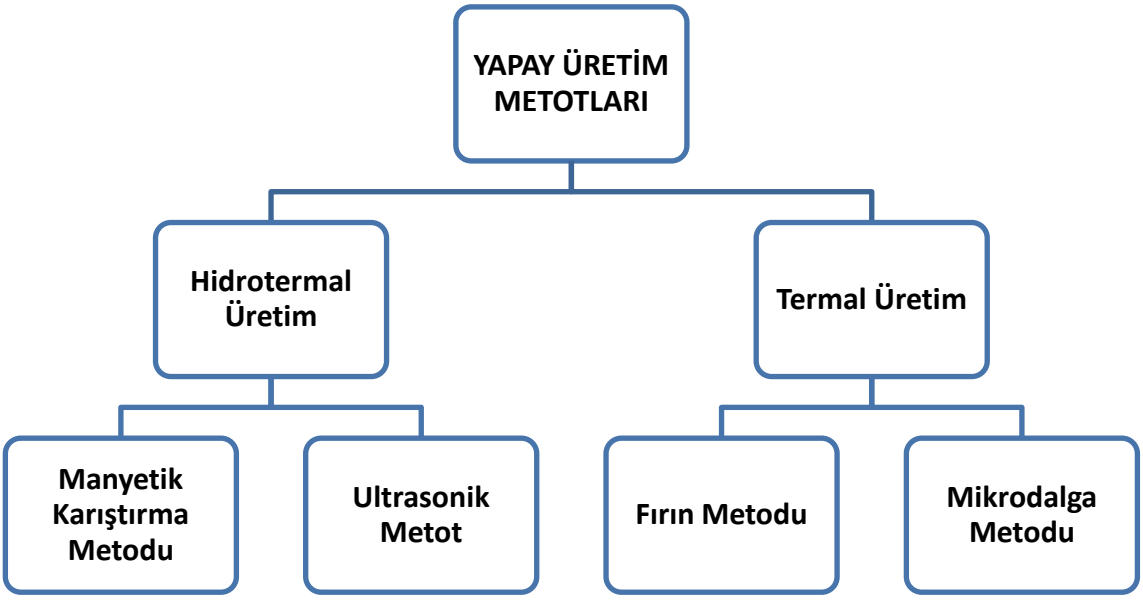
4.1.4 Admontit

Hidrat yapıda bir magnezyum borat minerali olan Admontit' in molekül formülü $MgB_6O_7(OH)_6.4H_2O$ şeklindedir. Monoklinik kafes yapısındaki mineral, Mohr skalasında 2-3 setlik değerine sahiptir. Renksiz görünümdeki yapının agregatları beyazdır. Su içerisinde yavaşça çözünmektedir.

4.2 Üretim Metotları

Magnezyum boratların üretimi doğal ve yapay olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Doğal kaynaklardan mineralin, örneğin Çin'de tuzlu göllerden kazanım yoluyla elde edilmesi gibi, zenginleştirme yoluyla magnezyum borat doğal üretimidir. Aynı zamanda magnezyum ve bor içeren çeşitli hammaddelerin uygun koşullarda reaksiyona girmesiyle yapay magnezyum borat sentezi mümkündür. Yapay magnezyum borat eldesinde magnezyum kaynağı olarak genellikle magnezyum oksit (MgO), magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) veya magnezyum nitrat kullanılabilirken; bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3), bor oksit (B_2O_3) veya toz haldeki bor kullanılabilmektedir.

Yapay üretimde belli başlı metotlar bulunmaktadır. Yapay üretim metotlarının kendi içindeki sınıflandırılması Şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4. 2 Yapay üretim metotlarının sınıflandırılması

4.2.1 Hidrotermal Üretim (Sıvı Hal Üretim)

Hammaddelerin sıvı ortamda çözülmesinin ardından sıcaklık itici gücüyle reaksiyonun gerçekleşmesinin sağlandığı yöntemdir. Maddelerin karıştırılması amacıyla kullanılan sıvı ortam genellikle distile sudur. Sıvı ortamda magnezyum borat üretiminde hareketliliğin sağlanması sıklıkla başvurulan yöntem manyetik karıştırıcı kullanımı olmakla beraber daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde ultrasonik yöntemle de üretimin mümkün olduğu görülmüştür.

4.2.1.1 Manyetik karıştırıcı

Magnezyum borat sentezinde sıvı hal üretim yöntemlerinde sıklıkla kullanılan manyetik karıştırıcı yardımıyla sentezin gerçekleştirilmesidir. Yöntemin çalışma prensibi; belirlenen yüzdedeki bileşimin hazırlanmasının ardından sıvı ortamda çözülürken reaksiyon süresince ortamda manyetik karıştırıcı yardımıyla ortamdaki hareketlilik sonucu hammaddeler arasında etkileşimin devamlılığının sağlanmasıdır.

4.2.1.2 Ultrasonik metot

Ultrasonik yardımla magnezyum borat sentezinde, hammadde karışımını içeren sulu çözelti kabı bir sıvı içerisine konur ve sıvının bulunduğu kaba ultrasonik ses dalgaları gönderilir. Ses dalgaları milyonlarca mikroskobik hava kabarcıkları üretir. Üretilen hava kabarcıkları büyük basınç değişimlerine önce genişleyerek, sonra da içe doğru büzülüp patlayarak reaksiyon verirler. Bu içe patlama sırasında büyük bir enerji açığa çıkar. Patlamanın olduğu noktada sıcaklık 5000^{o}C'ye, basınç ise yüzlerce atmosfer basınca kadar çıkar ve şok dalgaları oluşturur [32]. Bu şok etkisiyle kapta oluşan hareketlilikle hammaddelerin etkileşiminin devamı sağlanır.

4.2.2 Termal Üretim (Katı Hal Üretim)

Termal üretim metodunda hammaddelerin kuru halde homojen karışımının elde edilmesinin ardından ısı etkisiyle reaksiyona girmesi sağlanır. Katı hal magnezyum borat üretiminde sıklıkla başvurulan yöntem istenen sıcaklık koşullarını sağlayabilecek fırın kullanımı olmakla beraber daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde mikrodalga fırın kullanımıyla da üretimin mümkün olduğu görülmüştür.

4.2.2.1 Fırın Metodu

Katı halde üretimde sıklıkla başvurulan fırında yakma yöntemidir. Fırın metoduyla magnezyum borat üretimi; istenen bileşimdeki karışımın çalışılan sıcaklığa uygun tipteki kroze içerisine alınıp belirlenen sıcaklıkta ve reaksiyon süresinde fırında yakılması prensibine dayalıdır.

4.2.2.2 Mikrodalga Metodu

Mikrodalgalar, magnetron tarafından üretilen elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları 1 mm ile 1 m arasında, frekansları ise 0.3-300 GHz aralığındadır. Mikrodalga spektrumunun büyük bir kısmı iletişim amaçlı kullanılmakta, 0.9–2.45 GHz frekans aralığındaki dar bir bant ise ısıtma amacıyla kullanılmaktadır.

Bir ısıtma ve reaksiyon yöntemi olarak mikrodalgalar basit, hızlı ve çevreye dost oluşu nedeniyle kimyasal işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kısa reaksiyon süresi,

küçük tanecik boyutu, dar tanecik boyut dağılımı ve yüksek saflık gibi avantajlarından dolayı nano-boyutlu materyal sentezinde de yaygın şekilde kullanılmaktadır.

4.3 Magnezyum Borat Üretimiyle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Magnezyum borat üretimiyle ilgili yapılan daha önce gerçekleştirilmiş çalışmalar sonucu çalışmaların son yıllarda yoğunlaştığı görülmektedir. Üretilen magnezyum boratlar hidrat ve susuz yapıdaki magnezyum boratlardır.

4.3.1 Nano boyutta magnezyum borat üretimi

Elssfah vd., termal bir metot uygulayarak ürettikleri magnezyum borat için başlatıcı madde olarak $Mg(OH)_2$ ve H_3BO_3 kullanmışlardır. $Mg(OH)_2$ ve H_3BO_3 tozları agat havanda karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Homojen hale karışım alüminyum kroze içine alınarak 900^oC sıcaklıkta ve 3 saatlik reaksiyon süresinde hava atmosferinde kalsine edilmiştir.

Ürünün XRD analizi sonucu bütün piklerinin monoklinik yapıdaki $Mg_2B_2O_5$ mineralini desteklediği görülmüştür. Buna göre kafes parametrelerinin a=1.233, b=0.3132 ve c=0.9170 nm şeklindedir. SEM aracılığıyla elde edilen yüzey fotoğraflarında üretilen magnezyum borat tek boyutlu nano yapılar şeklinde kristallendiğine ulaşılmıştır. EDX mikro analizle nano yapılarım Mg, B ve O içerdiğine kanıtlanmıştır. Kantitatif EDX analiz sonucu Mg:B:O oranı 1:1:2.46 şeklindedir ki bu oran $Mg_2B_2O_5$'daki 1:1:2.5 oranına oldukça yakındır.

Üretim 800^oC'nin altında yapıldığında üründeki nano yapısında bozulma ve amorflaşma, 1000^oC üzerine çıkıldığındaysa tek boyutlu nano yapının boyunda kısalma ve eninde artma gözlenmiştir. Ayrıca yapılan deneysel çalışmalar 500.0 mg üzerinde artan H_3BO_3 miktarının nano yapı oluşumu olumsuz etkilediğini göstermiştir.

Üretilen nano düzeyde $Mg_2B_2O_5$ kristallerinin çap aralığı 70 – 120 nm ve boyu birkaç nanometredir [1].

4.3.2 Çözeltide yanma yöntemiyle magnezyum boratların sentezi ve karakterizasyonu

Erdoğan, katı hal ve çözeltide yanma metotlarıyla yaptığı magnezyum borat ve krom katkılı magnezyum borat üretiminde magnezyum kaynağı olarak $Mg(NO_3)_2$ ve bor kaynağı olarak H_3BO_3 kullanarak B/Mg oranı ve reaksiyon süresinin oluşan ürün üzerindeki etkilerini incelemiştir. Katı hal yönteminde B/Mg oranı 3:1 ve reaksiyon 3 saat olarak belirlenmiştir. Katı hal sentezi ve çözeltide yanma yöntemi ile elde edilen boratların yapısal özelliklerinin aynı olduğu ancak yüzey özelliklerinin uygulanan yönteme bağlı olarak değişiklik gösterdiği bulunmuştur.

Saf magnezyum ve Cr katkılanmış magnezyum piroboratların çözeltide yanma yöntemiyle sentezi için yakıt türü, yakıt miktarı, gibi etkin parametrelerin ürün özellikleri üzerine etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Karbohidrazidin (CH) en uygun yakıt olduğu belirlenmiştir. Saf magnezyum piroborat B/Mg oranı 1.25:1 olduğunda ve Cr katkılanmış magnezyum piroborat ise B/(Mg+Cr) 1:1 olduğunda elde edilmistir. Belirlenen optimum koşullarda elde edilen ürünler yukarıda belirtilen yöntemlerle karakterize edilerek uygulanan farklı sentetik yaklaşımların ürün özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Katı hal sentezi ve çözeltide yanma yöntemi ile elde edilen boratların yapısal özelliklerinin aynı olduğu ancak yüzey özelliklerinin uygulanan yönteme bağlı olarak değişiklik gösterdiği bulunmuştur [8].

4.3.3 $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ seramiklerinin üretimi ve mikrodalga dielektik özelliklerinin incelenmesi

Dosler vd.,katı halle yaptığı sentezde başlatıcı madde olarak MgO ve B_2O_3 kullanmıştır. Hammaddeler toz halde 12 saat sürede önce 500^oC sonra 100^oC'de kurutulmasının ardından kalsine edilmiştir. Kurutulmuş tozlar aseton içinde homojen karıştırılarak ön reaksiyona sokulması sağlanmıştır.

$Mg_3B_2O_6$ üretim prosesi parametreleri; ön sentezleme sıcaklıkları 600, 900, 1000, 1100, 1200^oC, ön sentezleme süresi 10 saat ve sinterleme sıcaklıkları 1200 – 1300^oC olarak belirlenmiştir. $Mg_2B_2O_5$ üretim prosesi için ön sentezleme sıcaklıkları 600, 900,

1000, 1100, 1200^{o}C, ön sentezleme süresi 10 saat ve sinterleme sıcaklıkları 1250 – 1280^{o}C olarak belirlenmiştir.

Ön sentezlemeler sırasında gözlenen B_2O_3 kaybı $Mg_3B_2O_6$ ve $Mg_2B_2O_5$ için sırasıyla ağırlıkça %11 ve %14 şeklindedir. Yapılan çalışmalar sonucu, magnezyum oksidin $Mg_3B_2O_6$ içindeki ve $Mg_3B_2O_6$'in $Mg_2B_2O_5$ içindeki varlığının B_2O_3 evaporasyonundan kaynaklandığı, seçilen en düşük sıcaklıkta (600^{o}C) magnezyum borat kristallenmesinin başladığı 1300^{o}C'de $Mg_3B_2O_6$ yapısının baskın fazken, 1000^{o}C sıcaklıkta $Mg_2B_2O_5$ yapısının baskın faz haline geldiğine ulaşılmıştır [16].

4.3.4 Szaibelyitin yeni bir sentetik metotla üretimi ve termokimyası

$2MgO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}MgCl_2{\cdot}14H_2O$ çift tuzunun hidrotermal koşullarda borik asit içerisinde çözünüp faz değişimi sayesinde $2MgO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ eldesi sağlanmıştır. Bunun için önce 1.86 g (3.28×10^{-3} mol) $2MgO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}MgCl_2{\cdot}14H_2O$, 1.85 g ($2.99 \times 10^{-2}$ mol) H_3BO_3 ve 20 ml su 40 ml'lik küçük bir otoklavda yarım saat süreyle 180^{o}C'de karıştırılmıştır. Ardından otoklav soğutulmuş ve 3 gün sonra kapağı açılmış, içindeki katı faz ayrılmış ve sırasıyla sıcak distile su, alkol ve eterle yıkanmıştır. Son olarak kalan katı faz 80^{o}C'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Buna açık formülü $2MgO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ şeklinde olan $Mg_2B_2O_5{\cdot}H_2O$ elde edilmiştir. Buna göre oluşum reaksiyonu (4.1)'de görülmektedir.

$$2MgO_{(s)} + 2H_3BO_{3\,(s)} \Rightarrow Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O_{(s)} + 2H_2O \qquad (4.1)$$

Sentezlenen ürünün FT-IR analizi sonucunda piklerin çalışılmış diğer sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Buna göre 3561 ve 3427 cm^{-1} noktalarındaki pikler OH bandından kaynaklanan gerilmeden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde 1461, 1400 ve 1015, 981, 926 cm^{-1} noktalarındaki piklere sırasıyla simetrik ve asimetrik $B_{(3)}$-O gerilmesinin neden olduğu düşünülmektedir. 1227 cm^{-1}'deki band değeri B-O-H karışımının düzlem içi bükülmesini göstermektedir. 709 ve 627 cm^{-1} band değerlerindeki kuvvetli piklerin düzlem dışı $B_{(3)}$-O bükülmesi olarak ve 560 cm^{-1} band değerindeki pikin düzlem içi $B_{(3)}$-O bükülmesi olarak yorumlanması mümkündür. Ardından magnezyum boratlar arasında

zor çözünen bir tür olan $2MgO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ sentezinin ardından oluşum entalpileri hesabına yer verilmiştir [3].

4.3.5 Özel camlar için magnezyum borat hazırlanması ve karakterizasyonu

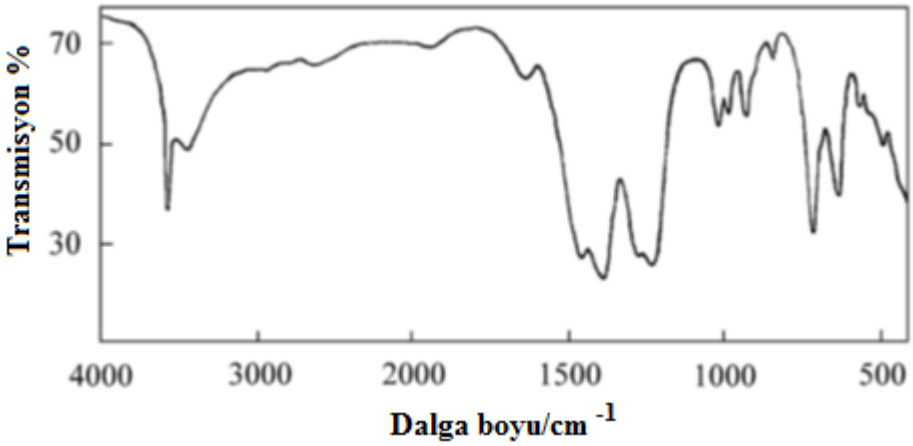
Dou vd. [4] yaptıkları çalışmada, %83'lük magnezyum oksidi 750^{o}C de 2 saat kalsine ederek elde ettikleri aktif magnezyum oksidi ve %99.8'lik borik asidi su ortamında yüksek basınçlı reaktörde karıştırmışlardır. Reaktördeki karışım önce 6 saat sürede 20^{o}C'den 150^{o}C'ye ısıtılıp ardından 6-11 saat aralığında bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Oluşan son karışım oda sıcaklığına soğutulmasının ardından 80^{o}C'de reaksiyona girmeyen MgO kristallerinin filtrasyonla ayrımını gerçekleştirilmiştir. Oluşan filtre kekinin önce 50-60^{o}C aralığındaki sıcak sonra soğuk distile suyla yıkanmıştır.

Hidrotermal üretim koşulları kullanarak gerçekleşen çalışmalarda; reaksiyon süresi, B_2O_3/MgO oranı, reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin magnezyum borat oluşumu üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. İlk magnezyum hekza borat minerali oluşumunun 1 – 2 saat reaksiyon süresinde gerçekleştiği ve düşük reaksiyon sıcaklığının oluşuma olumsuz etkisi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca ilk 10 saatlik reaksiyon süresinde oluşan magnezyum borat içerisindeki B_2O_3/MgO oranının 1.08'den maksimum 1.82'ye ulaştığı 10 saat reaksiyon süresinden sonra bu oranın azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Bunun nedeni magnezyum borat oluşumları içindeki faz geçişleri olarak açıklanmıştır [4].

4.3.6 $Mg_2[B_2O_4(OH)_2].H_2O$ mineralinin sentezi, karakterizasyonu ve termokimyasının incelenmesi

Zhihong vd. tarafından yapılan çalışmada, önceki çalışmalara göre elde ettikleri 1.86 g $2MgO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}MgCl_2{\cdot}14H_2O$ çift tuzunu ve 40 ml suyu küçük bir otoklav içerisinde 120^{o}C'de sulu ortamda 3 gün reaksiyon süresinde gerçekleştirilen çift tuzun faz değişimine dayanan bir sentez işlemi uygulamıştır. Ardından oda sıcaklığına soğutulup oluşan karışım sıcak distile suyla yıkanıp katı kısmın ayrılması sağlanır. Elde edilen katı ürünün 80^{o}C'de kurutulmasıyla elde edilen $Mg_2[B_2O_4(OH)_2]{\cdot}H_2O$ mineralinin XRD, IR, TG ve DSC metotlarıyla karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen ürünün kimyasal bileşiminin belirlenmesinde Mg^{+2} içeriği için EDTA çözeltisi, B_2O_3 içeriği için NaOH kullanılmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen kimyasal bileşim; %43.31 MgO, %37.29 B_2O_3 ve %19.40 H_2O şeklindedir. Reaktiflerin mol oranın MgO : B_2O_3 : H_2O; 2.01 : 1.00 : 2.01 şeklinde olduğuna ulaşılmıştır.



Şekil 4. 3 Sentezlenen numunenin FT-IR spektrumu [5]

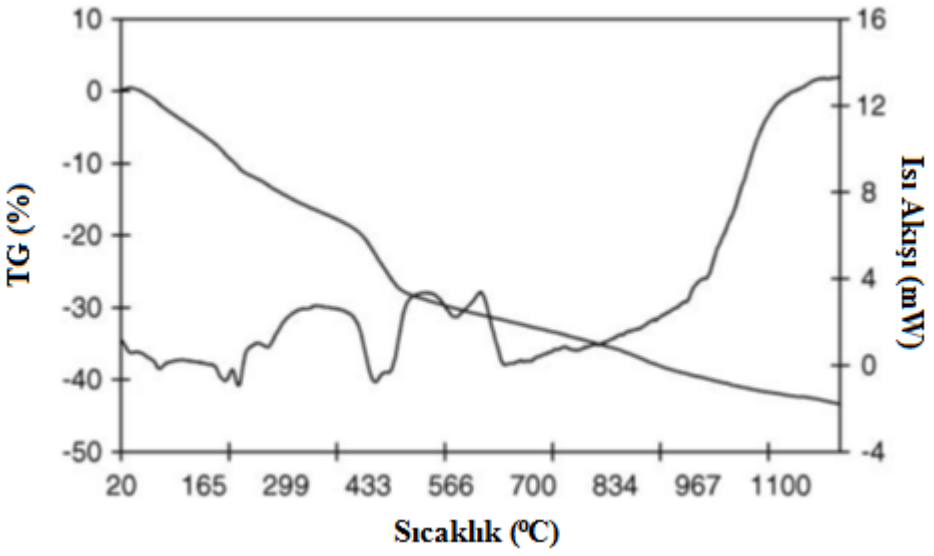
Karakterizasyon çalışmalarından FT-IR spektrumlarından elde edilen piklerin önceki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür. Buna göre; 3561 ve 3438 cm^{-1} dalga boyundaki piklerin O-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1645 cm^{-1} band değerindeki pik ise sentezlenen ürün içerisindeki kristal suyunu işaret etmektedir. Ardından gelen 1461, 1387 cm^{-1} ve 980, 922 cm^{-1} değerlerindeki pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik $B_{(3)}$-O gerilmelerini anlatmaktadır. 1226 cm^{-1} noktasındaki pike ise, B-O-H karışımının iç bükülmesi neden olmaktadır. 711 cm^{-1} band değerindeki şiddetli pik düzlem dışı $B_{(3)}$-O bükülmesini ifade etmektedir. 628 cm^{-1} band değerindeki çok şiddetli pik ise karakteristik bir pik olarak yorumlanması mümkün olan simetrik $[B_2O_4(OH)_2]^{-4}$ titreşimini göstermektedir. 560 cm^{-1} band değerindeki zayıf pik düzlem içi $B_{(3)}$-O bükülmesini açıklamaktadır. 484 cm^{-1} band değerindeki pik, $B_{(4)}$-O karışımından kaynaklanmaktadır.

$MgO_{(s)}$, $H_3BO_{3(s)}$ ve $H_2O_{(l)}$ oluşum entalpilerinin hesaplanmasının ardından oluşan ürünün entalpisi –(3185,78±1,91) kJ/mol olarak hesaplanmıştır [5].

4.3.7 $Mg_2B_2O_5$ mineralinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu

Qasrawi vd.'nin yaptıkları sentez çalışmalarında, Aldrich Chemical Company Ltd. tarafından temin edilen %99.9'luk magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) ve Eti Maden Genel Müdürlüğü'nden temin edilen borik asit (H_3BO_3) kullanılmıştır. H_3BO_3 tane boyutu 350µm olarak belirlenmiştir.

$Mg_2B_2O_5$ üretimi için kısmi çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Borik asit ve magnezyum hidroksit sulu çözeltileri distile su kullanılarak 2 MgO. B_2O_3 molar oranını sağlayacak şekilde hazırlanmıştır. Borik asitin sudaki çözünürlüğü artan sıcaklıkla birlikte arttığından, borik asit çözeltisi 95°C'de hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasının ardından magnezyum hidroksit çözeltisi borik asit çözeltisi içine dökülmüştür ve oluşan karışım 1 saat süre boyunca karıştırılmıştır. Sonrasında karışma işlemi devam ederken karışım oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğuma esnasında bor, borik asit halinde çöker ve magnezyum hidroksit tozunun üzerini örter. Borik asitin sudaki çözünürlüğünden dolayı son haldeki çözelti 120°C de buharlaştırılır. Kurutulan tozlar kapalı alümina krozelerde 500°C'de 5 saat sürede kalsine edilmiştir. Kalsine edilmiş toz karışımların agat motor içinde öğütülmesinin ardından 10 MPa basınç altında 15 mm çaptaki peletler haline getirildikten sonra 3°C/dk ısıtma hızıyla 1250°C sıcaklıkta 3 saat reaksiyon süresinde yakılmıştır.



Şekil 4. 4 Sentezlenen numunenin termogravimetrik analizi [6]

Kalsine olmamış tozların TG analizleri sonucunda 20 – 1100^{o}C sıcaklıkları aralığında %42'lik kütle kaybı gözlenmiş olup 200, 420 ve 580^{o}C sıcaklıklarında endotermik pikler görülmüştür. Bunlardan ilk iki pikin magnezyum hidroksit ve borik asitin dehidrasyonlarından, üçüncü pikinse buharlaşma işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapılan elektriksel veri analizi sonucunda ırasıyla yüksek ve düşük sıcaklıklardaki özdirenç aktivasyon enerjisi 0.71 ve 0.13 eV olarak yansıtılmıştır. Optik veri analizi dolaylı izin geçişleri bant boşluğu hesaplanmasında 4.72 eV değeriyle sonuçlanmıştır. Absorbsiyon spektrumları sırasıyla 3.43 ve 4.49 eV değerlerinde iki safsızlık band değerine işaret etmiştir. Safsızlığa neden olan atomların ürünün sentez işlemi sırasında ortaya çıktığı düşünülmektedir [6].

4.3.8 $MgO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$ ürününün sentezi ve termokimyasının incelenmesi

Zhihong ve Mancheng tarafından yapılmış bu çalışmada $MgO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$ sentezi $2MgO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}MgCl_2{\cdot}14H_2O$ çift tuzunun faz dönüşümü prensibine bağlı olarak elde edilmiştir. 3.72 g $2MgO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}MgCl_2{\cdot}14H_2O$, 5.96 g H_3BO_3 ve 40 ml suyu riflaks yoğuşturuculu bir kap içerisinde kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. Üç gün sonra, başta berrak durumdaki çözeltiden magnezyum boratın kristallendiği görülmüştür. Çökelen magnezyum borat kristallerinin önce sıcak distile suyla yıkanarak ardından alkol ve eterden geçirilerek ayrımı sağlanmıştır. Sonunda ayrılan katı 353^{o}K'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

Elde edilen ürünün kimyasal bileşiminin belirlenmesinde Mg^{+2} içeriği için EDTA çözeltisi, B_2O_3 içeriği için NaOH kullanılmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen kimyasal bileşim; %13.06 MgO, %66.44 B_2O_3 ve %20.50 H_2O şeklindedir. Reaktiflerin mol oranın $MgO : B_2O_3 : H_2O$; 1.00 : 2.95 : 3.51 şeklinde olduğuna ulaşılmıştır. Sentezlenen ürünün oluşum reaksiyonu (4.2)'de görülmektedir.

$$MgO_{(s)} + 6H_3BO_{3\,(s)} \Rightarrow MgB_6O_{10} \cdot 3.5H_2O_{(s)} + 5.5H_2O \qquad (4.2)$$

Sentezlenen ürünün FT-IR ve Raman analizleri sonuçları; önceki çalışmalarla uyumlu aralıkta çıkmıştır. Buna göre; 3433 cm^{-1} noktasındaki pik O-H gerilmesinden, 1635 cm^{-1}

band değerindeki pik ise sentezlenen ürün içerisindeki kristal suyundan kaynaklanmaktadır. Ardından gelen 1443, 1335 cm^{-1} ve 946, 904 cm^{-1} değerlerindeki pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik $B_{(3)}$-O gerilmelerini anlatmaktadır. 1200 cm^{-1} noktasındaki pike ise, B-O-H karışımının iç bükülmesi neden olmaktadır. Raman spektrumundaki 1111, 1043 cm^{-1} ile 802, 875 cm^{-1} noktalarındaki pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik $B_{(4)}$-O gerilmelerini göstermektedir. FT-IR spektrumundaki 742 cm^{-1} ve Raman spektrumundaki 744 cm^{-1} band değerindeki zayıf pik düzlem dışı $B_{(3)}$-O bükülmesini ifade etmektedir. Raman spektrumundaki 636 cm^{-1} band değerindeki şiddetli pikse karakteristik hekzaborat anyonunu işaret etmektedir.

Ardından yapılan entalpi hesaplamaları sonucu sentezlenen mineralin oluşum entalpisi −(5595.02±4.85) $kJ.mol^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [7].

4.3.9 $Mg_2B_2O_5$ ve $Mg_3(BO_3)_2$ bileşiklerinin katı-hal ve mikrodalga yöntemle sentezleri ve karakterizasyon çalışmaları

Yapılan deneysel çalışmada, mikrodalga enerji ve termal sıcaklıktan yararlanarak, endüstriyel kullanım alanları bulunan magnezyum borat bileşiklerinin katı-hal reaksiyonları ile sentezlenmesine çalışılmıştır.

Termal yöntem sentezlerinde; MgO ve H_3BO_3 bileşikleri 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 mol oranlarına göre tartılarak agat havanda öğütülüp homojenize edilmiştir. Öğütülen karışımdan 3 g tam tartım alınarak seramik krozeye konulmuştur. Karışımlar deneyin gerçekleştirileceği sıcaklık koşuluna göre 600, 700 ve 800^oC'de 3 saat süreyle ısıtılmıştır. Bu sıcaklık serilerine ilave olarak 1:3 mol oranında 900^oC'de bir deney yapılmıştır. Termal proses sonrası elde edilen ürünler agat havanda öğütülerek homojen hale getirilmiş ve Infrared (IR) spektrumları ile X-ışını toz kırınım (XRD) desenlerinin alınması için desikatörde saklanmıştır.

Mikrodalga enerjisi kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde; başlangıç kimyasalları $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, hem H_3BO_3 hem de B_2O_3 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 mol oranlarına göre tartılarak, havanda öğütülmüş ve homojen hale getirilmiştir. Öğütülen karışımdan 3 g tam tartım alınmış ve seramik krozeye konulmuştur. Karışım 10 dakika süreyle 700 W

gücündeki mikrodalga ışına maruz bırakılmıştır. Elde edilen ürünler XRD desenlerinin ve IR spektrumlarının alınması için desikatörde saklanmıştır.

BO_3 ve BO_4 fonksiyonel gruplarının varlığı FT-IR spektroskopisi ile desteklenmiştir. Mikrodalga yardımlı sentezlerde, $Mg(NO_3)_2$ bileşiği değişik stokiyometrik oranlarda H_3BO_3 ve B_2O_3 bileşikleri ile reaksiyona sokulmuştur. Deneyler, 2.45 GHz frekanslı ve 750 W'lık mikrodalga enerji altında 10 dakikalık sürede gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri sonucunda amorf yapıda oldukları görülmüştür.

Kül fırınında yapılan termal ortamda oluşan katı-hal reaksiyonlarında, başlangıç kimyasalları olarak MgO ve H_3BO_3 kullanılmıştır. 600^oC' de gerçekleştirilen deneylerde (ICDD Kart No= 15-0537 ve 16-0168) $Mg_2B_2O_5$ bileşimi oluşmaya başlamış, deneyler, 700, 800 ve 900^oC' de tekrarlanmıştır. 900^oC' de saf olarak $Mg_2B_2O_5$ bileşiği elde edilmiştir. Sonuç olarak artan sıcaklıkla reaksiyona gire magnezyum oksit miktarının arttığına ulaşılmıştır.

H_3BO_3 mol oranı 2'den 6'ya arttırıldığında ise $Mg_2B_2O_5$ bileşiğinin yanında ikinci faz olarak da $Mg_3(BO_3)_2$ (ICDD Kart No= 15-0648) bileşiğinin oluştuğu X-ışınları kırınımıyla ispatlanmıştır. Buna göre; 1:1 mol oranında MgO ve H_3BO_3 kullanılarak yapılmış termal sentezde (4.3) ve artan H_3BO_3 değerlerindeyse (4.4)'ün gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır [20].

$$2MgO + 2H_3BO_3 \Rightarrow Mg_2B_2O_5 + 3H_2O \quad (4.3)$$

$$5MgO + 4H_3BO_3 \Rightarrow Mg_2B_2O_5 + Mg_3(BO_3)_2 + 3H_2O \quad (4.4)$$

4.3.10 Magnezyum ve bakır boratların sentezi ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesi

Yılmaz, magnezyum ve bakır borat bileşiklerinin sentezini incelediği çalışmasının magnezyum borat sentezi deneylerinde hammadde olarak bor kaynağı için Etibor'dan temin edilmiş saf borik asit (H_3BO_3) ve magnezyum kaynağı olarak da CarloErba'dan temin edilmiş %40 $MgCO_3$ ve %45 MgO içeren bazik magnezyum karbonatı ($(MgCO_3)_4.Mg(OH)2.5H_2O$)) kullanmıştır.

Magnezyum borat sentezi için 1.7321 g (0.008 mol) bazik magnezyum karbonat $(MgCO_3)_4.Mg(OH)2.5H_2O$ porselen kapsüle alınmış ve kül fırında 800^oC'de kalsine edilerek magnezyum oksit (MgO) elde edilmiştir. Üç boyunlu bir balonda 1.5003 g (0.059 mol) magnezyum oksit (MgO), 18.0009 g (0.291 mol) borik asit (H_3BO_3) karışımı üzerine 55 mL (3.053 mol) saf su ilave edildi. Balon manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde geri soğutucu altında ısıtılmaya başlanmıştır. On dakika sonra koloidal görünümlü renksiz karışım homojen bir çözeltiye dönüştüğü görülmüştür. Çözelti yaklaşık 15 dakika sonra kaynama sıcaklığına ulaşmış ve sekiz saat süreyle kaynama sıcaklığında riflaks edildi. Reaksiyon karışımı sıcak halde bir behere alındıktan sonra oda sıcaklığında üç gün süreyle kristallenmeye bırakılmıştır. Beher içerisindeki çözelti iki üç gün süreyle gözlendiğinde yarı saydam granül halindeki ürün kristallerinin maksimum oluşumu için ideal kristallendirme süresi 60 saat olarak belirlenip daha uzun kristallendirme süresinde beyaz borik asit kristallerinin de ayrı bir kristal türünde çöktüğü görülmüştür. Beyaz, yarı saydam admontit ($Mg_2B_{12}O_{20}.15H_2O$) kristallerinin oluşumu gözlenmiştir. Kristaller süzgeç kâğıdından süzüldükten sonra oda sıcaklığında açık havada üç gün kurumaya terk edilmesinin sonrasında kuru madde 3.3758 g olarak tespit edilmiştir.

Magnezyum borat agat havanda öğütülerek toz haline getirildi ve KBr ile iyice karıştırılıp homojen bir karışım haline getirildikten sonra hidrolik preste 10 ton basınçta 5 dakika bekletilerek pelet haline getirilmiş ve peletlerin IR analiziyle oluşa ürünün yapısı incelenmiştir [14].

4.3.11 Doymuş sulu magnezyum borat çözeltilerinin FT-IR spektroskopisi

Yongzhang vd. Beijing Chemical'den temin edilen bazik magnezyum karbonatın ($(MgCO_3)_4.Mg(OH)2.5H_2O$)) 873K sıcaklıkta 3 saat sürede termal bozunmasıyla ettikleri magnezyum oksidi (MgO), aynı yerden temin edilen borik asiti (H_3BO_3) başlatıcı materyal olarak kullanmışlardır. Analitik saflık için HCl geleneksel yöntemlerle azeotropik hidroklorik asit elde etmek için distile edilmiş ve konsantrasyonu %20.2 olarak hesaplanmıştır.

$MgO:H_3BO_3:H_2O$ kütle oranı 1:12:37 olacak şekilde alınan reaktifler ve karışım ortamını oluşturacak su riflaks yoğuşturuculu bir kap içerisine alınıp kaynama noktasında sekiz

saat karıştırılmıştır. Ardından oda sıcaklığına soğutulan çözelti filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve bu şekilde doygun magnezyum borat sulu çözeltileri elde edilmiştir. Bor oksit içeriklerinin belirlemesi için azeotropik hidroklorik asit ilavesiyle pH ayarı yapılmıştır.

Magnezyum borat sulu çözeltilerinin FT-IR analizleri suyun infrared ışığı absorplamasından dolayı zordur. Bunun önüne geçmek için *blank* çözeltisi olarak saf su kullanılmış ve 380 – 1880 cm^{-1} dalga boyu aralığında çalışılmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalar sonucu borat anyonlarının yapılarına ait bilgilerine ulaşılmıştır. $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$ polianyonu bir düzlemsel üçgen BO_3 ve iki BO_4 tetrahedron içeren altı üyeli üç halkadan oluşmaktadır. $[B_5O_6(OH)_4]^-$ iki düzlemsel üçgen BO_3 ve bir BO_4 tetrahedron içeren altı üyeli iki halka içermektedir. Tetraborat anyonu($[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$) ise iki düzlemsel üçgen BO_3 ve iki BO_4 tetrahedrondan meydana gelmektedir.

Hazırlanan sulu doymuş haldeki magnezyum borat çözeltileri birkaç gün stabil hale gelene kadar bekletilmiş ve $MgB_6O_{10}{\cdot}7H_2O$ çökmesi sağlanmıştır. Yapılan FT-IR ve Raman analizleri sonucunda polianyonların muhtemel karakteristik bandlarına karar verilmiştir. Heksaborat ve triborat ile pentaborat, tetraborat anyonlarının titreşim değerlerinin sırasıyla 630, 525 ve 569 cm^{-1} değerleri civarında olduğu görülmüştür. Raman spektrumundaki 754 cm^{-1} band değerindeki pik karakteristik $[B(OH)_4]^-$ anyonundan kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde 873 cm^{-1} noktasındaki Raman pikiyse $[B(OH)_3]^-$ anyonunu işaret etmektedir. FT-IR spektrumlarında 1600 cm^{-1} band değerindeki pikin yapıdaki sudan kaynaklandığı ve 1100 – 1200 cm^{-1} band aralığınınsa B-O-H karışımının neden olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen veriler sonucunda heksaborat, pentaborat ve tetraborat anyonlarının sulu doymuş magnezyum borat çözeltileri içerisindeki ana oluşum reaksiyonları aşağıdaki belirlenmiştir [36]:

$$B(OH)_3 + 2H_2O \Rightarrow B(OH)_4^- + H_3O^+ \quad (4.5)$$

$$B(OH)_3 + 2B(OH)_4^- \Rightarrow 2B_3O_3(OH)_4^- + 6H_2O \Rightarrow B_6O_7(OH)_6^{2-} + 7H_2O \quad (4.6)$$

$B_6O_7(OH)_6^{2-} + 2H_2O \Rightarrow B_5O_6(OH)_4^- + B(OH)_4^- + H_2O \Rightarrow B_4O_5(OH)_4^{2-} + 2B(OH)_3$ (4.7)

4.3.12 Magnezyum borat ($Mg_2B_2O_5$) nano tellerinin kimyasal buharla bozunması metoduyla sentezlenmesi

Li vd. yaptıkları çalışma da bortriiyodür ve borik asit (BI_3/H_3BO_3) kimyasal buhar karışımı kullanılarak kimyasal buharla bozunması metoduyla substrat yüzeyinde tek-kristal yapılı magnezyum borat ($Mg_2B_2O_5$) nano telleri sentezini gerçekleştirmişlerdir.

Kimyasal buhar karışımını taşıyıcı ortam olarak argon gazı ve katalizör madde olarak Pt/Pd nano partikülleri tercih edilmiştir. Magnezyum oksit (MgO) substratı yüzeyinde $Mg_2B_2O_5$ nano düzeyde tek boyutlu tanecik gelişimini gerçekleştirmişlerdir. Kimyasal buharı taşıyıcı gaz aracılığıyla substrat üzerine gönderip subrtrat yüzeyinde bozunması prensibine dayanan metotla (CVD) sentezlenen nano tellerin boyutunun ve yerinin belirlenmesi mümkündür.

Coating & Crystal Technology Inc.'ten temin edilen MgO, Cressington 208 HR Sputter Coater kullanılarak Pt/Pd karışımıyla (%80 Pt, %20 Pd) kaplanmıştır. Kaplanmış magnezyum oksit substratı ve kaplanmamış kontrol örneği kuartz yatak içerisine alınıp boru tipi fırının merkezine yerleştirilmiştir. Boru tipi fırın argon akışıyla 750–1100^oC sıcaklık aralığına ısıtılmıştır. Boru tipi fırın istenilen sıcaklığa ulaştığında BI_3/H_3BO_3 buhar karışımı argonla karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi 0–3 saat arasında değişen değerler almıştır. Reaksiyon sonrası argon gazı geçirimine devam edilip fırının oda sıcaklığına soğutulması sağlanmıştır.

Yapılan SEM çalışmaları sonucu, Pt/Pd katalizör kaplı MgO substratının 850–1050^oC sıcaklık aralığında düzgün ve eş dağılımlı çapta ürün sentezlendiği görülmüştür. Sadece çok pürüzlü çıplak MgO yüzeylerde aynı sıcaklık aralığında oluşum görülmektedir. Nanotellerin ortalama boyutu, değişen oluşum süresi, oluşum sıcaklığı ve BI_3/H_3BO_3 buhar karışımı konsantrasyonuyla ayarlanabilmektedir. Sentezlenen nano teller 30–150 nm çap aralığında ve 1–10 µm uzunluğunda değer almıştır. Oluşum sıcaklığı ve BI_3/H_3BO_3 buhar karışımı konsantrasyonu sabit kalırken oluşum süresinin artması oluşan nano tellerin boyunun uzamasına neden olmuştur. Yalnız BI_3/H_3BO_3 buhar

karışımı konsantrasyonunu artırıp diğer değişkenlerin sabit tutulması daha geniş çapta ancak boyca daha kısa nano tellerin sentezlendiği görülmüştür.

Borik asidin 500^{o}C sıcaklıkta bor oksit (B_2O_3) ve suya dönüştüğü bilinmektedir (4.8). açığa çıkan suyu bu sıcaklıkta BI_3 absorplamaktadır (4.9). Ayrıca BI_3 daha yüksek sıcaklıklarda (800 – 1000^{o}C) B ve I_2 olarak parçalanmaktadır (4.10). Bu durumda fırın içerisindeki kimyasal buhar bileşimi; B_2O_3, B, BI_3, I_2 ve HI olarak tanımlanmıştır. Buna göre MgO yüzeyinde (4.11) ve (4.12) gözlenmiştir [13].

$$2H_3BO_3 \Rightarrow 3H_2O + B_2O_3 \quad (4.8)$$

$$BI_3 + 3H_2O \Rightarrow H_3BO_3 + 3HI.\ BI_3 \quad (4.9)$$

$$2\ BI_3 \Rightarrow 2B + 3I_2 \quad (4.10)$$

$$B_2O_3 + MgO \Rightarrow Mg_2B_2O_5 \quad (4.11)$$

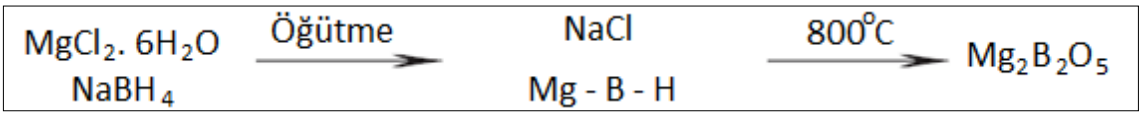
$$2B + 3MgO \Rightarrow 3Mg + 2B_2O_3 \quad (4.12)$$

4.3.13 $Mg_2B_2O_5$ nano tellerinin mekano-kimyasal ve sinterleme prosesleriyle yeni bir metotta sentezlenmesi

Yapılan bu çalışmada, üretim iki aşamada gerçekleşmektedir. Bunlardan ilki olan mekano-kimyasal aşama sürecinde, başlatıcı kimyasallar olarak $MgCl_2{\cdot}6H_2O$ ve $NaBH_4$ tozları kullanılmıştır. 0.1 mol $MgCl_2{\cdot}6H_2O$ ve 0.2 mol $NaBH_4$, 250 ml'lik zirkonyum dioksit kap ve içerisindeki 5 – 20 mm çaplı zirkonyum dioksit toplarla oda sıcaklığında öğütülmüştür. Öğütücü toplarının öğütülecek tozların ağırlıkları oranı 10, öğütme hızı 300 rpm olarak kararlaştırılmıştır. 4, 10, 40, 80 ve 120 saatlik sürelerde mil yardımıyla öğütülen numunelerin karakterizasyonu yapılmıştır. Mil ile öğütme sırasında her 30 dk'da bir durdurulmuş ve her 1 saatte oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Sentez prosesinin sinterleme basamağında, 120 saat süreyle mil ile öğütülen tozlar yatay boru tipi fırın içindeki kuartz yatağa yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı 2^{o}C/dk hızla 800^{o}C'ye ulaşmış ardından bu sıcaklıkta 2 saat tutulup oda sıcaklığına soğutulmuş ve sinterleme sonrası gri toz halde bir ürün görülmüştür. Son olarak, oluşan ürün sodyum

klorür gibi yan ürünlerden arındırılması amacıyla deiyonize suyla yıkanmıştır (Şekil4.5). Karakterizasyon amaçlı, XRD, SEM, EDAX, TEM ve SAED analizlerine yer verilmiştir.

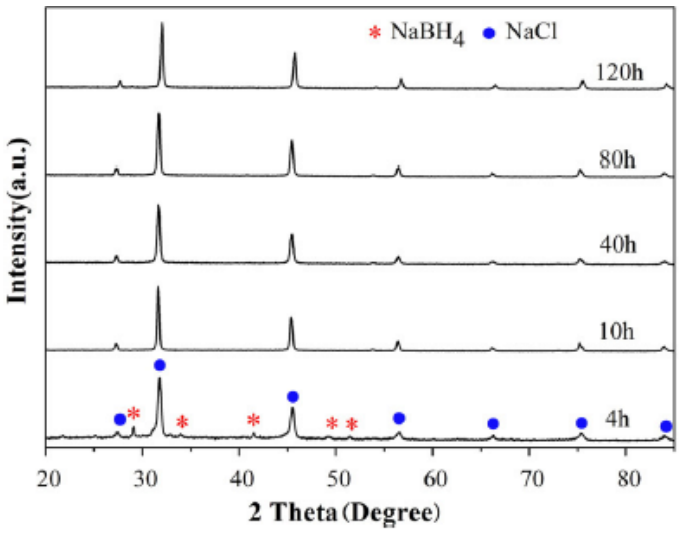


Şekil 4. 5 $Mg_2B_2O_5$ nano tellerinin mekano-kimyasal ve sinterleme prosesleriyle yeni bir metotta sentezlenmesi [10]

4 saat öğütme işlemine tutulan örnekte ana fazın NaCl olduğu ve bunun yanında $NaBH_4$ tozları görülmüştür, bu da mekanik işlemle birlikte etkileşimin başladığını göstermiştir. Mille öğütme süresi 120 saate kadar ilerledikçe, $NaBH_4$ difraksiyon piklerinin ortadan kaybolduğu, bu sırada NaCl kristal piklerinin oluşmuştur ve ortamda Mg-B-H oluşumunu gözlenmiştir.

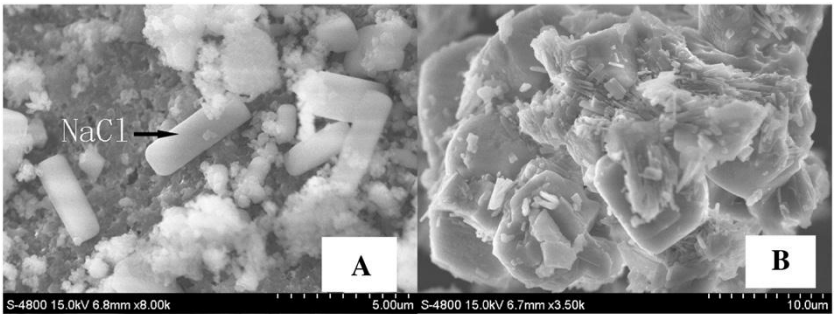
$M(BH_4)_n$ katı çözeltisi oluştuktan sonra kristal form için M metali yetersiz olduğunda, hidrit ve ya daha düzensiz bir hidrit yapı oluşmaktadır. Yapılan bu çalışmalara göre, mille öğütme işlemi sonucu düzensiz Mg-B-H oluşumu gözlenmiştir.

120 saat mille öğütülüp 800°C'de 2 saat bekleyen numunenin XRD spektrumu sonucu ortamda NaCl gözlenmiştir (Şekil 4.6). Oluşan tuzun uzaklaştırılması numunenin defalarca deiyonize suyla yıkanmasıyla sağlanmıştır. Son ürün olarak standart monoklinik fazdaki $Mg_2B_2O_5$ elde edilmiştir. Ayrıca sinterleme sonrası $Mg_2B_2O_5$ ve MgB_4O_7 fazları karışım haldedir.



Şekil 4. 6 Mil ile öğütme işlem süresine göre XRD spektrumları [10]

Benzer şekilde sinterleme işlemi öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında sinterleme öncesi pürüzsüz yüzeydeki kristallerin çapının 1,5 µm ve uzunluk 3 – 4 µm iken sinterleme sonrası kristal çapı 200 nm ve uzunluk 4 – 5 µm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.7).



Şekil 4. 7 a. Sinterleme öncesi 120 saat mille öğütülen numune, b. Sinterleme sonrası 120 saat mille öğütülen numune [10]

4.3.14 Kristal yapıdaki magnezyum borat ($Mg_2B_3O_6$) nano kristallerinin oluşumu ve yapısı

Zhang vd. yaptıkları çalışmada %99.9 saflıktaki 20-40nm partikül aralığındaki Magnezyum oksit (MgO) ve %99.8 saflıktaki 4µm partikül çapındaki B tozlarını kullanarak magnezyum borat nano partiküllerini sentezlemiştirler. Bunun için önce 1:1 mol oranında hazırlanan karışım argon atmosferinde 8 saat öğütüldükten sonra kuartz kroze içerisine alıp yatay haldeki boru tipi fırının merkezine yerleştirilir.

Ar/H_2O gaz karışımı altında 1100^oC sıcaklığa ısıtılan boru tipi fırın bu sıcaklıkta 90 dakika bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen üründe gri tozların yüzeyinde beyaz pamuğumsu görüntü elde edilmiştir.

Sonuçta elde edilen ürün karakterizasyon analizleri sonucunda büyük çoğunlukta 100-300nm genişliğinde ve birkaç mikrometre uzunluğunda nano yapıda tanecikler içerdiği belirlenmiştir. Buna ek olarak, bu yapıların yanı sıra birçok bükülmüş ve eğilmiş nano yapıya benzer yapılar görülmüştür. Oluşan nano yapıların çoğunun homojen dağılımda, keskin ve düzgün yapıda oldukları kaydedilmiştir.

Kantitatif EDS analizi sonucu Mg:B:O oranının elementel dağılımı $Mg_3B_2O_6$ olan minerale yakın olarak 1:0.7:2 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. XRD sonuçlarında latis sabitleri $Mg_3B_2O_6$ varlığını desteklemekle birlikte safsızlık piklerinin triklinik $Mg_2B_2O_5$ oluşumunu gösterdiği görülmüştür [17].

4.3.15 Yeni formdaki $2MgO.3B_2O_3.17H_2O$'nun sentez, karakterizasyon ve termokimyasının incelenmesi

Zhihong ve Mancheng, magnezyum boratın yeni bir formu olan $2MgO.3B_2O_3.17H_2O$ mineralini kloropinnoit çift tuzunun faz dönüşümüyle elde etmişlerdir. Bunun için tuz borik asitle birlikte 40ml su içine alınıp karıştırıcılı kap içerisinde 3 gün süreyle 0^oC'de karıştırılmıştır.

Çözelti içerisindeki katı ayrıldıktan sonra önce alkolle ardından eterle yıkanmıştır. Elde edilen katı kısım oda sıcaklığında sabit tartıma gelene kadar vakum altında kurutulur. Ardından XRD ve FT-IR analizleriyle karakterizasyonu yapılan ürünün EDTA çözeltisiyle bor oksit içeriği belirlenmiştir.

Yapılan analizler sonucu elde edilen sentetik ürünün kimyasal bileşimi %13.50 MgO, %35.20 B_2O_3, %51.30 H_2O; molar oranı $MgO:B_2O_3:H_2O$ 2.00:3.02:17.01 şeklinde bulunmuştur. $2MgO.3B_2O_3.17H_2O$ sentetik mineralinin oluşum entalpisi 10244.46kJ/mol olarak hesaplanmıştır [2].

4.3.16 Sodyum borat ve magnezyum sülfat kullanılarak magnezyum borat sentezi

Körük ve Girgin yaptıkları çalışmada %99.50 saflıktaki sodyum borat ve magnezyum sülfat kimyasallarını kullanmışlardır. B/Mg oranı 4 olacak şekilde belirlenen ağırlıklarda (15 g $MgSO_4.7H_2O$ ve 23.22 g $Na_2B_4O_7.10H_2O$) alınan maddeler 250 ml hacimli kapta 40 ml distile su kullanılarak çözülmüştür.

Reaksiyon için, magnezyum sülfat çözeltisi karıştırıcılı kap içerisinde çözülürken sıcaklığı 90^oC'ye yükseltilir. Sodyum borat çözeltisi yavaşça karışıma eklenir ve 15 dakika boyunca karıştırma işlemine devam edilir. Ön çökelmenin sağlanması için 1 saat su banyosunda bekletilen karışım vakum filtrasyonu sonucu sıvı kısımdan sıyrılır. Sıyrılan

çökelti 80^{o}C'de 2 saat sürede kurutulur. Benzer deneysel çalışma B/Mg oranının 2 – 8 aralığındaki değerleri için tekrarlanır.

B/Mg oranının 2 – 4 aralığındaki değerleri için 15 dakika reaksiyon süresince pH 8 – 8.5 aralığındadır. Bu aralıktaki kimyasal bileşim (0.03–0.07)Na_2O.MgO. (1.03–1.27)B_2O_3. (2.31–3.51)H_2O şeklindedir [11].

4.3.17 Silikat camlarının termodinamik özellikleri ve erimeleri; VII. MgO-B_2O_3-SiO_2

Son yıllarda camların, camsı seramiklerin ve MgO-B_2O_3-SiO_2 ergime sistemlerinin yapıları ve fizikokimyasal özelliklerinin araştırılması ilgi çeken konular arasında yer almaktadır. Faz ayrımlarıyla ilgili çalışmalar bilgisayar destekli programlarla yapılmaktadır. Stolyarova vd. yaptıkları bu çalışmada, MgO, B_2O_3 ve SiO_2 hammaddelerini kullanarak iki farklı metotta denemeler yapmıştır.

İlk metotta; 1723-1883K'de belirlenen mol oranlarındaki hammadde karışımları 2 saatte platin kroze içinde yakılmıştır. İkinci metottaysa; hidrolik presle 20mm çaplı 3-5mm kalınlığında tabletler halinde 1473 K'de 1 saat ön ısıtma işleminin ardından 15dk'lık sürelerle 1473, 1513, 1573 ve 1673 K sıcaklıklara çıkılmıştır. Analizler sırasında stabil tabletler eldesi için %4 polivinil alkol kullanılmıştır.

Sonuç olarak ilk metotta; reaksiyona girmemiş reaktifler eriyik yüzey oluşturmuştur. İkinci metotta; erime iki kademeli gerçekleşmiştir. MgO-SiO_2 kısmı 1747-1985 K aralığında ve MgO- B_2O_3 kısmı 1640 K. Bu sıcaklıklarda kroze içerisindeki numuneler krozeler kırılarak kuartz parçalarıyla birlikte mikroskop ve analizlere tutulmuştur. Ayrıca faz diyagramları çizilerek aktiflikleri ve oluşan ürünlerin bileşimleri bulunmuştur.

Çizilen diyagramlar ve yapılan analizler ışığında sistem içerisindeki magnezyum oksit oranı %10'dan %50'ye doğru arttıkça 1573-1623K sıcaklık aralığında [SiO_2]:[B_2O_3] mol oranının %0.43'le %0.67 aralığında değer aldığına ulaşılmıştır [19].

4.3.18 Metal borat nano telleri

Ma vd. MgO ve yüksek saflıktaki Al_2O_3 ile B_2O_3 kullanarak gerçekleştirdikleri sentezde $Al_{18}B_9O_{33}$ ve MgB_4O_7 nano telleri elde etmişlerdir. Bu malzemelerin sentezi yüksek dayanıma sahip malzemelerin üretiminde önemlidir.

Magnezyum borat üretimi için bor oksitle sırasıyla 3:1 ve 2:1 oranlarında karıştırıldıktan sonra nano yapıdaki verimi artırması amacıyla %10 oranında B tozu eklenmiştir. Karışım haldeki Al_2O_3+MgO+B, boru tipi fırında 1050^oC'de 2 saat Ar atmosferi altında ısıtılmıştır. Benzer bir proses fırın sıcaklığının 1600^oC olması farkıyla alüminyum borat sentezi amaçlı uygulanmıştır.

Evaporasyon sonrası yün görünümlü ham ürüne düşük sıcaklık bölgelerinden toplanarak SEM ve TEM analizleri uygulanmıştır. Sonuç olarak; 10-100nm genişliğinde, onlarca μm genişlikte "nanoteller" sentezlenmiştir. Analizler sonucunda belirgin şekilde nanoteller gözlenmiştir.

Oluşan magnezyum borat nanotelleri, alüminyum borat nanotellerine kıyasla daha geniş 30-100nm genişlikte ve onlarca mikro metre daha uzun yapıdadır. Ancak oluşan magnezyum yapıların TEM analizleri sonucunda daha yüksek kontrast göstererek fiber yapıya daha yakın olan bor oksit nano telleri görülmüştür.

Bu tarz borat nano tellerinin sentezinde genellikle buhar-sıvı-katı veya buhar katı hal metotlar kullanılmaktadır. Sıvı halde yapılan sentezde metal partiküllerin sentez ortamına eklenmesi yöntemi kullanılır. Diğer yandan katı haldeki proseste, oksit buharı düşük sıcaklık bölgelerine buharlaşırken nano yapı oluşur. yapılan bu çalışmada herhangi katalizör amaçlı metal partikül kullanılmamıştır. Yapılan çalışmalar katı hal prosesleriyle karşılaştırıldığında metal oksit ve bor oksit kullanılarak sonuç olarak borat nano telleri sentezlenmiştir [15].

4.3.19 Hidrotermal yolla $MgBO_2(OH)$ nanotellerinin üretimi ve çift yönlü gerdirilmiş polipropilen reçineleri takviyesiyle $Mg_2B_2O_5$'e termal dönüşümü

Hidrotermal üretim için paslanmaz çelikten 150L hacimli otoklav kullanılmıştır. Kullanılan bütün reaktifler analitik açıdan yüksek saflıkta olmaksızın temin edilmiştir. 32.56L $MgCl_2$ (2 $mol.L^{-1}$) ilk olarak 32.56L H_3BO_3 (3 $mol.L^{-1}$) ile deiyonize su içerisinde karıştırılmıştır. Daha sonra 32.56L NaOH (4 $mol.L^{-1}$) ilavesiyle oda sıcaklığında alt kısmında özel olarak dekore edilmiş dört vanaları plastik bir kova kullanılarak kuvvetli karıştırma altında (180rpm) ön çökme sağlanmıştır. Yapılan ön işlemlerin ardından hazırlanan çözelti sıcaklık kontrollü ve mekanik karıştırıcı içeren 150L hacimli otoklava alınmıştır. Otoklav içerisindeki karıştırma hızı 150rpm'dir. 200^oC'ye ısıtılan otoklav 12 saat boyunca izotermal koşullar altında tutulmuştur. Hidrotermal müdahalenin ardından, otoklav oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oluşan ürünü içeren bulamaç; santrifüj, yıkama ve saflaştırma kademeleri için ayrı bir kaba alınmıştır. Elde edilen ıslak toz nano boyutta kilogram ölçekli $MgBO_2(OH)$ eldesi için 12 saat 105-100^oC sıcaklıktaki kutu tipi fırında kurutulmuştur. Elde edilen tek boyutlu $MgBO_2(OH)$ nano parçacıklar fırın içine alınıp $Mg_2B_2O_5$ yapısına termal dönüşümünün sağlanması amacıyla 700^oC sıcaklıkta 6 saat kalsine edilir.

Karşılaştırma yapabilmek adına, benzer prosedür 70ml'lik otoklav içerisinde gram ölçekli 14ml $MgCl_2$ (2 $mol.L^{-1}$) ve 14ml H_3BO_3 (3 $mol.L^{-1}$) karışımına 14ml NaOH (4 $mol.L^{-1}$) ilavesiyle üretim tekrarlanır. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi diğer çalışmayla aynı şekilde 200^oC ve 12 saattir. Elde edilen çözeltiye çöktürme, yıkama ve 105^oC'de 12 saat kurutma işlemleri uygulanır. Üretim prosesinin ardından gram ve kilogram ölçekli üretilen numunelerin karakterizasyon işlemlerine geçilir.

$Mg_2B_2O_5$ güçlendirme işleminin uygulanmasında, matrix polimer yapısından dolayı BOPP-D1 reçine kullanılmıştır. Nanoteller yüzey modifikasyonunun sağlanması için ϒ-aminopropil trietoksilan bağlayıcı ajanıyla birlikte BOPP-D1 ile yüksek hızlı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bağlayıcı ajanın aktarıldığı karışıma ve karışımın reçineye kütle oranı sırasıyla %0–7.3 ve %3.0–20 şeklindedir.

Verimli üretimin sağlanabilmesi için hidrotermal yolla $MgBO_2(OH)$ sentezinin ardından kalsinasyonla $Mg_2B_2O_5$'e dönüşümüyle yüksek konsantrasyonda ürün elde edilmiştir. Hidrotermal sentez sonrası oluşan kilogram ve gram ölçeğinde üretilen ürünlerin XRD analizleri sonucunda, gram bazına benzer şekilde kilogram ölçekli yapılan üretimde monoklinik kafes yapısındaki $MgBO_2(OH)$'in oluşumu görülmüştür.

Hidrotermal proseste elde edilen ıslak haldeki tozun santrifüjde defalarca yıkanmasına rağmen oda sıcaklığında çöktürmede NaCl oluşmuştur. Yüksek konsantrasyondaki çözeltisinden NaCl'nin ayrılma zorluğundan dolayı yapılan yıkama ayırma işlemlerine rağmen nano boyutta $MgBO_2(OH)$ ile birlikte NaCl çökmesinin önüne geçilememiştir. Kilogram ölçekli yapılan üretimde elde edilen $MgBO_2(OH)$ iyi kristal özelliklere sahip, 0.3–1.5µm uzunluğunda ve 10–30 en boy oranındadır. Bu durum üretim sırasında $MgBO_2(OH)$ kristallerinin ucuca eklenerek birleşmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı hidrotermal koşullarda yapılan gram ölçekli hidrotermal sentezin kilogram ölçekli senteze kıyasla yüksek kristalliğe sahip, daha uzun, daha yüksek bir en-boy oranı ve pürüzsüz bir yüzeyi bulunan monoklinik $MgBO_2(OH)$ nano tellerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır [18].

4.3.20 Ucuca eklenme yoluyla Szailbelyit $MgBO_2(OH)$ nanotellerin hidrotermal oluşumu

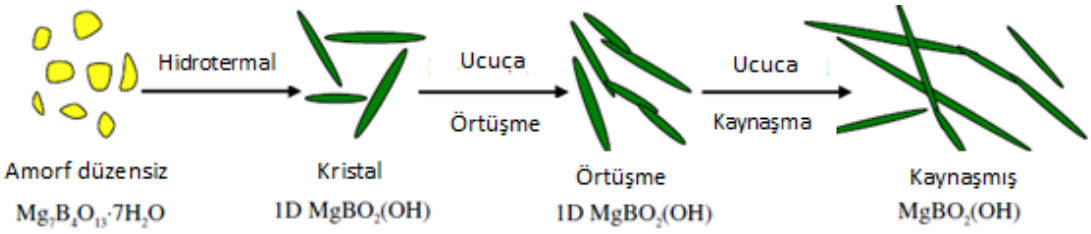
Yapılan bu çalışmada, $MgBO_2(OH)$ nanotelleri tipik bir hidrotermal sentez prosesinin ardından oda sıcaklığında oluşan ürünün ön çöktürmeye bırakılarak yıkanmasıyla elde edilmiştir. Uygulanan prosedür, 4 $mol.L^{-1}$'lik NaOH'in manyetik karıştırıcılı ortamda oda sıcaklığında Mg:B:Na mol oranı 2:3:4 olacak şekilde 3 $mol.L^{-1}$'lik H_3BO_3 ve 2 $mol.L^{-1}$'lik $MgCl_2$ çözeltisine damlatılması şeklindedir. Ardından karışımın 40 ml'lik kısmı 70 ml'lik otoklava alınıp izotermal koşullarda 240^oC sıcaklıkta 18 saat boyunca tutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oluşan ürün filtre edilip, deiyonize suyla 3 kez yıkandıktan sonra 105^oC'de 6 saat kurutulmuştur. $MgBO_2(OH)$ nanotellerinin hidrotermal yöntemle oluşumunun incelenmesi için, damlatma hızı, damla hacmi, NaOH miktarı gibi parametrelerin hidrotermal oluşum üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Damlatma hızı 0.5–1.0 damla/s, damla içindeki miktar her 3.5–7.0 ml'lik damlada 0.02–0.12 NaOH ml olarak belirlenmiştir.

Damla hızı ve damla hacmi sırasıyla 1.0 damla/s ve 0.12 ml/damla olduğunda, oluşan hidrotermal ürünün homojen dağılımda olmayan tek boyutlu $MgBO_2(OH)$ şeklinde olmuştur. Benzer görünümdeki ürün oluşumu damla hacminin 0.12'den 0.02'ye indikçe görülmüştür. Benzer şekilde damla hızı, 0.5–1.0 damla/s aralığında oluşan ürünün morfolojisi incelendiğinde partikül uzunluğu ve çapında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda homojen dağılımdaki $MgBO_2(OH)$ görünümü 0.5 damla/s damla hızı ve 0.02 ml/damla damla hacminde sağlanmıştır.

Değişen NaOH miktarına göre oluşan ürünün ortalama uzunluğu ve çapı damla hacmi 0.12 ml/damla'dan 0.07 ml/damla'ya indiğinde azalıp, 0.05 ml/damla'dan 0.02 ml/damla'ya daha da indiğinde artmaya başlamıştır. Ortalama en-boy oranının 1.0 damla/s için 0.05 ml/damla'ya kadar azalıp 0.5 damla/s içinse 0.05 ml/damla'ya kadar artıp bu değerden sonra çok büyük bir değişme gözlenmemiştir.

Yapılan karakterizasyon analizleri sonucu oluşan nano ürün yüksek kristal özelliği göstermiş olup saf monoklinik $MgBO_2(OH)$ fazındadır. Elde edilen istatistik verilere göre oluşan ürünün yaklaşık %80'i 0.5–0.9 µm uzunluğunda, yaklaşık %68'i 20–70 nm çap aralığında ve yaklaşık %78'i 20–300 en-boy oranı aralığındadır.



Şekil 4. 8 Hidrotermal senteze göre $MgBO_2(OH)$ oluşumu [9]

Sonuç olarak, düşük konsantrasyon, düşük damla hacminde ve düşük damla akış hızında gerçekleşen $MgBO_2(OH)$ oluşumunun nano boyutta ve uç uca kaynaşmalarla gerçekleştiği belirlenmiştir [9].

4.3.21 Düşük sıcaklıkta sürekli akışla gözeneksiz yüksek kristal özelliğe sahip magnezyum borat nanotellere termal dönüşüm

Akı destekli termal dönüşüm metodunda 0.47 – 3.0µm uzunluğunda, 50 – 240nm çapında ve 5 – 36 en boy oranında gözeneksiz kristal magnezyum borat $Mg_2B_2O_5$ nano yapıları, geleneksel metottan 250 300^oC daha düşük sıcaklık aralığı olan 650 – 700^oC sıcaklık aralığında elde edilmiştir.

İlk olarak $MgCl_2.6H_2O$ ve H_3BO_3'ün 18 saatte 240^oC'de hidrotermal olarak sentezlenip çöktürme işlemiyle magnezyum borat hidroksit ($MgBO_2(OH)_2$) elde dilmiştir. Bu sırada oluşan NaCl (veya KCl) çöktürülmek istenen gözeneksiz magnezyum borat oluşumundaki ara basamak olan magnezyum borat hidroksitin faz ayrımında yardımcı olmuştur. Ayrıca akının oluşan magnezyum borat üzerindeki etkisini görebilmek için oluşan yıkanmamış ürün de boru tipi fırında kalsine edilip oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oluşum reaksiyonları (4.13), (4.14) ve fırın içi termal dönüşüm (4.15)'te görülmektedir. Yıkanmış $MgBO_2(OH)$'in dehidrasyonu sonucunda triklinik fazda ve yıkanmamış örnekteyse monoklinik fazda $Mg_2B_2O_5$ oluşumu görülmüştür.

$$7\ MgCl_2 + 4\ H_3BO_3 + 14\ NaOH \Rightarrow Mg_7B_4O_{13}.7H_2O(katı) + 14\ NaCl + 6\ H_2O \quad (4.13)$$

$$Mg_7B_4O_{13}.7H_2O(katı) + H_3BO_3 \Rightarrow 7\ MgBO_2(OH)(katı) + 8\ H_2O \quad (4.14)$$

$$2\ MgBO_2(OH)(katı) \Rightarrow Mg_2B_2O_5(katı) + H_2O \quad (4.15)$$

NaCl varlığında yapılan 650 – 700^oC sıcaklık aralığında kalsinasyon sırasında Monoklinik ve triklinik $Mg_2B_2O_5$ faz oluşumu teşvik edilmiştir. Monoklinik $Mg_2B_2O_5$ faz oluşumu üzerindeki NaCl'nin rolü tam olarak bilinmemekle birlikte, tek boyutlu (1D) nano yapı oluşumunda NaCl yardımıyla gerçekleşen termal dönüşümde yüksek kristallikte monoklinik $Mg_2B_2O_5$ oluşumu görülmüştür. NaCl olmaksızın sentezlenen $Mg_2B_2O_5$ fazı 0.2 – 2.0 µm uzunluğunda, 15.0 – 45.0 nm çapında ve düşük kristallikte olmuştur [37].

4.3.22 Magnezyum borat ($Mg_2B_2O_5$) nano partiküllerin sentezi, oluşum mekanizması ve yağlanma özeliklerinin incelenmesi

Zeng vd. tarafından yapılan bu çalışmada açık formülü ($Mg(BO_2)_2.2H_2O$ olan hidrat yapıdaki magnezyum borat minerali 200^oC sıcaklıkta kurutulmuş, ardından kurutulmuş tozlar 1:2 oranında grafit tozuyla karıştırılmıştır. Oluşan karışımın agat motor içerisinde 24 saat süreyle öğütülmesinin ardından 5MPa basınç altında 8 mm çaplı tabletler oluşturacak şekilde preslenmiştir.

Oluşturulan tabletler 1000 – 1300^oC sıcaklıkları arasında 10^oC/dk ısıtma hızıyla fırınla ısıtılmıştır. Oluşan ürün alkolle ultrasonik banyoda çözülmüş ve nano boyuttaki $Mg_2B_2O_5$ taneciklerini elde etmiştir.

Yağlanma özelliklerinin ölçülebilmesi için önce ağırlıkça %1'lik ve %5'lik yağ içeren magnezyum borat çözeltileri hazırlanmıştır [12].

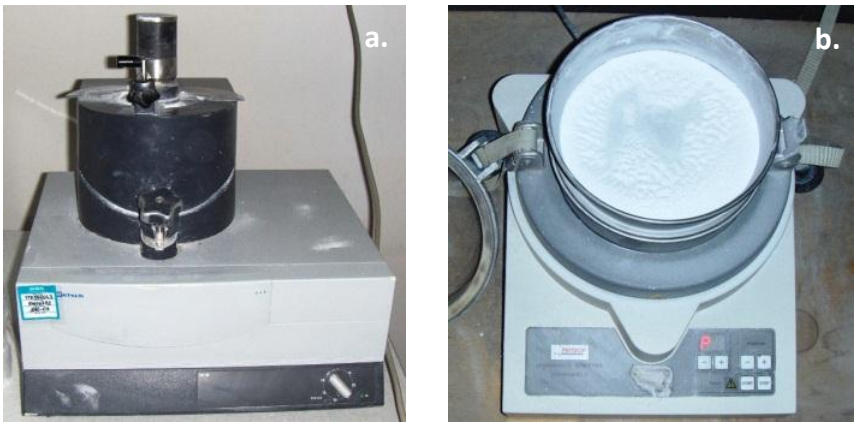
BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Hammaddelerin Temini ve Uygulanan Ön İşlemler

Üretim sürecinde Magnezyum kaynağı olarak kullanılacak olan magnezyum oksit Merck kalitesinde temin edilmiş ve deneyler sırasında herhangi bir önişlem uygulamadan kullanılmıştır.

Bor kaynağı olarak kullanılacak olan borik asit (H_3BO_3), EtiBank Bandırma Bor ve Asit Fabrikasından temin edilmiştir. Temin edilen kimyasal sırasıyla kırma, öğütme ve eleme aşamalarından geçirilerek tane boyutu 75 µm altı (200 mesh üstü) olacak şekilde işlemlere tabii tutulmuştur. Hazırlama aşamalarında kullanılan cihazlar Şekil 5.1' de verilmektedir.



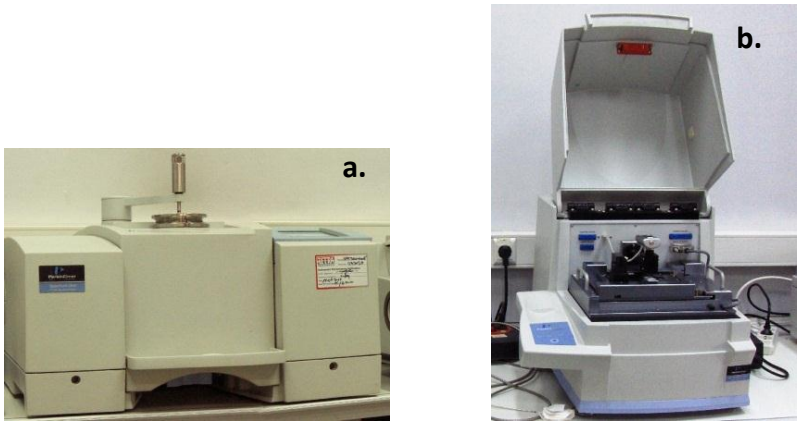
Şekil 5. 1 Kullanılan ekipmanlar, a. Retsch marka agat havan, b. Fritsch marka elek

Üretimde aşamasında kullanılacak olan hammaddeler önce Philips PANanalytical marka X-Ray Difraktometre (XRD) cihazında (Şekil 5.2) 45kV ve 40mA parametrelerinde Cu-Kα tüpünde elde edilen X-Ray ışınlarla kimlik tespitleri yapılmıştır.



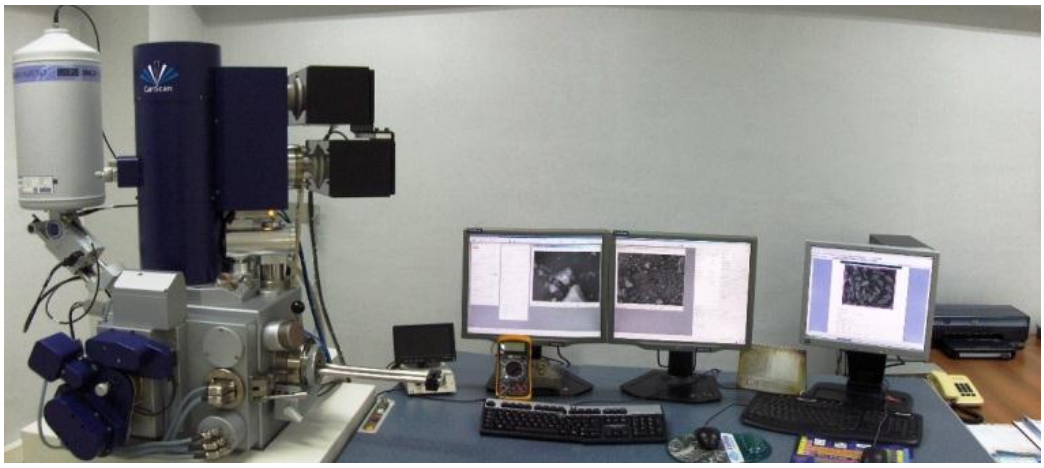
Şekil 5. 2 XRD cihazı

Perkin Elmer Brand Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) (Şekil 5.3.a) cihazına bağlı Attenuation Total Reflection (ATR) aparatı ile tarama sayısı 4 ve çözünürlüğü 4 cm^{-1} olarak 4000 – 650 cm^{-1} ölçüm aralığında, infrared bölge altında kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir. FT-IR analiz sonuçlarını kuvvetlendirmek için aynı numuneler Raman spektroskopi tekniği ile Perkin Elmer Brand Raman Spektroskopi (Şekil 5.3.b) cihazında 4 sn enjeksiyon süresi ve 4 enjeksiyon sayısıyla 3280 – 250 cm^{-1} ölçüm aralığında analiz edilmiş ve görünür bölge altında kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir.



Şekil 5. 3 a. FT-IR, b. Raman Spektroskopisi

Son olarak hammaddelerin SEM cihazında yüzey morfolojileri belirlenmiştir. CamScan Apollo 300 field-emission taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) (Şekil 5.4) ile yapılan analizler 20 kV'de gerçekleşmiştir. Geri Saçılmalı Elektron (Back Scattering Electron – BEI) cihazı detektör olarak seçilip, yapılan analizlerde büyütme oranı 37 ile 5000 arasında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. 4 SEM cihazı

5.2 Üretim Prosesi

Magnezyum borat mineralleri hidrotermal ve termal olmak üzere iki metotta üretilmiştir.

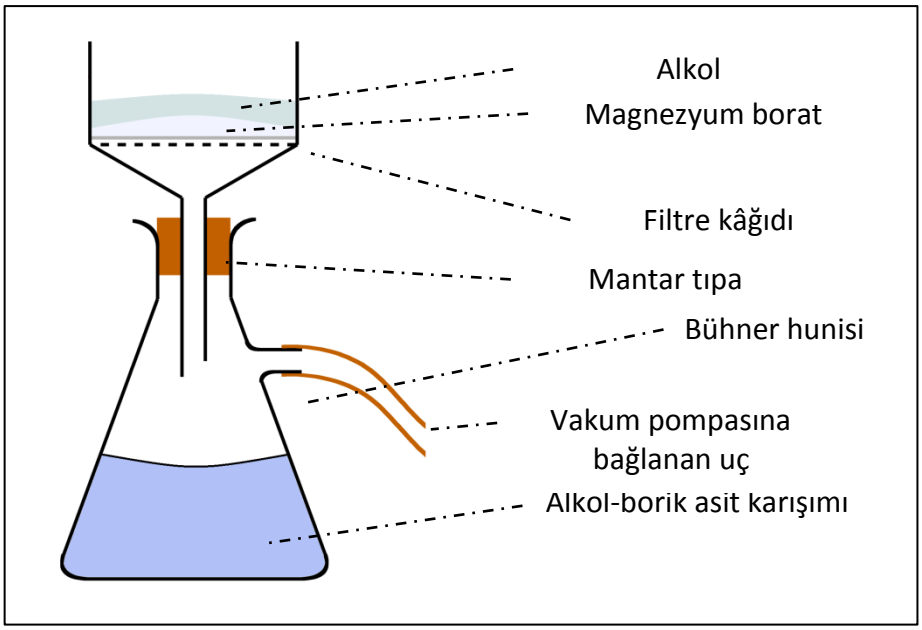
5.2.1 Hidrotermal yöntem ile üretim

Deneylerde uygulanan hidrotermal yöntemde ilk önce 1:2, 1:4, 1:6 ve 1:8 mol oranlarında (Mg:B) denemeler yapılmış, 1:2 ve 1:4 oranlarında artan miktarda magnezyum okside, 1:8 oranında ise artan miktarda borik aside rastlanmıştır. Ardından bütün denemelerin 1:6 oranında yapılmasında karar verilmiştir.

Deneylerde kullanılan saf suyu "Human Power I^{+}" marka su arıtma sistemi ile elde edilmiş ve iletkenlik değeri 18.3 mΩ.cm olarak ölçülmüştür. Reaksiyon şartları olarak üç farklı sıcaklık ve dört farklı reaksiyon süresi belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklıkları sırası ile 80, 90 ve 100^{o}C, reaksiyon süreleri ise 30, 60, 120 ve 240 dakika olarak seçilmiştir.

Deneylerde önce 100 ml'lik saf su içinde borik asit minerali çözdürülmüş ve belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Ardından magnezyum kaynağı olan magnezyum oksit eklenmiş ve reaksiyon süreleri başlatılmıştır. Deneyler kapalı bir kap içinde gerçekleştirilirken reaksiyon sıcaklıkları sıcaklık kontrol ünitesi ile sabit tutulmuştur.

Reaksiyon süresinin bitiminde reaksiyon kabındaki ürünler sıcak su ile yıkanarak bir beher içine alınmıştır. Beher içerisindeki fazla su miktarı buharlaşana kadar çözeltiler yaklaşık 1 hafta süreyle önce 80 ^{o}C'lik sonrasındaysa elde edilen XRD sonuçlarına göre 40^{o}C'lik etüvde bekletilmiştir.



Şekil 5. 5 Hidrotermal reaksiyon sonrası ürün yıkama şematik gösterimi

Etüvde kuruyan numuneler %96'lık etil alkol ile iyice yıkanmış ve reaksiyona girmeyen borik asiden ayrıştırılmıştır (Şekil 5.5). Filtre kâğıdı üzerinde kalan magnezyum borat bileşiklerini alkolden ayırmak için tekrardan 40^{o}C lik etüve konmuştur. Böylece alkolü buharlaşan numuneler analiz için hazır hale gelmişlerdir.

5.2.2 Termal metotla üretim

Deneylerde uygulanan termal metotta reaktif mol oranı, sıcaklık ve kalsinasyon süresi parametrelerinin üretime etkisi incelenmiştir. Reaktif mol oranı olarak; ilk önce 2:1, 3:2, 1:1, 1:2, 1:4, 1:6 ve 1:8 mol oranlarında (Mg:B) denemeler yapılmış, 1:6 ve 1:8

oranında artan borik aside fazla miktarda rastlandığı için reaksiyon gerçekleşmediği belirlenmiştir.

Belirlenen mol oranlarına ait reaktifler kuru halde tartımlarının ardından homojen karıştırılıp OL 57 Model pellet cihazında 200 Bar basınç uygulanarak pellet haline getirilmiştir. Protherm MOS180/4 model yüksek sıcaklık fırınında argon gazı inert ortamında kalsine edilmiştir. Ardından oluşan ürünler agat havan içerisinde öğütülmüştür.

Reaksiyon sıcaklıkları sırası ile 800, 900 ve 1000^{o}C, kalsinasyon süreleri ise 30, 60 ve 240 dakika olarak seçilmiştir.

5.3 Ürünlerin Bor Oksit İçeriğinin Belirlenmesi

Bor minerallerinin kullanılabilirlikleri içerdikleri bor oksit miktarlarına bağlıdır. B_2O_3 analizleri için, 1 g bor minerali 3 ml % 37 lik HCl içinde çözündürülerek hacmi 100 ml olacak biçimde Human Power I^+ Water Purification System cihazından elde edilen ultra-saf su (18.3 mΩ.cm) ile tamamlanarak bor mineral çözeltileri oluşturulmuştur. Hazırlana çözeltilerden 1 ml örmek alınarak 30 ml saf su konulur ve üzerine 1 g mannitol ilavesi yapılır. Ardından 2-3 damla fenolftalein eklenir. Sonrasında 0.1 M NaOH ile asit-baz titrasyonu yapılarak B_2O_3 miktarları belirlenmiştir.

Aynı şartlar altında referans malzeme olarak saf Borik Asit (H_3BO_3) kullanılmıştır.

BÖLÜM 6

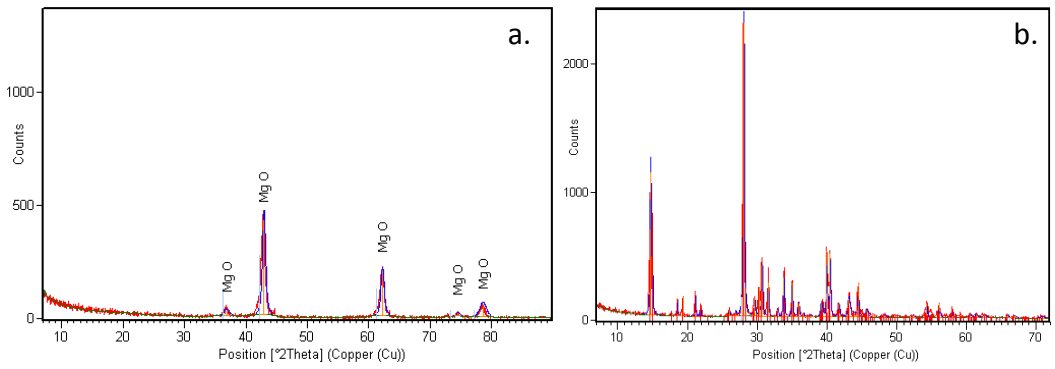
DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları

Kullanılan hammaddelerin XRD sonuç ve paternleri Çizelge 1 ve Şekil 6.1'de yer almaktadır. Kullanılan magnezyum kaynaklarından magnezyum oksit "01-077-2179" referans kodu ile "periklase" ve borik asit "01-073-2158" referans koduyla "sassolit" olarak belirlenmiştir.

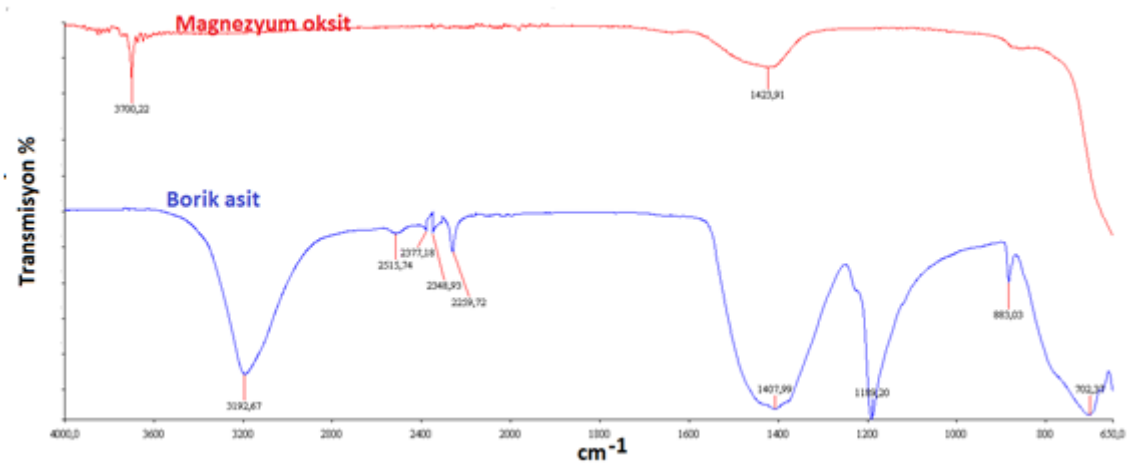
Çizelge 6. 1 Hammaddelerin XRD sonuçları [33 – 35]

Hammadde	Referans kodu	Mineral ismi	Mineral formülü	Skor
Magnezyum oksit	01-077-2179	Periklase	MgO	88
Borik asit	01-073-2158	Sassolit	H_3BO_3	62

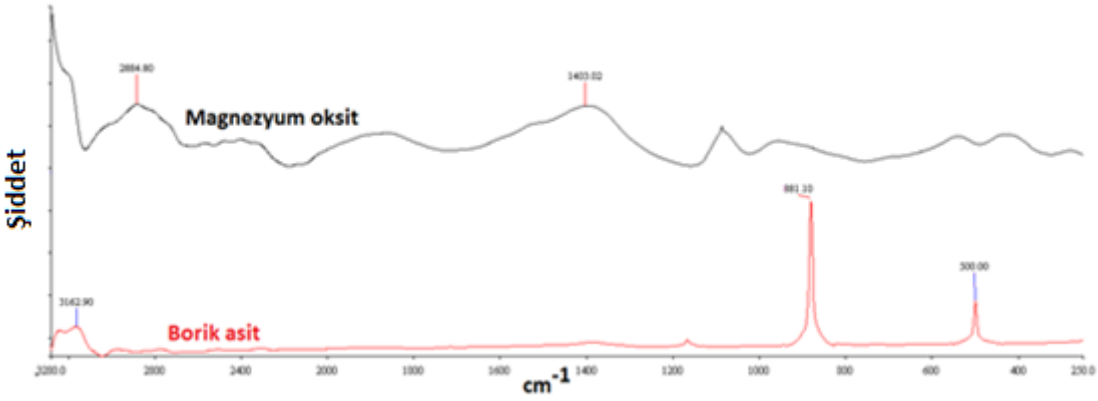


Şekil 6. 1 Kullanılan hammaddelerin XRD paternleri; a. MgO, b. H_3BO_3

Kullanılan hammaddelerin FT-IR ve Raman spektrumları, karakteristik pikleri ve Raman yüzey görünümleri Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te sunulmaktadır.

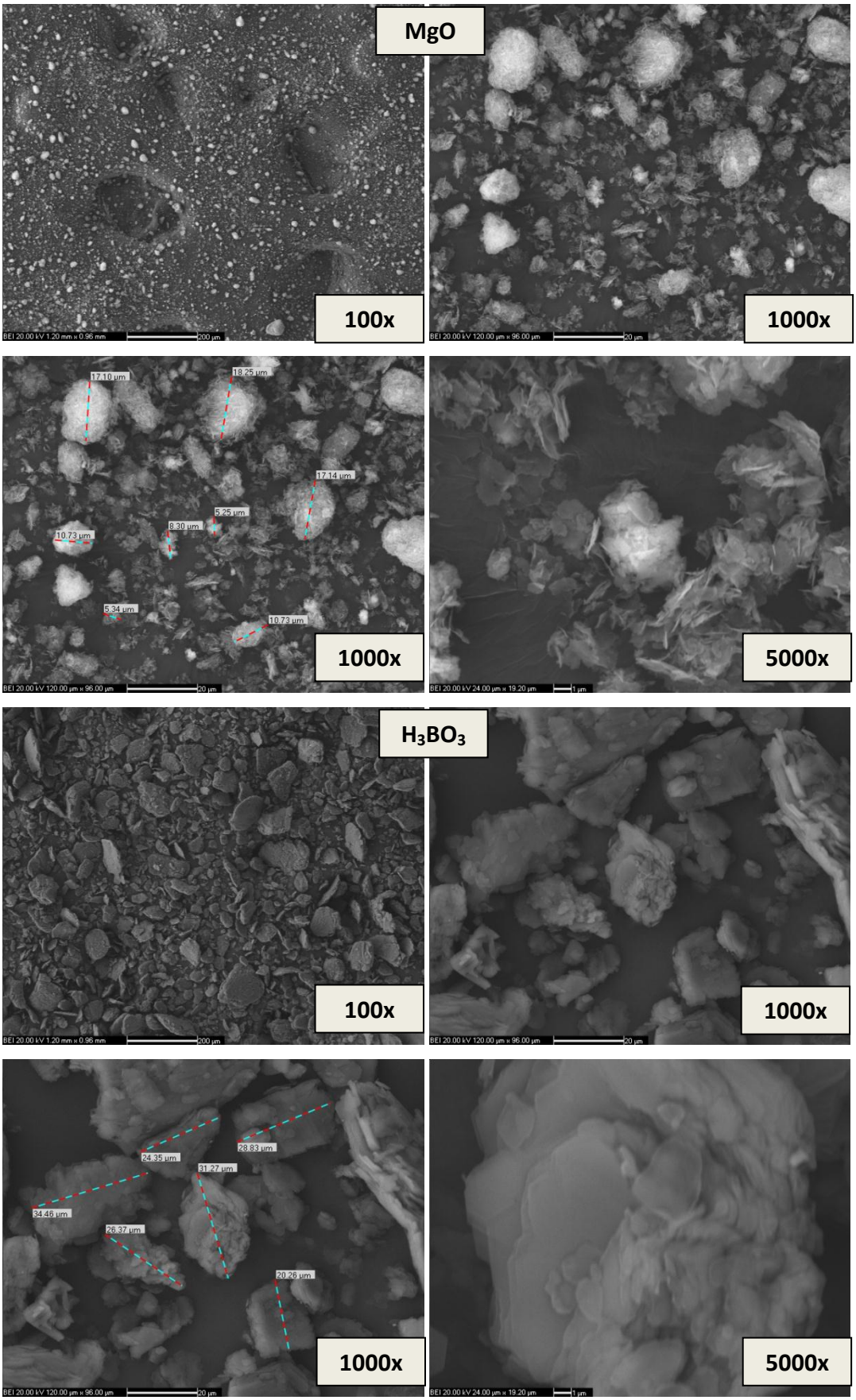


Şekil 6. 2 Kullanılan hammaddelerin FT-IR spektrumu



Şekil 6. 3 Kullanılan hammaddelerin Raman spektrumu

Magnezyum oksit ve borik asit reaktiflerinin SEM görüntüleri Şekil 6.4'te verilmektedir. Hammaddelerin 100, 1000 ve 5000 büyütme oranlarında yüzey görüntüleri çekilmiş ardından 1000 büyütme oranı için tanecik boyu ölçülmüştür. Buna göre, magnezyum oksit taneciklerinin tane boyutu dağılımı 5-20 µm ve borik asidin tane boyutu dağılımı 25-35 µm olarak ölçülmüştür. Magnezyum oksidin yüzey görüntüleri borik asidinkilerle karşılaştırıldığında, daha saydam yapıda ve daha küçük tane boyutunda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6. 4 Kullanılan hammaddelerin SEM yüzey görüntüleri

6.2 Hidrotermal Metotla üretilen Minerallerin Karakterizasyon Sonuçları

Hidrotermal metotla 80°C reaksiyon sıcaklığında üretilip ve 80 ve 40°C'lerde kurutulmuş numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması Çizelge 6.2'de yer almaktadır. Buna göre, 80°C'de kurutulan numunelerin düşük XRD skorlarında oluştuğu ve oluşan ürünlerin birbirinden farklı oluşumlar gösterdiği göz önüne alınarak istenen kristal özellikte ürün elde edilmediğine karar verilerek bundan sonraki çalışma kısmında 40°C'de kurtulmuş numuneler üzerinden devam edilmesi uygun görülmüştür.

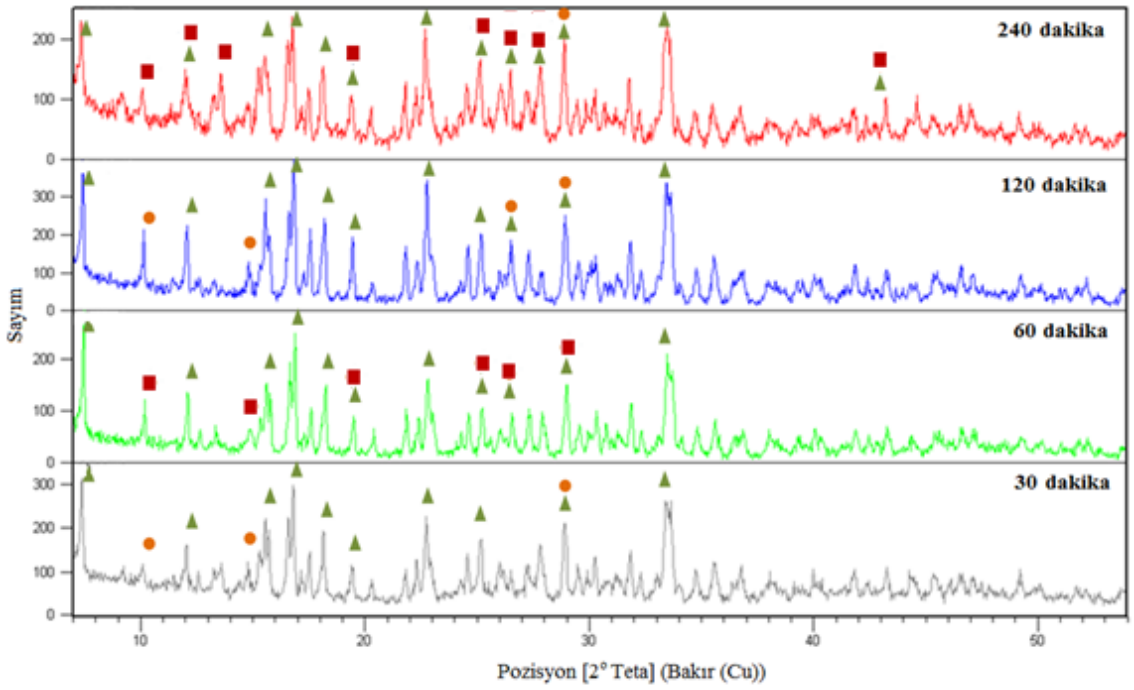
Çizelge 6. 2 Farklı sıcaklıkta kurutulmuş hidrotermal ürünlerin XRD sonuçları

Reaksiyon Sıcaklığı / Kurutma Sıcaklığı		80°C /80°C				80°C /40°C			
Reaksiyon Süresi (dk)		30	60	120	240	30	60	120	240
Referans Numaraları	01-076-540	-	13	-	50	47	48	58	48
	01-070-1902	-	44	20	-	12	-	21	-
	01-073-0638	12	-	13	4	-	5	-	5
	01-070-1054	8	-	-	-	-	-	-	-
	01-072-1890	-	-	8	-	-	-	-	-

Çizelge 6. 3 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları

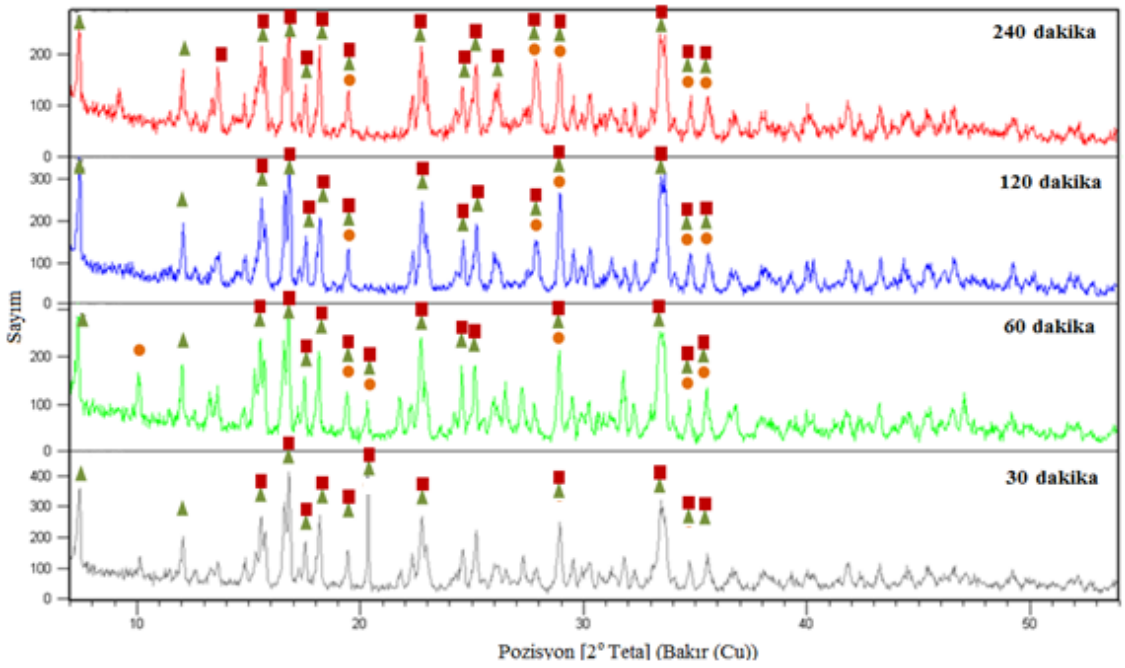
Reaksiyon Sıcaklığı / Kurutma Sıcaklığı		80°C / 40°C				90°C/ 40°C				100°C/ 40°C			
Süre (dk)		30	60	120	240	30	60	120	240	30	60	120	240
Referans Numaraları	01-076-540	47	48	58	48	64	59	64	51	51	39	67	69
	01-070-1902	12	-	21	-	48	34	11	-	-	57	-	-
	01-073-0638	-	5	-	5	9	12	5	10	9	9	-	-

40°C sıcaklıkta kurutulmuş ürünlerin XRD sonuçları Çizelge 6. 3'te verilmiştir. 40°C'de kurutulmuş ürünler üç farklı magnezyum borat minerali olarak ortaya çıkmıştır. Elde edilen ürünler yedi, dokuz ve üç mol kristal su içermektedirler. Yedi mol su içeren "01-076-540" referans kodlu magnezyum borat minerali "admontit" ve dokuz mol su içeren "01-070-1902" referans kodlu magnezyum borat minerali "mkalisterit" olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca üç mol kristal su içeren magnezyum borat "01-073-0638" referans koduna sahiptir.



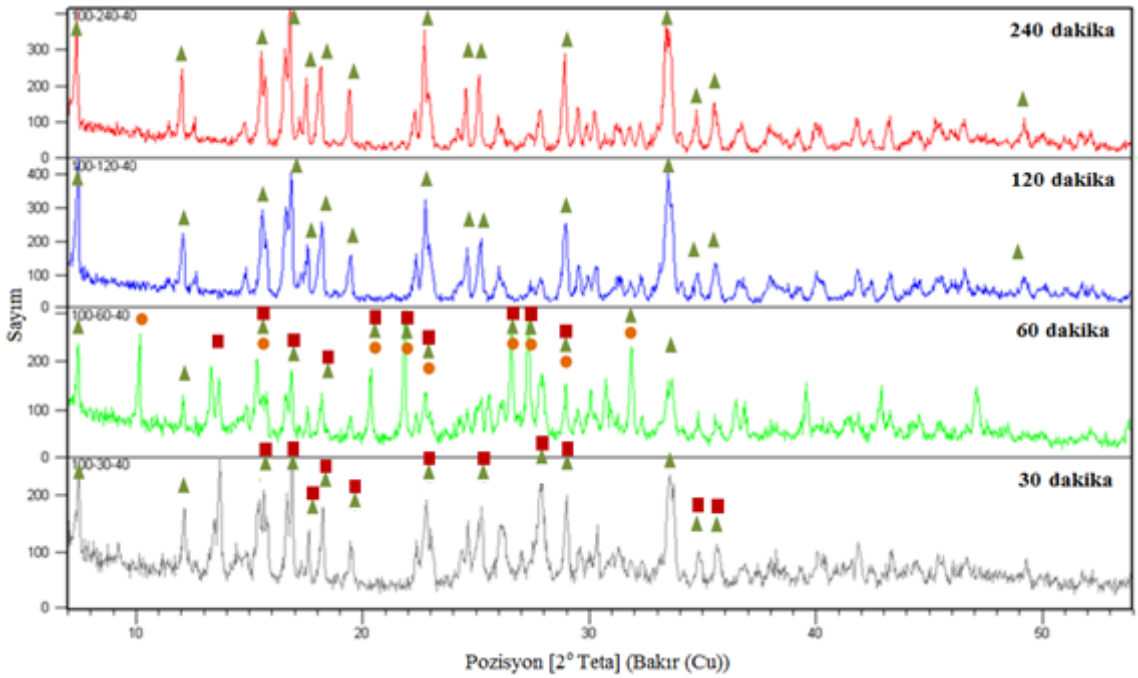
Şekil 6. 5 Hidrotermal metot ile 80°C' de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri
▲-01-076-540, ●-01-070-1902, ■-01-073-0638

Magnezyum oksit ve borik asit kullanılarak sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Şekil 6.5 ile Şekil 6.7 arasında verilmiştir. Buna göre; 80°C'de yapılan sentezlerde 30 dakikalık reaksiyon süresinde admontit ve mkalisterit oluşurken, reaksiyon süresi 60 dakikaya çıkarıldığında mkalisterit oluşumunun yerini düşük kristal özellik taşıyan üç mol sulu magnezyum bor hidrat yapısına bıraktığı ve admontitin kristal kalitesinde kayda değer bir değişimin gerçekleşmediği görülmüştür. 120 dakikada sentezlenen ürün analizinde magnezyum bor hidrat yapısının tekrar mkalisterite dönüşüp 240 dakika sonunda tekrar üç mol sulu magnezyum bor hidrat yapısına dönüşümü görülmüştür.



Şekil 6. 6 Hidrotermal metot ile 90°C' de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

▲-01-076-540, ●-01-070-1902, ■-01-073-0638



Şekil 6. 7 Hidrotermal metot ile 100°C' de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

▲-01-076-540, ●-01-070-1902, ■-01-073-0638

90°C'de gerçekleştirilen sentezlerde 30 dakika sırasında admontit, mkalisterit ve üç sulu magnezyum bor yapısının bir arada görüldüğü 240 dakikaya kadar artan reaksiyon

süresiyle birlikte admontit skorunda büyük bir değişiklik gözlenmezken diğer minerallerin kristal özelliklerinin kaybolduğu ve 240 derecede mkalisterit yapısının oluşmadığı görülmüştür.

100^{o}C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda 30 dakikalık sentezde admontit ve 3 sulu magnezyum borat yapısı birlikte görülürken, 60 dakikada mkalisterit oluşumuyla birlikte üçlü yapı gözlenmiştir. 120 ve 240 dakikada yapılan denemelerde artan süreyle birlikte mkalisterit ve 3 sulu magnezyum borat hidrat yapısı admontite yerini bırakmış ve böylece yüksek skorda admontit oluşumu gerçekleşmiştir.

Hidrotermal metotla üretilmiş ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 6.8 ile Şekil 6.10 arasında yer almaktadır. Elde edilen spektrumlar incelenerek ortaya çıkan piklerin belirli aralıklarda yoğunlaştığı aralıklar harflerle isimlendirilmiştir. Buna göre;

- Yaklaşık 1500 cm^{-1} band değerine kadar olan A bölgesi mineral içerisindeki kristal suyun sebep olduğu serbest sudan kaynaklı titreşimleri göstermektedir.

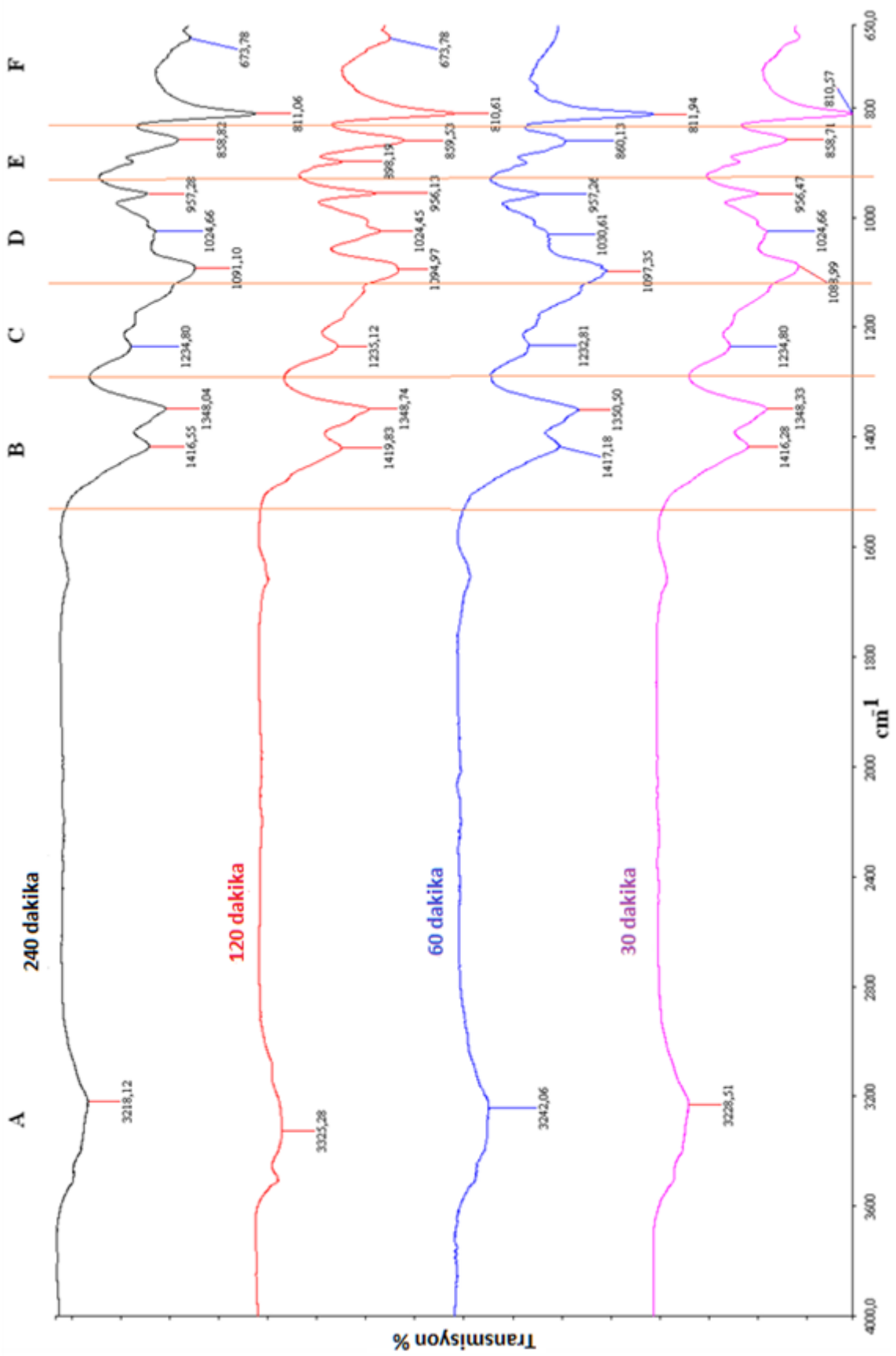
- 1500 – 1300 cm^{-1} band pik değerlerini kapsayan B bölgesi asimetrik üç bağlı B – O gerilmesini,

- 1300 – 1100 cm^{-1} band aralığındaki C bölgesi düzlem için OH^{-1} titreşimlerini,

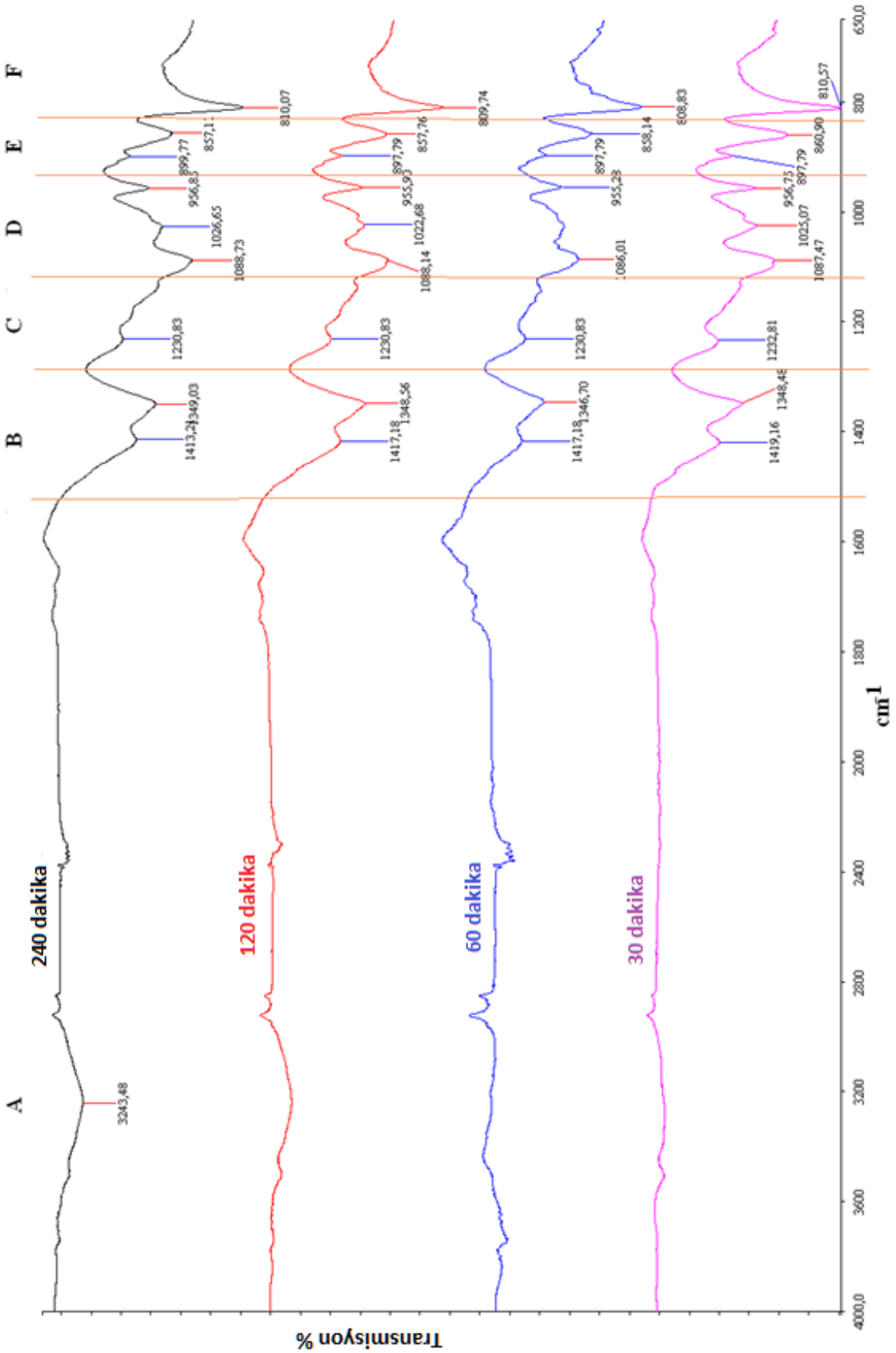
- 1100 – 900 cm^{-1} band aralığını ifade eden D bölgesi asimetrik dört bağlı B – O gerilmesini,

- 900 – 800 cm^{-1} band aralığındaki E bölgesi simetrik üç bağlı B – O gerilmesini ve

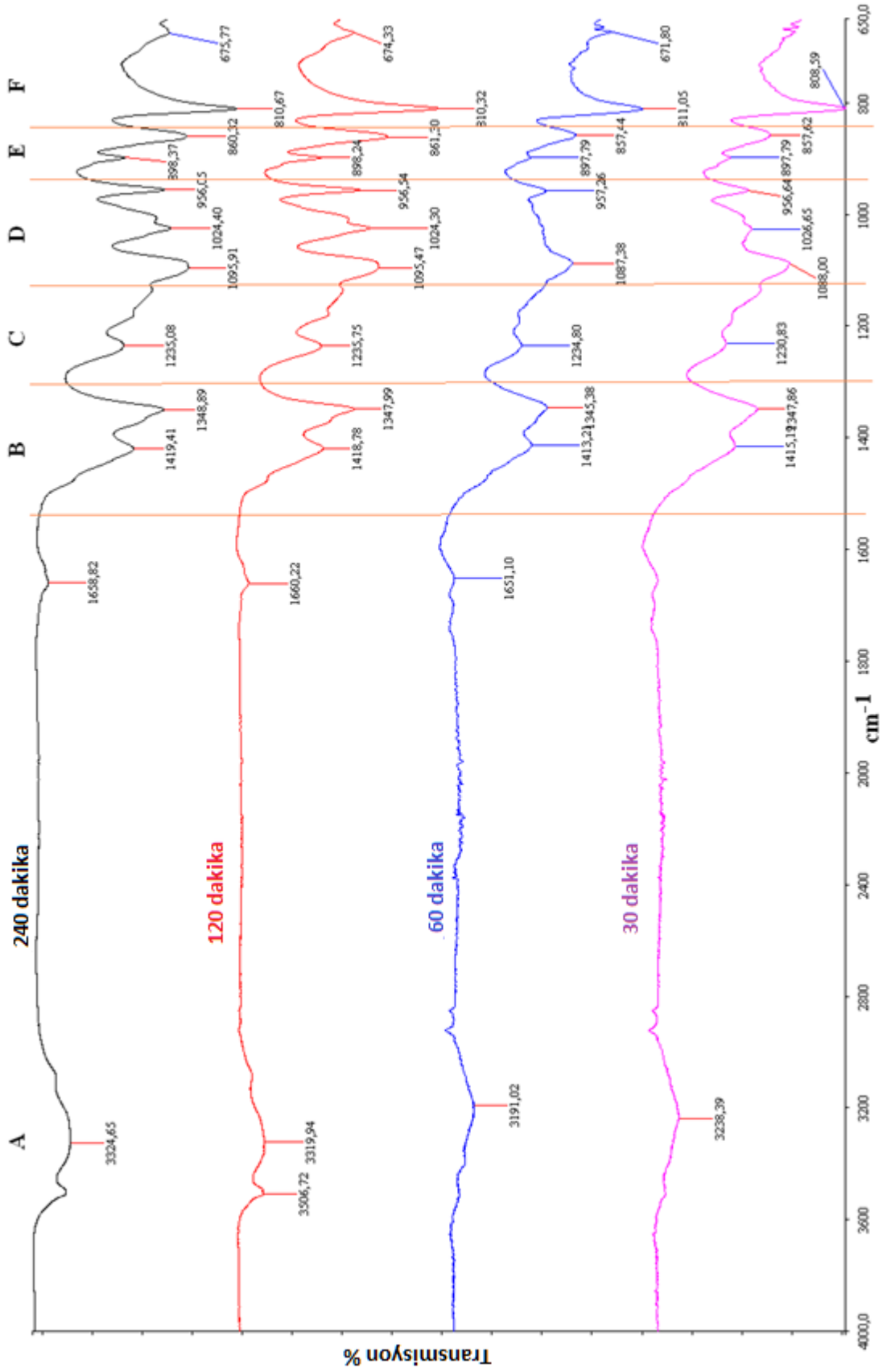
- Son olarak 800 cm^{-1} altındaki band değerlerinden oluşan F bölgesi ise düzlem dışı OH^{-1} titreşimlerinden ve üç bağlı B – O titreşimlerini göstermektedir.



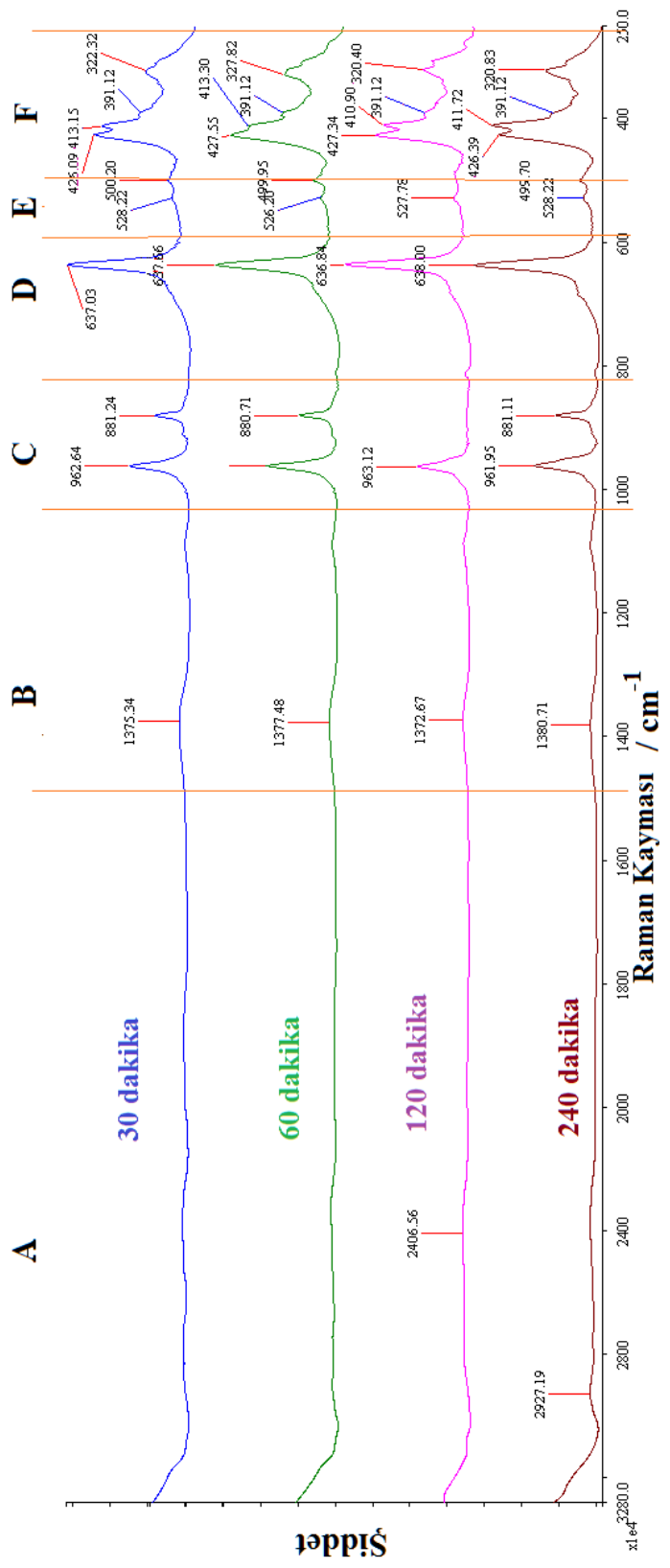
Şekil 6. 8 Hidrotermal metot ile 80^{o}C' de sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları



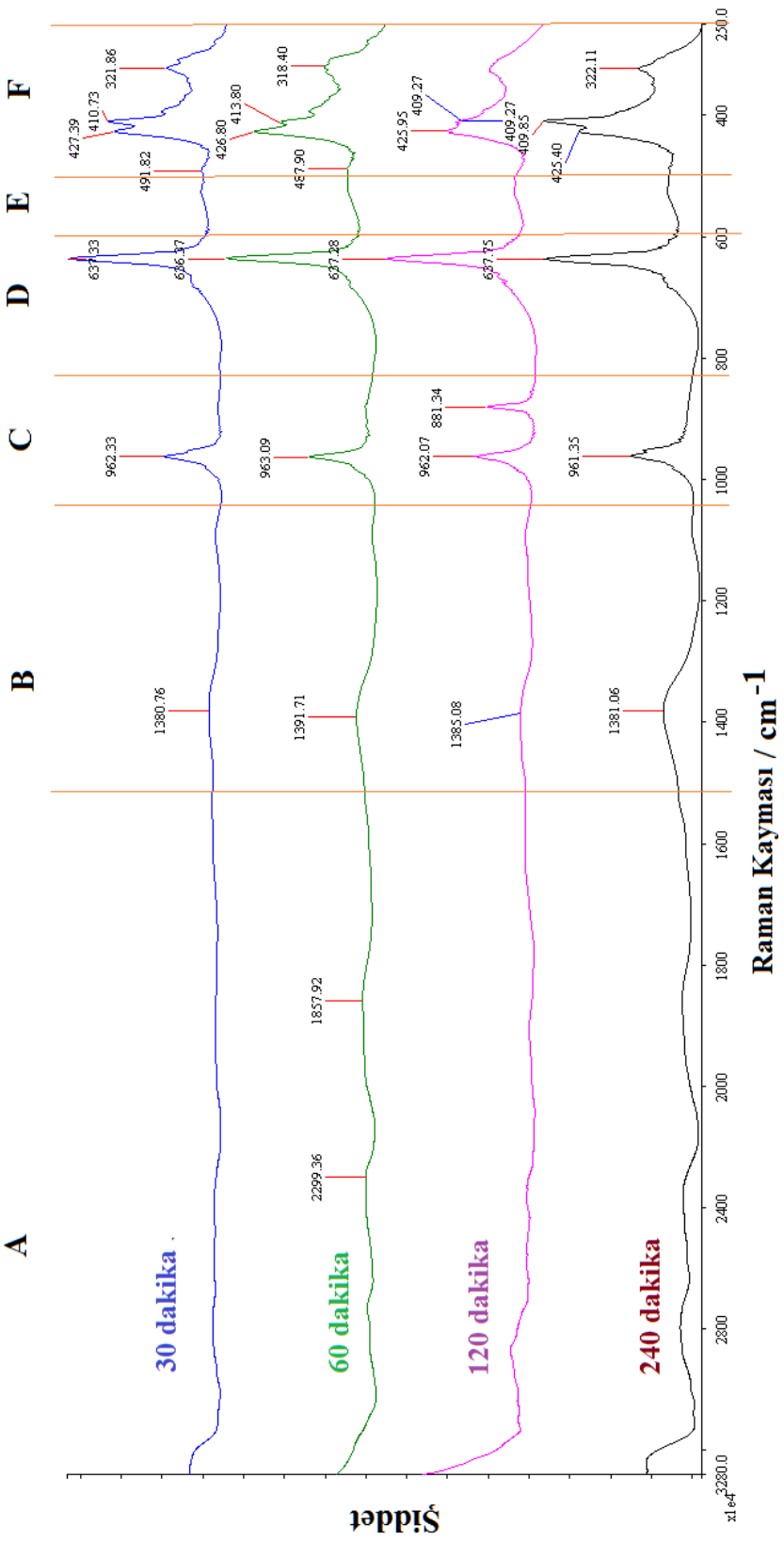
Şekil 6. 9 Hidrotermal metot ile 90^{o}C' de sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları



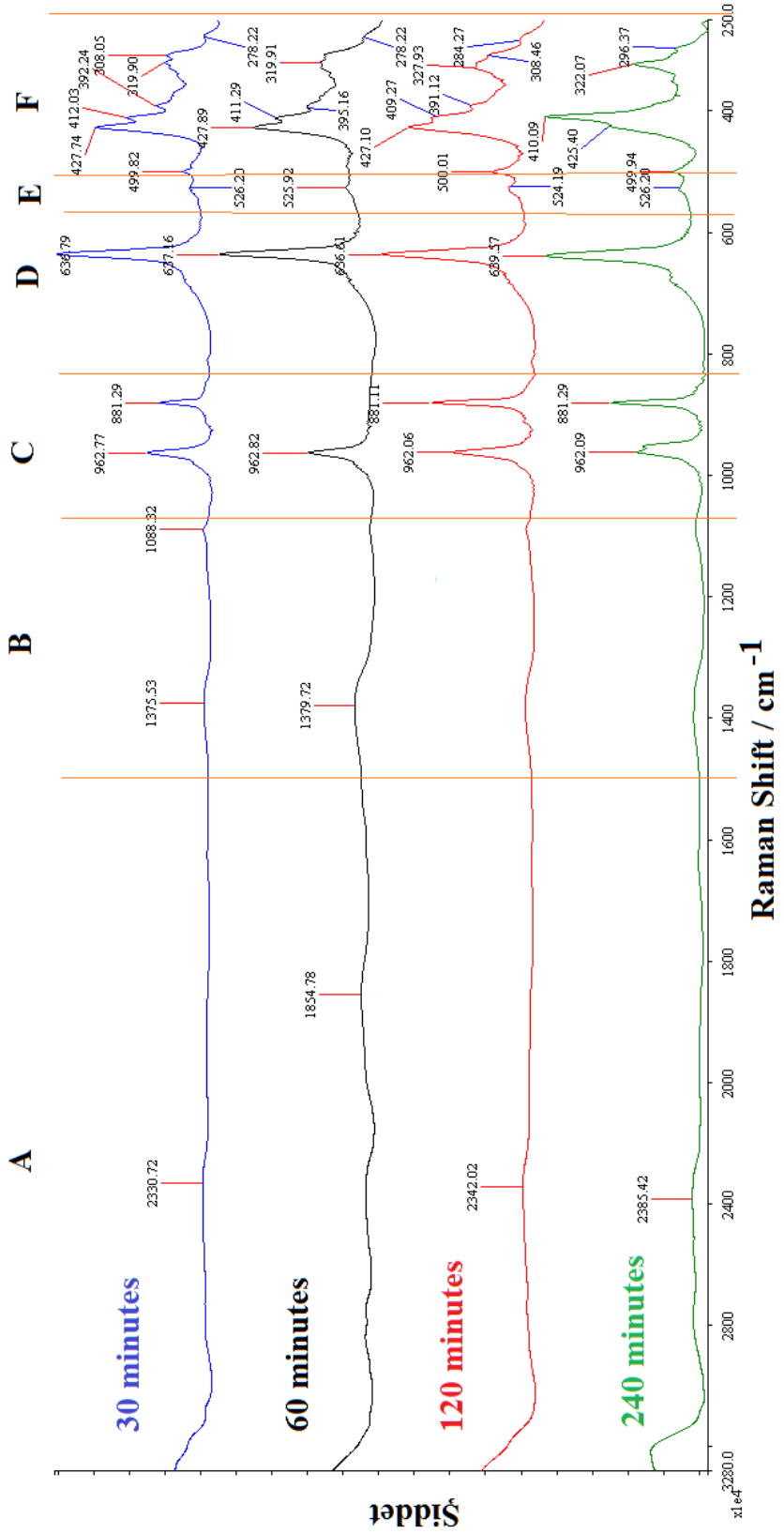
Şekil 6. 10 Hidrotermal metot ile 100^{o}C' de sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları



Şekil 6. 11 Hidrotermal metot ile 80^{o}C' de sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları



Şekil 6. 12 Hidrotermal metot ile 90^{o}C’ de sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları



Şekil 6. 13 Hidrotermal metot ile 100^{o}C' de sentezlenen ürünlerin Raman spektrumlar

Hidrotermal metotla üretilmiş ürünlerin Raman spektrumları Şekil 6.11 ile Şekil 6.13 arasında yer almaktadır. Elde edilen spektrumlar incelenerek ortaya çıkan piklerin belirli aralıklarda yoğunlaştığı aralıklar FT-IR spektrumlarının yorumlanmasında olduğu gibi harflerle isimlendirilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde;

- Yaklaşık 1500 cm^{-1} band değerine kadar olan A bölgesi reaksiyona girmemiş hammaddelerden kaynaklanan gerilmeyi,

- 1500 – 1080 cm^{-1} band aralığındaki B bölgesi asimetrik dört bağlı B – O gerilmesini,

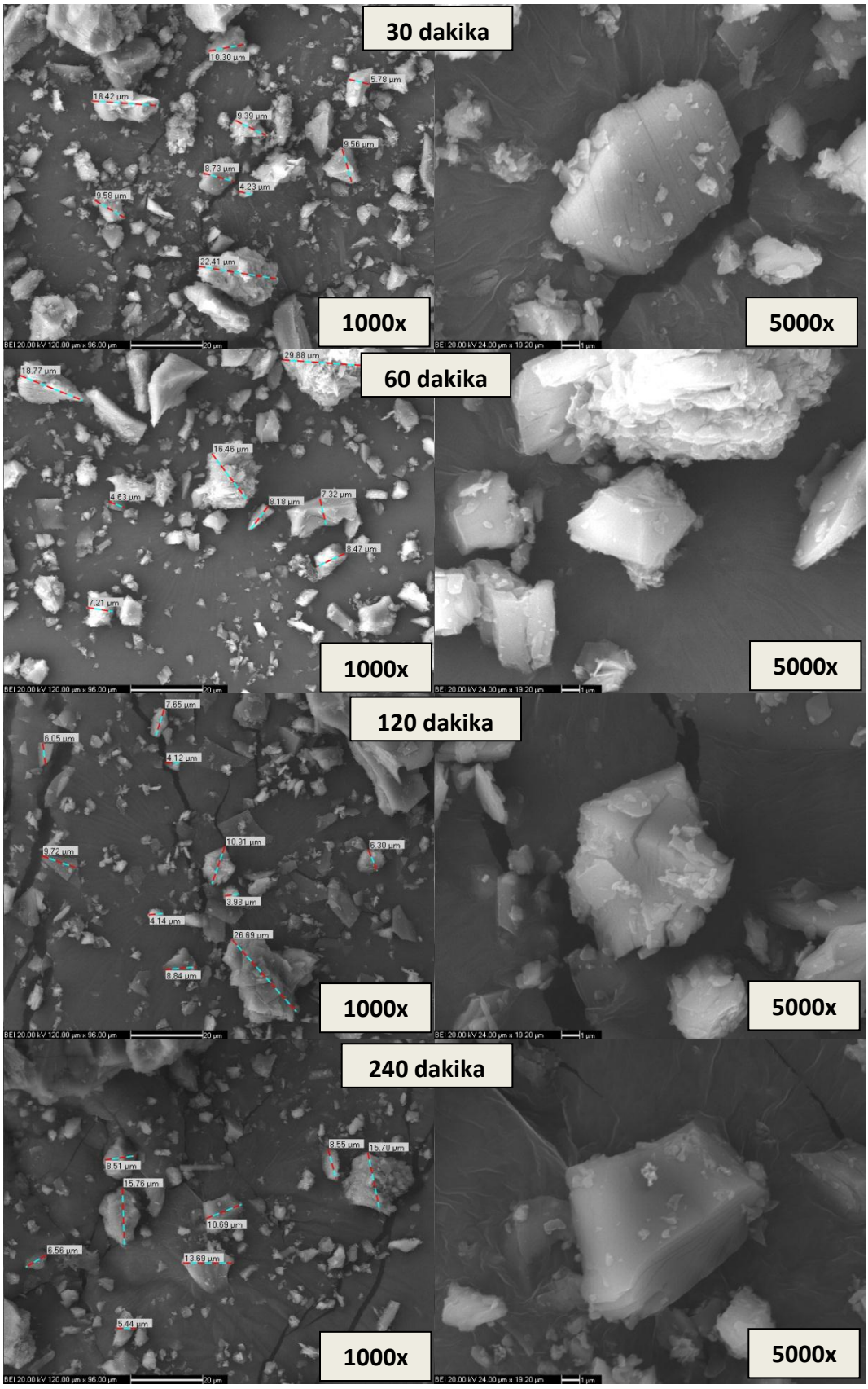
- 1080 – 880 cm^{-1} band aralığını gösteren C bölgesi simetrik üç bağlı B – O gerilmesini,

- 880 – 590 cm^{-1} band aralığını ifade eden D bölgesi $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$ ve $[[B_3O_3(OH)_4]^-$ anyonları karışımından kaynaklanan gerilimi,

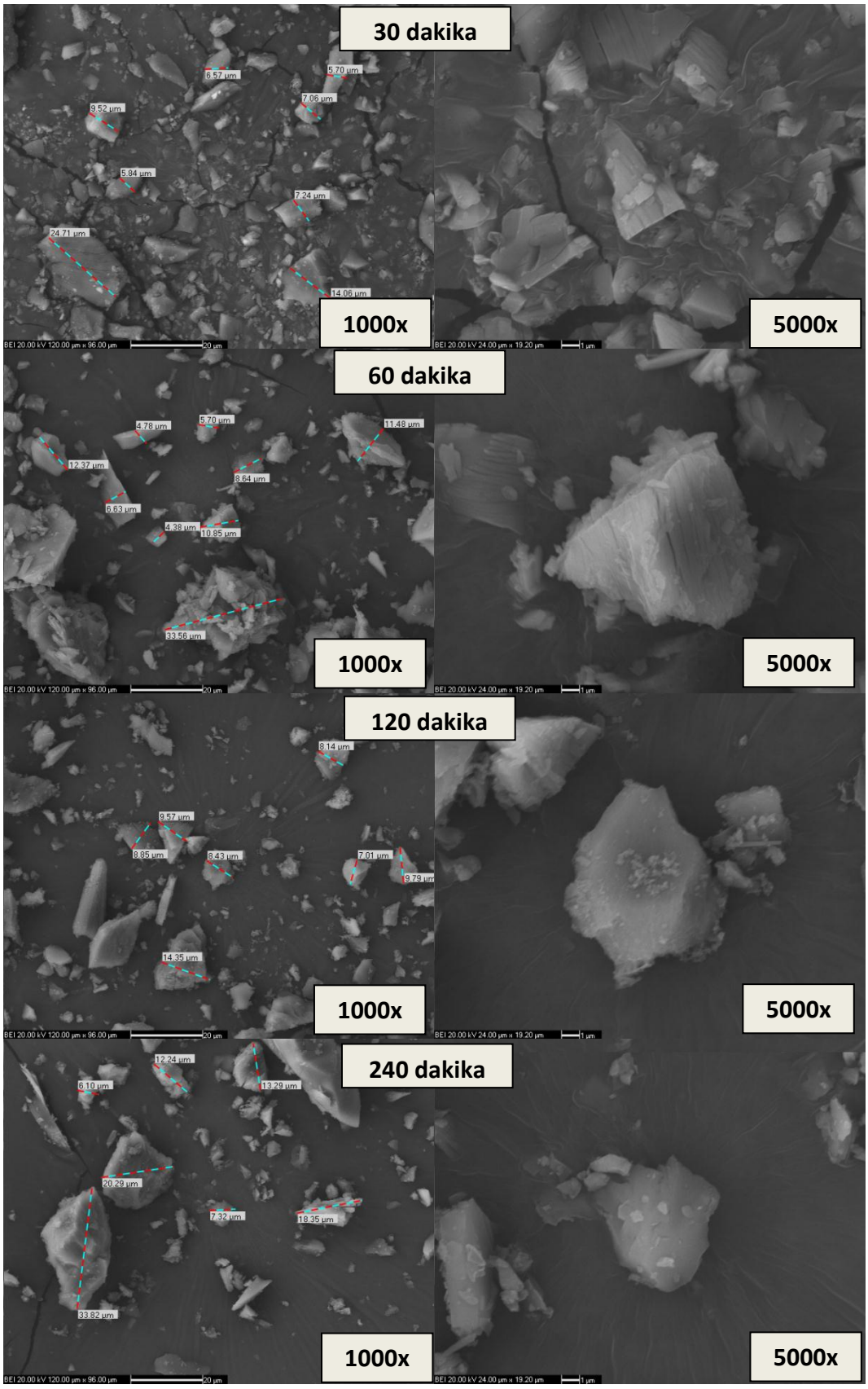
- 590 – 450 cm^{-1} band aralığındaki E bölgesi üç bağlı B – O karışımından kaynaklanan gerilimleri ve

- Son olarak 450 cm^{-1} altındaki band değerlerinden oluşan F bölgesi ise dört bağlı B – O titreşimlerinden oluşmaktadır.

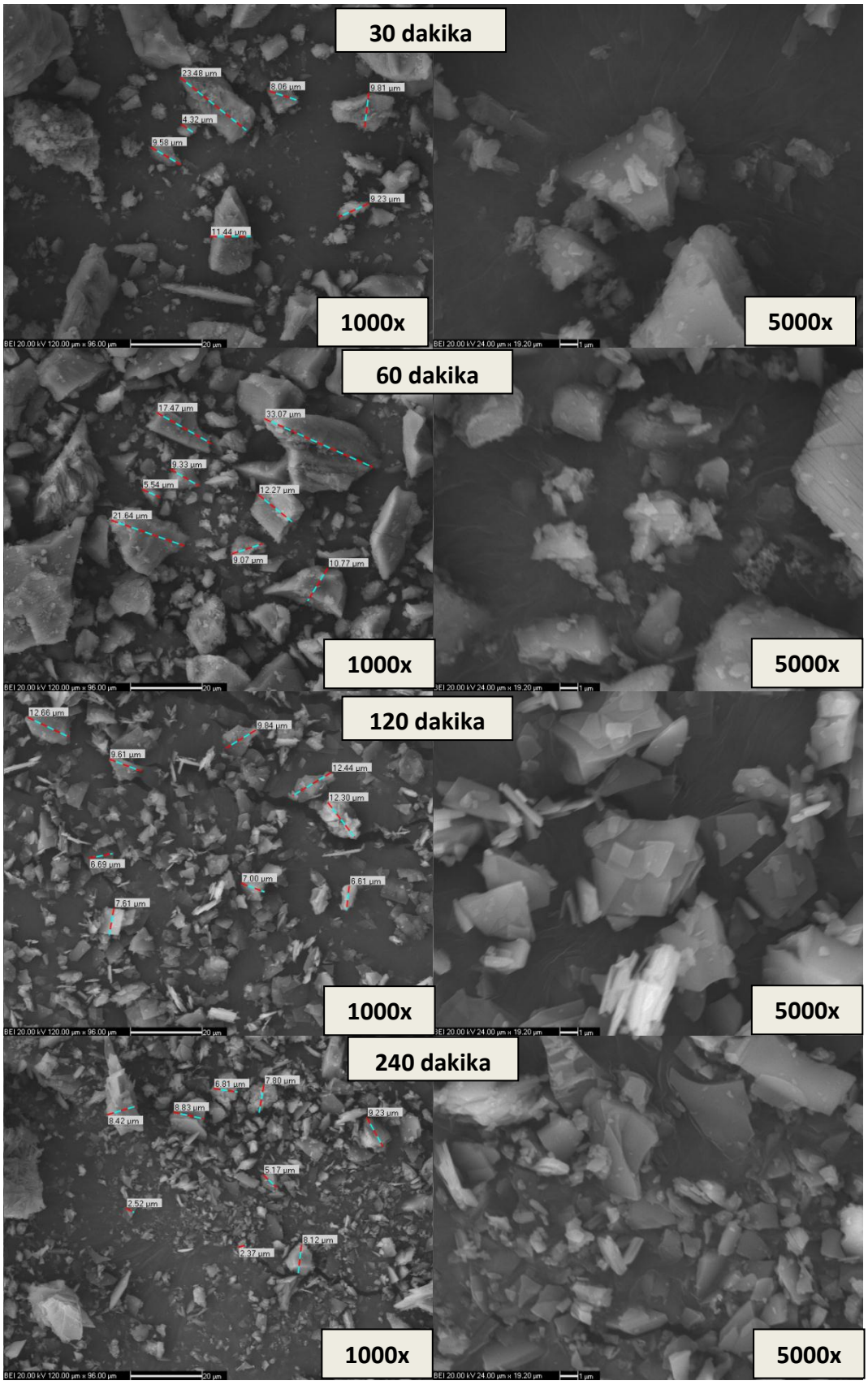
Üretilen ürünlerin 1000 ve 5000 büyütme oranları için SEM yüzey görüntüleri Şekil 6.15 ile Şekil 6.17 arasında yer almaktadır. Yüzey görüntüleri incelendiğinde, artan reaksiyon sıcaklığıyla birlikte yuvarlak kenarlardan daha köşeli kristallere döndüğü, daha şeffaf bir görüntüye yaklaştığı görülmektedir. İlerleyen reaksiyon süresiyle birlikte sentezlenen ürünün daha küçük tanecikli yapıların oluştuğu dikkat çekmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, 100^oC reaksiyon sıcaklığı ve 240 dakika reaksiyon süresi için 2.37 – 9.23 µm aralığında ürün sentezlenmiştir.



Şekil 6. 14 Hidrotermal metot ile 80^{o}C' de sentezlenen ürünlerin SEM yüzey görüntüleri



Şekil 6. 15 Hidrotermal metot ile 90^{o}C' de sentezlenen ürünlerin SEM yüzey görüntüleri



Şekil 6. 16 Hidrotermal metotla 100^{o}C' de sentezlenen ürünlerin SEM yüzey görüntüleri

6.3 Termal Metotla Üretilen Minerallerin Karakterizasyon Sonuçları

Termal metotla 800, 900 ve 1000^{o}C reaksiyon sıcaklığında farklı mol oranlarında üretilmiş numunelerin XRD sonuçlarının karşılaştırılması Çizelge 6.4 ile 6.6 arasında yer almaktadır.

Çizelge 6. 4 Termal yöntem ile 800^{o}C'de sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları

Reaksiyon Sıcaklığı - 800^{o}C																
Süre (dk)		30					60					240				
Mol Oranı		2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4
Referans Numaraları	01-075-1807	58	43	49	37	38	53	53	57	43	30	61	60	57	26	42
	01-086-0531	16	8	29	4	5	11	20	26	4	18	24	35	15	15	27
	01-073-2232	_	_	_	_	7	_	_	_	_	-	_	_	_	-	23
	00-031-0787	_	_	_	_	-	_	_	_	_	23	10	28	_	_	_
	01-076-0666	_	_	_	33	45	_	_	_	18	_	_	_	_	_	_

800^{o}C sıcaklıkta üretilen ürünlerin XRD skorları incelendiğinde genel olarak susuz magnezyum borat mineralleri olan "01-075-1807" referans koduna sahip "kotoit" ve "01-086-0531" referans koduna sahip "suanit" minerallerinin üretildiği görülmektedir. Tüm reaksiyon sürelerinde düşük mol oranlarında (1:2 ve 1:4) ek faz oluşumları gerçekleşmektedir. Bu faz oluşumları sırasıyla farklı kafes parametrelerine sahip "01-073-2232", "00-031-0787" ve "01-076-0666" referans kodlarına sahip "magnezyum borat" yapılarıdır.

900^{o}C sıcaklıkta üretilen ürünler 800^{o}C'de sentezlenen ürünlere benzer olarak "01-075-1807" kodlu "kotoit" ve "01-086-0531" kodlu "suanit" minerallerinin yanı sıra "00-031-0787" ve düşük mol oranlarında "01-083-0625" referans kodlarına sahip "magnezyum borat" sentezlenmiştir.

Çizelge 6. 4 Termal yöntem ile 900^{o}C'de sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları

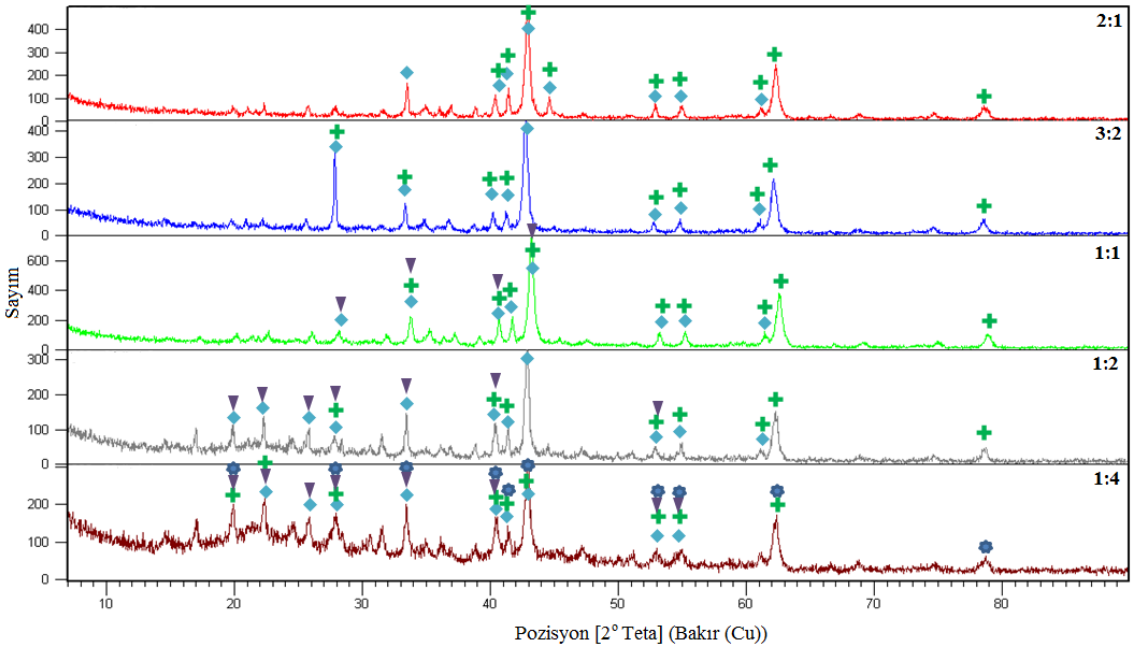
Reaksiyon Sıcaklığı - 900^{o}C																
Süre (dk)		30					60					240				
Mol Oranı		2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4
Referans Numaraları	01-075-1807	57	4	39	44	32	56	56	56	47	53	55	60	48	36	14
	01-086-0531	13	4	13	20	5	20	26	33	23	34	26	22	32	25	12
	00-031-0787	-	-	13	50	44	17	10	16	25	46	22	25	21	28	13
	01-083-0625	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 6. 5 Termal yöntem ile 1000^{o}C'de sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları

Reaksiyon Sıcaklığı - 1000^{o}C																
Süre (dk)		30					60					240				
Mol Oranı		2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4	2:1	3:2	1:1	1:2	1:4
Referans Numaraları	01-075-1807	55	-	-	-	-	52	57	-	-	-	62	62	47	-	-
	01-073-2232	35	34	40	44	25	36	41	46	37	36	36	41	46	46	37
	01-083-0625	-	43	44	66	18	-	-	47	32	43	-	-	-	27	34

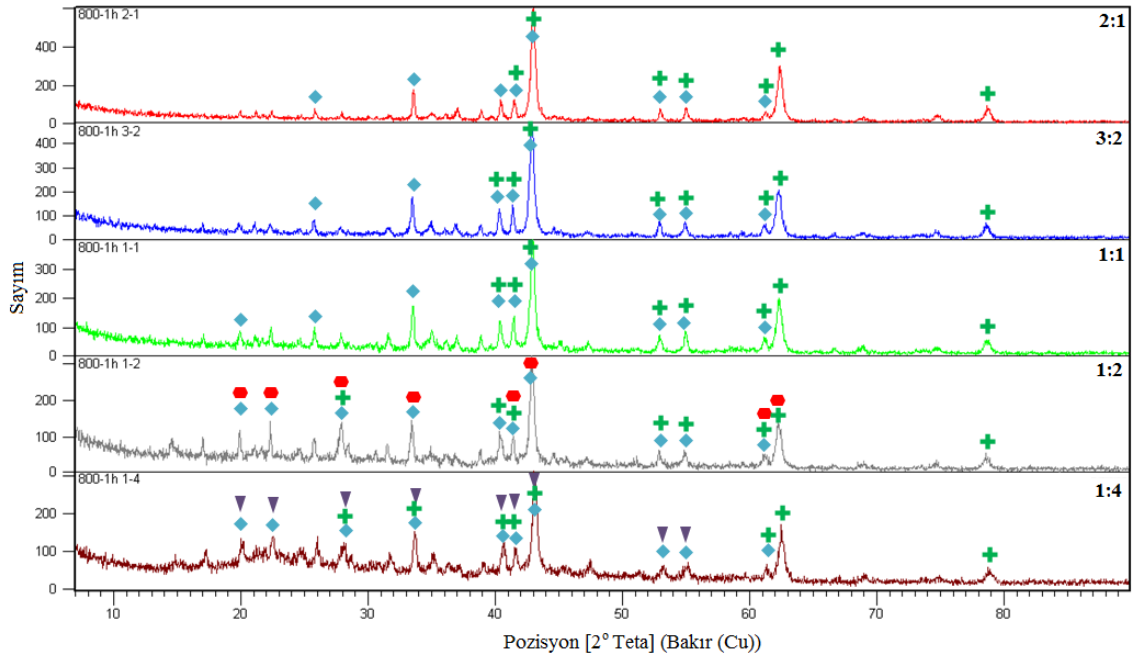
1000^{o}C sentezlenen ürünlerde düşük sıcaklıkta üretilen diğer ürünlerden farklı olarak sürekli fazın "01-073-2232" kodlu "magnezyum borat" mineralinin yanında kotoit ve kafes parametresi farklı olan magnezyum borat minerali sentezlenmiştir.

Farklı reaksiyon sıcaklıklarına ve kalsinasyon sürelerine bağlı olarak elde edilen XRD paternleri Şekil 6.17 ile Şekil 6.25 arasında yer almaktadır.



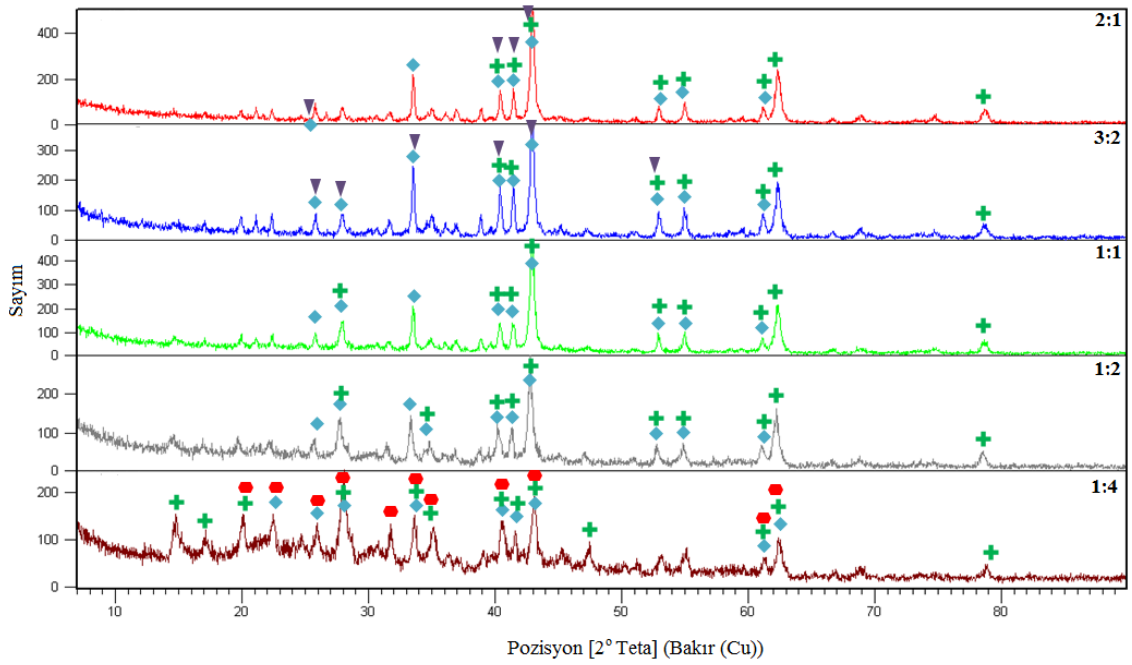
Şekil 6. 17 Termal metot ile 800°C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri

◆-01-075-1807, ✚ -01-086-0531, ⬢ -01-073-2232, ▼-00-031-0787



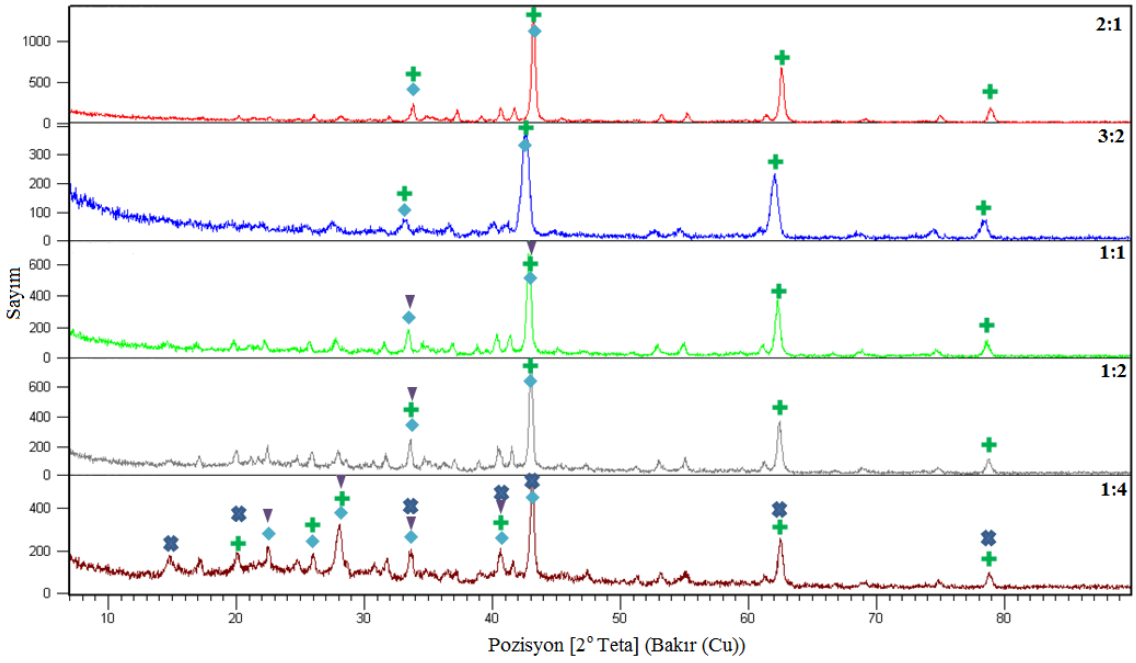
Şekil 6. 18 Termal metot ile 800°C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri

◆-01-075-1807, ✚ -01-086-0531, ⬢ -01-073-0666, ▼-00-031-0787



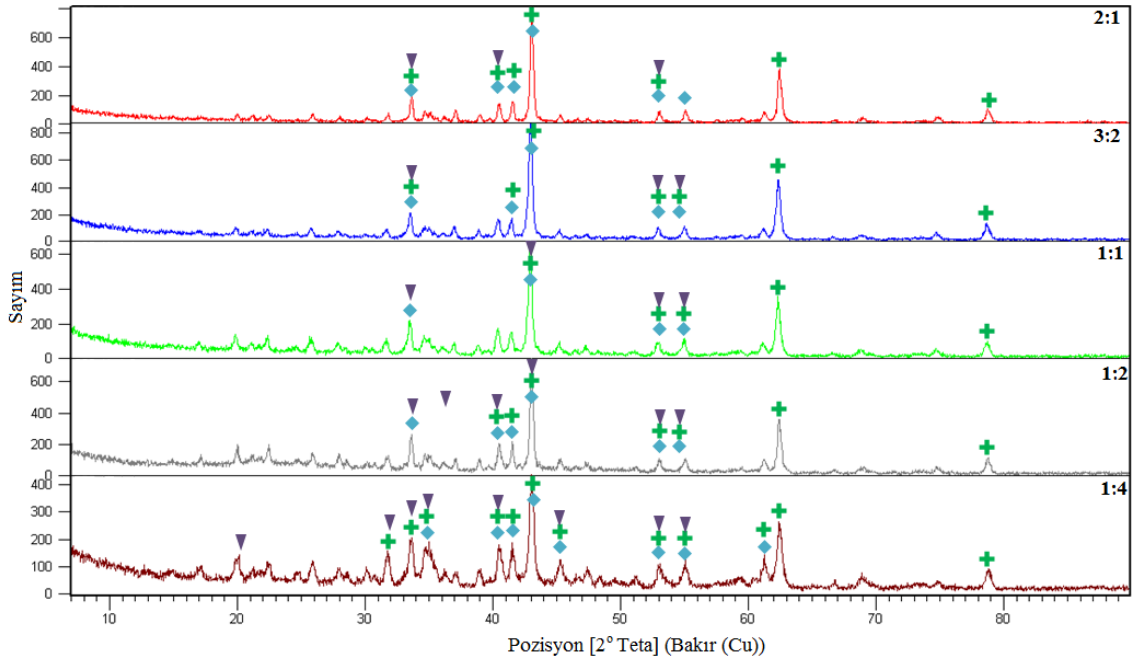
Şekil 6. 19 Termal metot ile 800°C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri

◆-01-075-1807, ✚ -01-086-0531, ⬢ -01-073-0666, ▼-00-031-0787



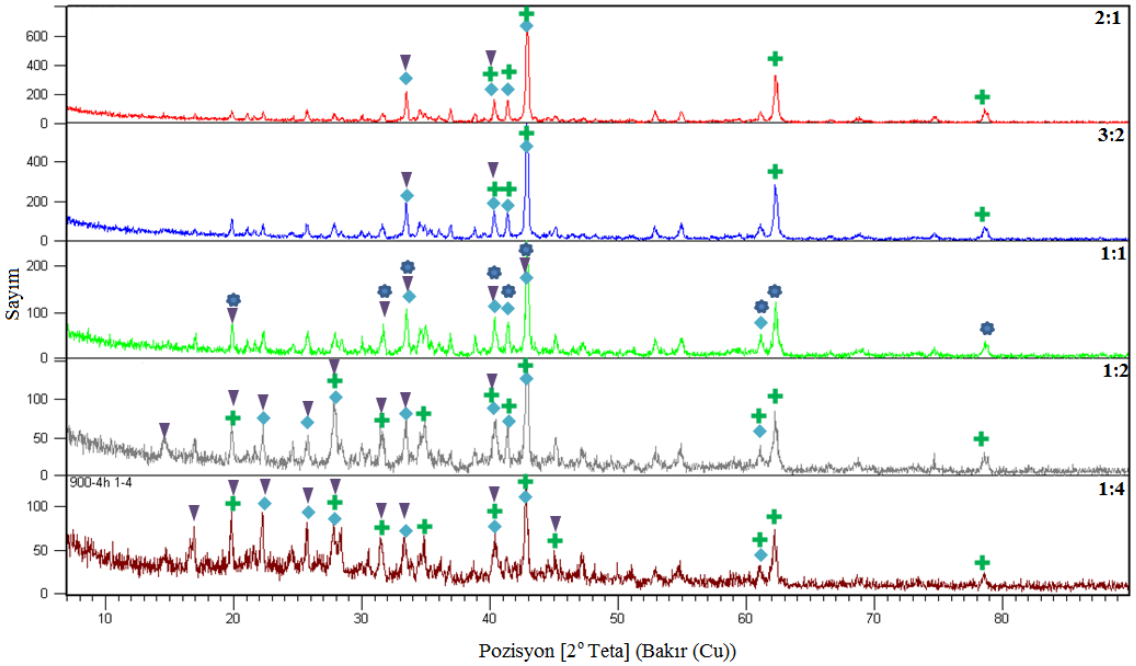
Şekil 6. 20 Termal metot ile 900°C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri

◆-01-075-1807, ✚ -01-086-0531, ✖ -01-063-0625, ▼-00-031-0787



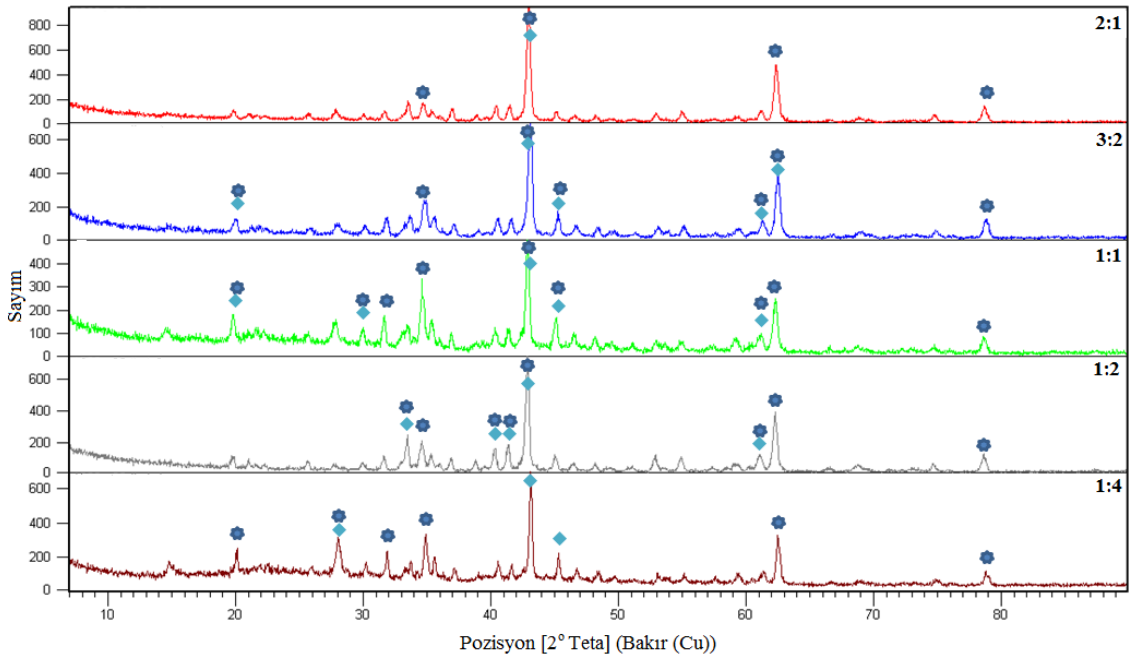
Şekil 6. 21 Termal metot ile 900°C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri

◆-01-075-1807, ✚ -01-086-0531, ▼-00-031-0787



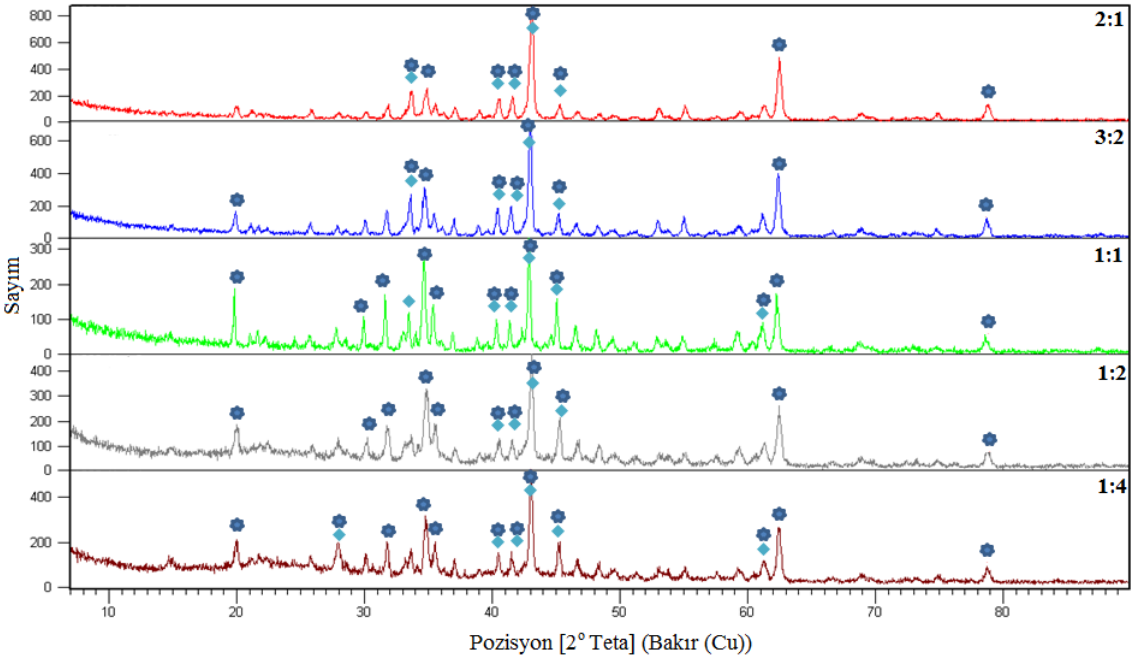
Şekil 6. 22 Termal metot ile 900°C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri

◆-01-075-1807, ✚ -01-086-0531, ⬢ -01-073-2232, ▼-00-031-0787



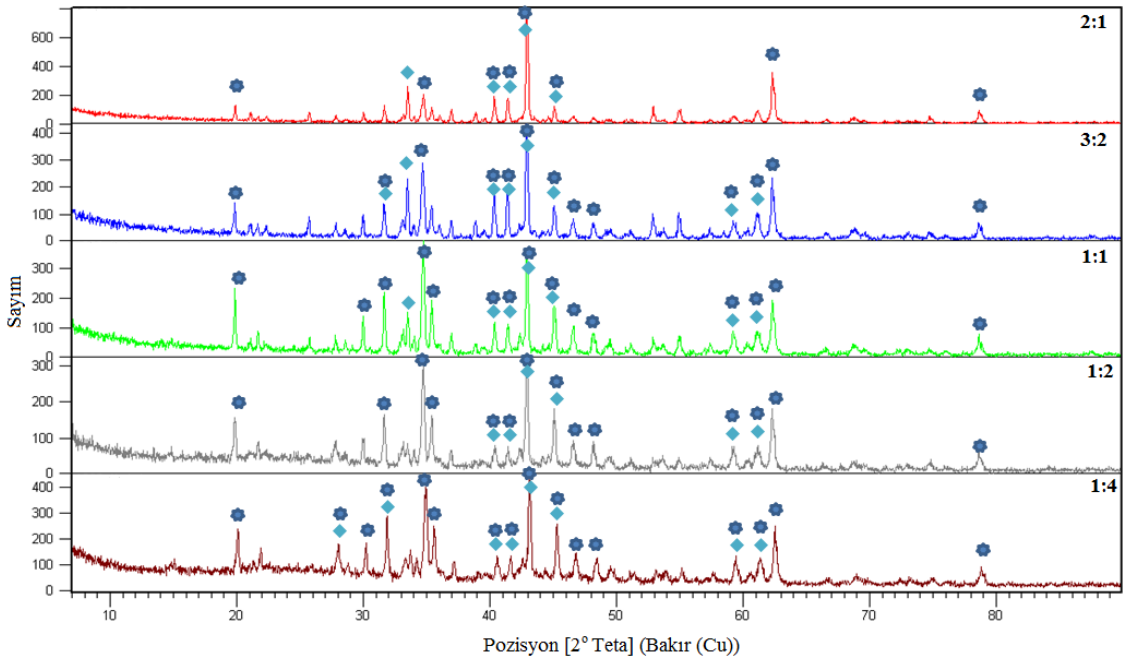
Şekil 6. 23 Termal metot ile 1000°C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri

◆-01-075-1807, ✿ -01-073-2232



Şekil 6. 24 Termal metot ile 1000°C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri

◆-01-075-1807, ✿ -01-073-2232



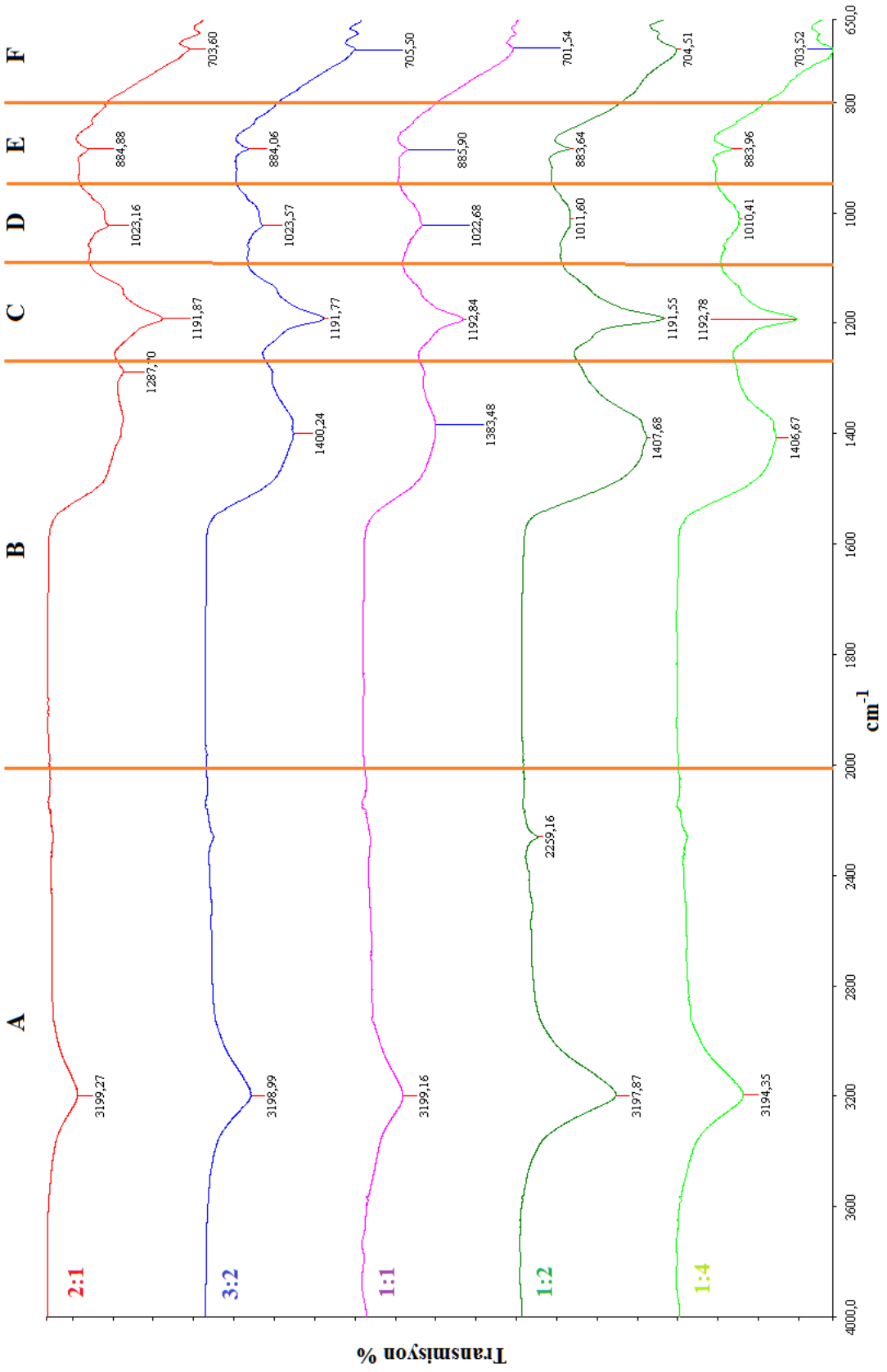
Şekil 6. 25 Termal metot ile 1000°C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin XRD paternleri

◆-01-075-1807, ✿ -01-073-2232

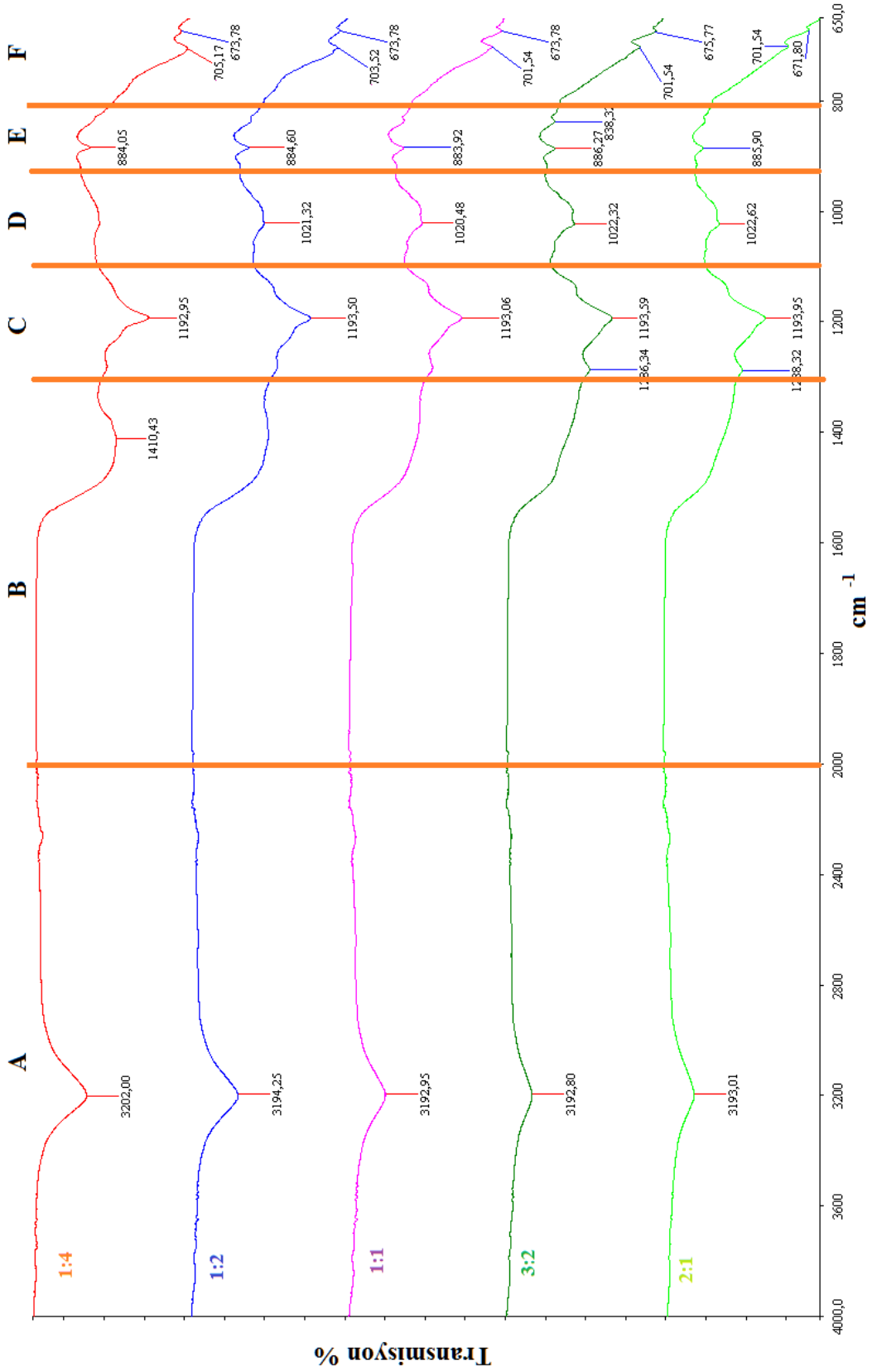
Yapılan tüm denemelerde; değişen reaktif mol oranları, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile birlikte yapıdaki faz değişimleri gerçekleşmektedir. $MgO:H_3BO_3$ mol oranı 2:1'den 1:4'e azalan değerlerine göre tüm reaksiyon sürelerinde 3:2 ve 1:1 oranları için daha yüksek skorlar elde edilmiştir.

Reaksiyon sıcaklıkları dikkate alındığında artan sıcaklıkla birlikte ürünlerdeki mineral çeşitliliğinin azalması yönünde en uygun sonuçların 1000°C'de yer aldığı belirlenmiştir. Üretilen ürünler reaksiyon sürelerine göre değerlendirildiğinde en yüksek skorlar 240 dakika sürede sentezlenen ürünlerde ortaya çıkmaktadır.

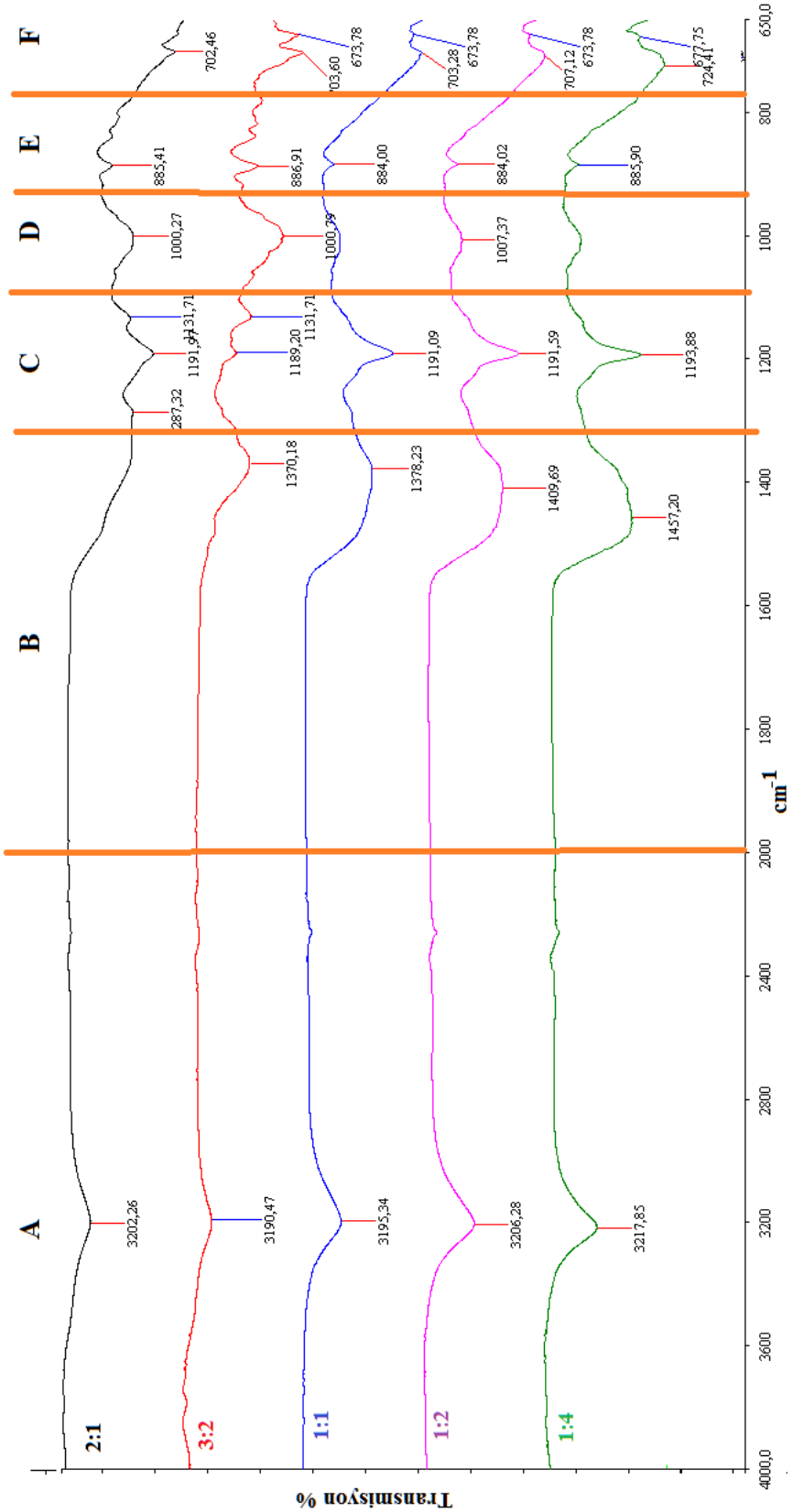
Kimlik belirleme analizlerinin ardından ürünleri FT-IR analizlerinin yorumlanmasına geçilmiştir. Termal metotla üretilmiş ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 6.26 ile Şekil 6.34 arasında yer almaktadır. Elde edilen spektrumlar incelenerek ortaya çıkan piklerin belirli aralıklarda yoğunlaştığı aralıklar harflerle isimlendirilmiştir.



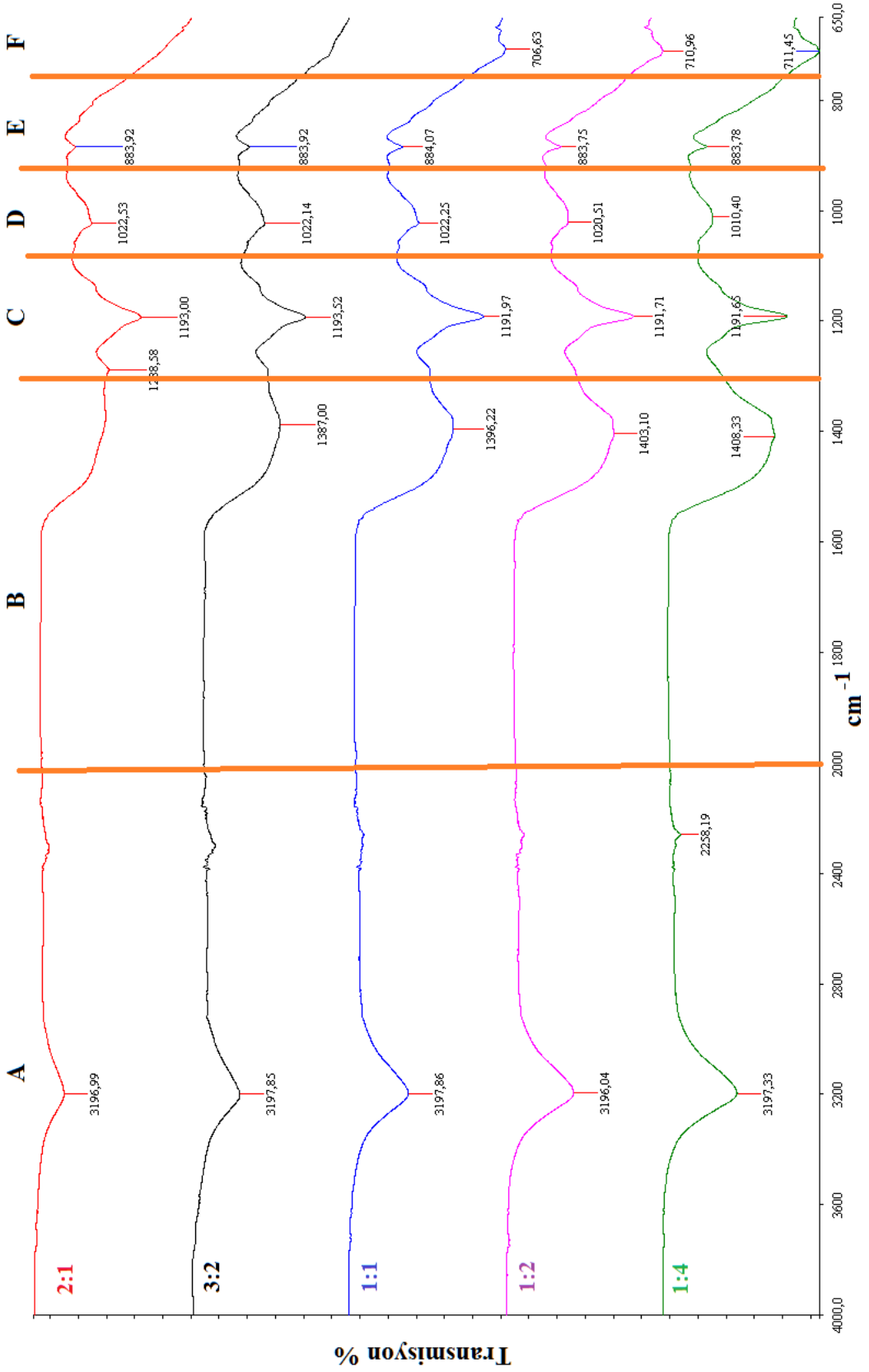
Şekil 6. 26 Termal metotla 800°C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları



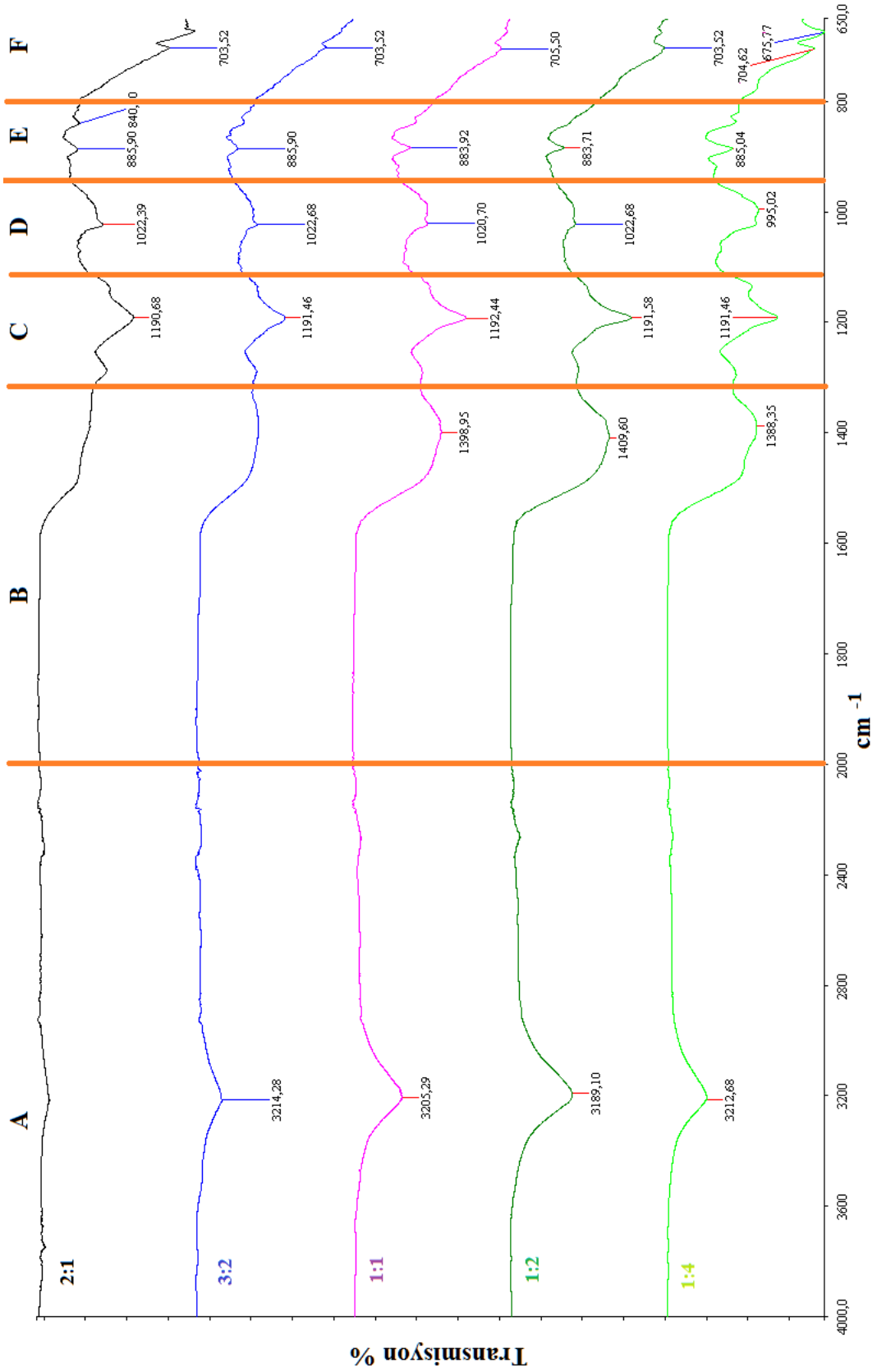
Şekil 6. 27 Termal metotla 800°C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları



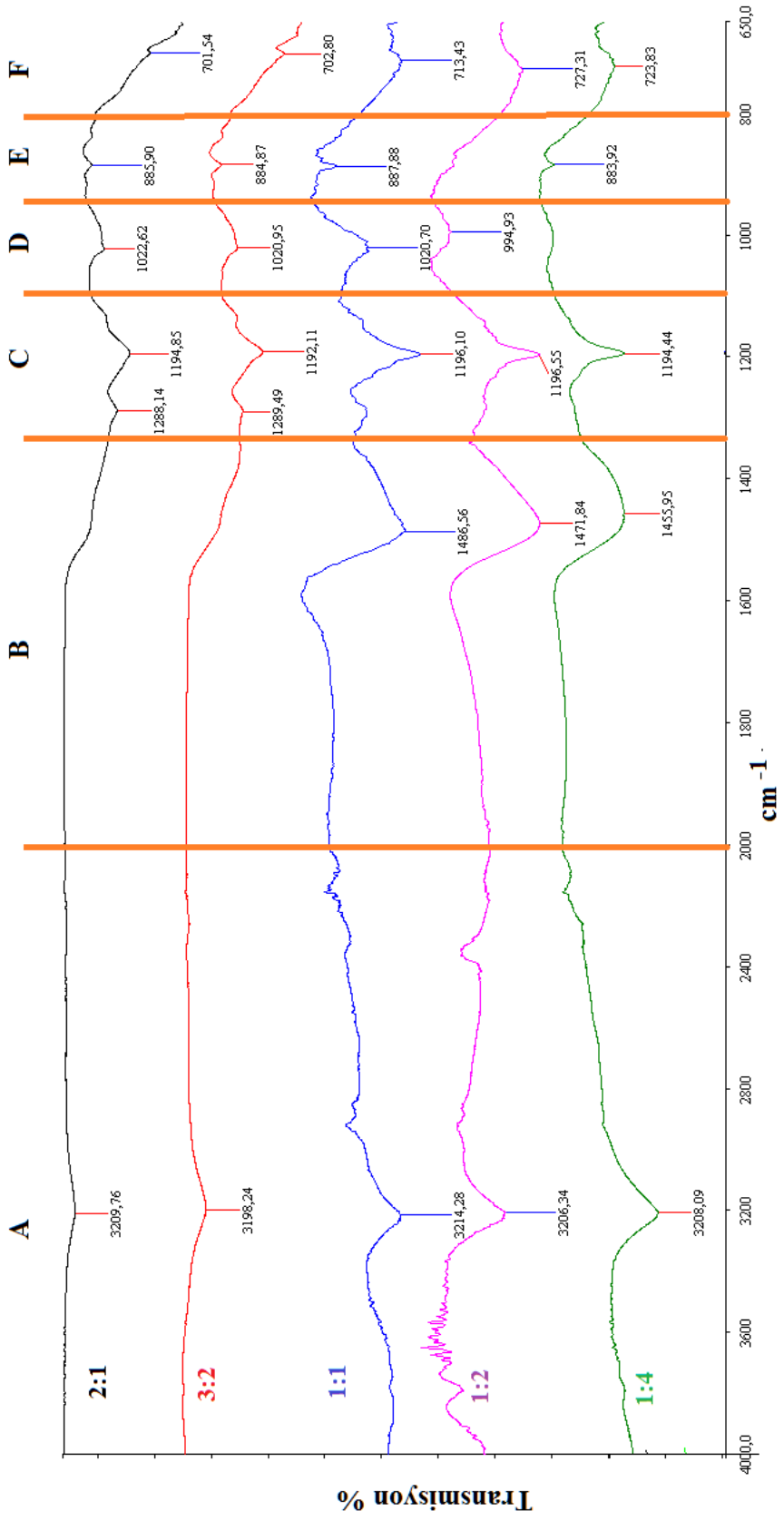
Şekil 6. 28 Termal metotla 800^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları



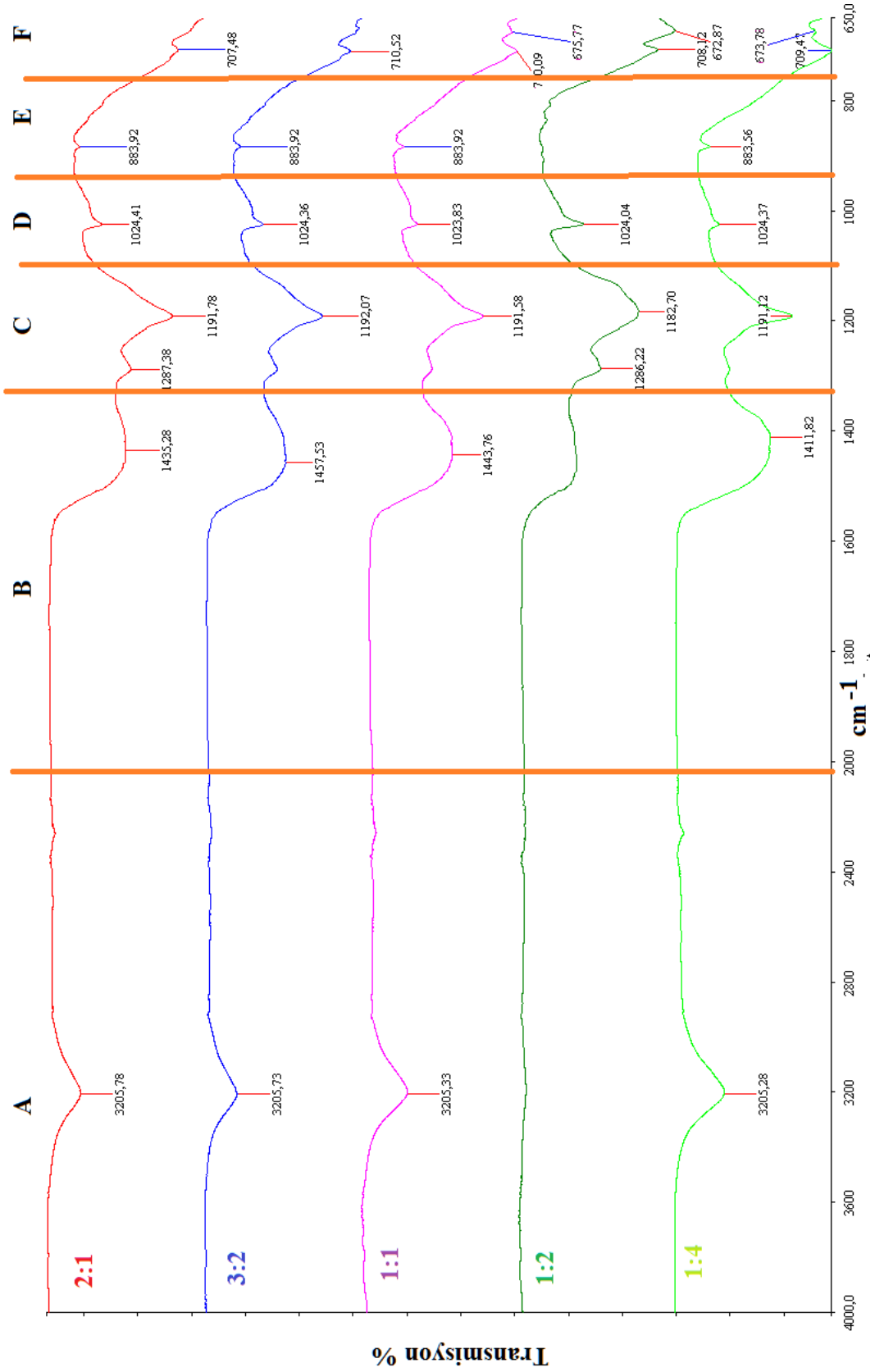
Şekil 6. 29 Termal metotla 900°C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları



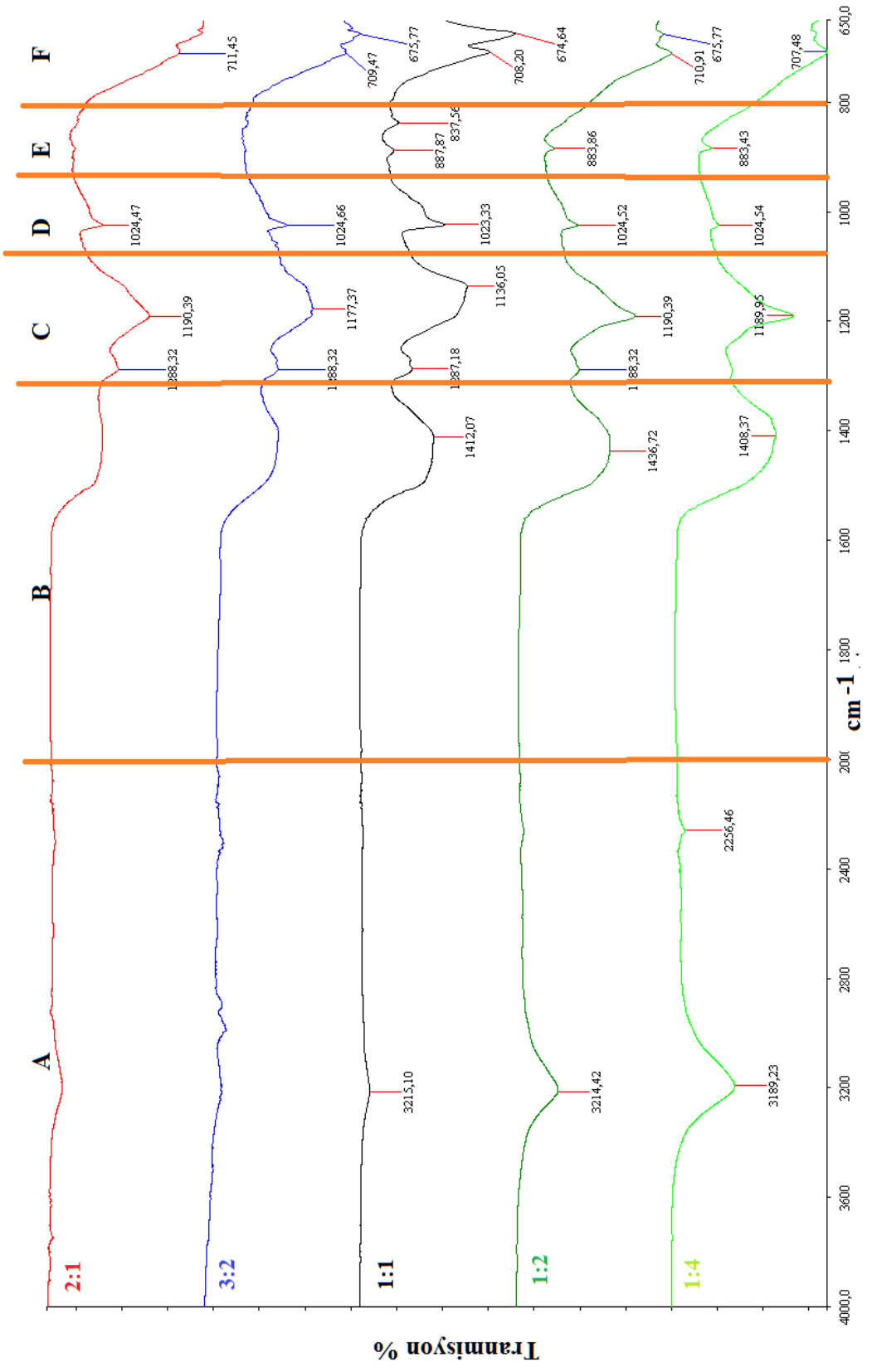
Şekil 6. 30 Termal metotla 900°C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları



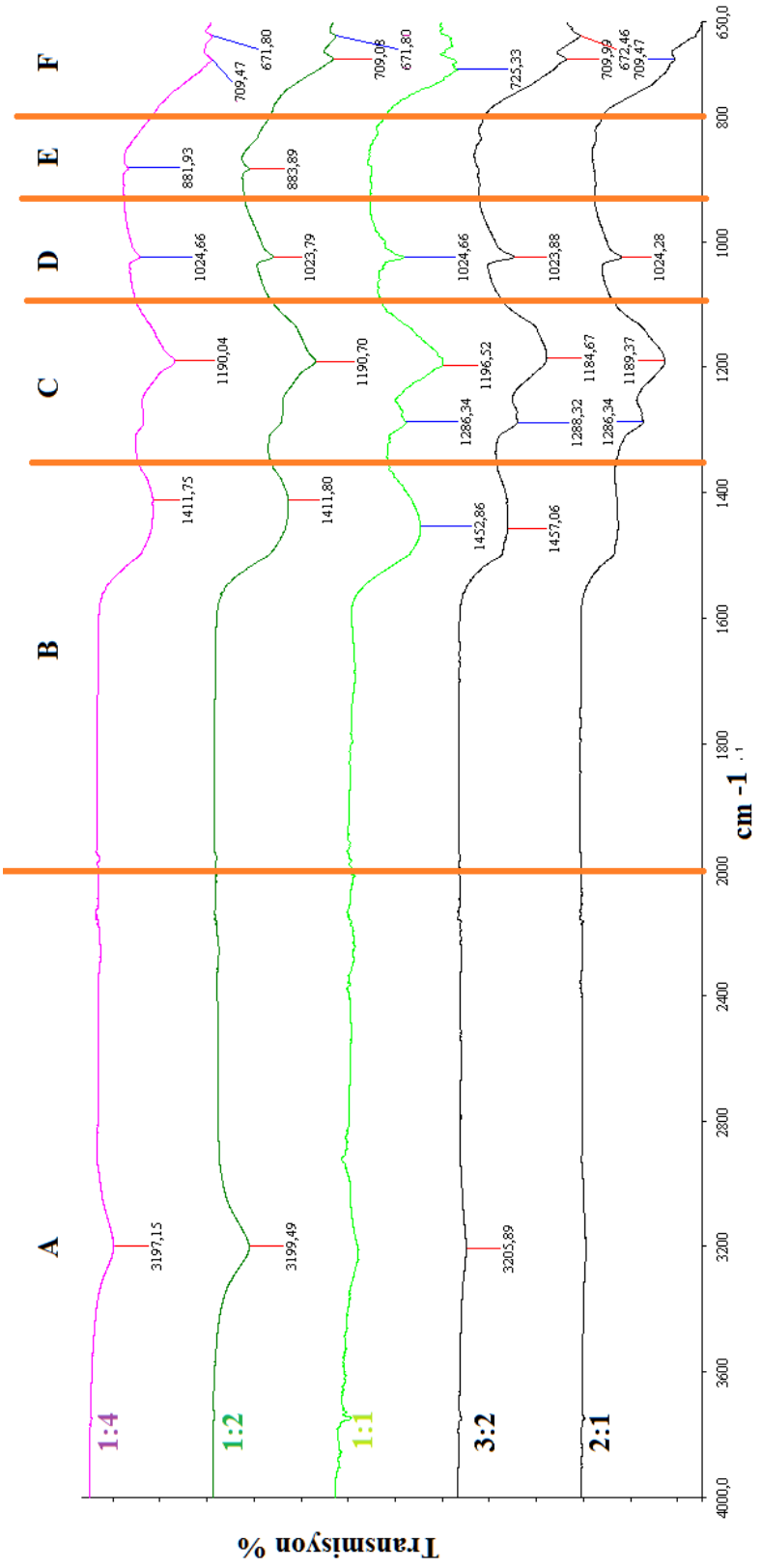
Şekil 6. 31 Termal metotla 900°C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları



Şekil 6. 32 Termal metotla 1000°C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları



Şekil 6. 33 Termal metotla 1000°C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları



Şekil 6. 34 Termal metotla 1000^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları

Spektrumların benzer aralıklar sergilemesi benzer karakteristik özellikler sergileyen numuneler üretildiğini ifade edebilmektedir. Elde edilen FT-IR spektrumlarına ait bölgelerin açıklamaları Hidrotermal metotla elde edilmiş pik bölgelerine benzer yolla şu şekildedir:

- 1500 cm^{-1}'den daha önceki pikler ortamda reaksiyona girmeyen borik miktarından kaynaklanmaktadır.

- Band bölgesi 1500 – 1100 cm^{-1} arası pikleri içeren bölge asimetrik üç bağlı B – O gerilmesini,

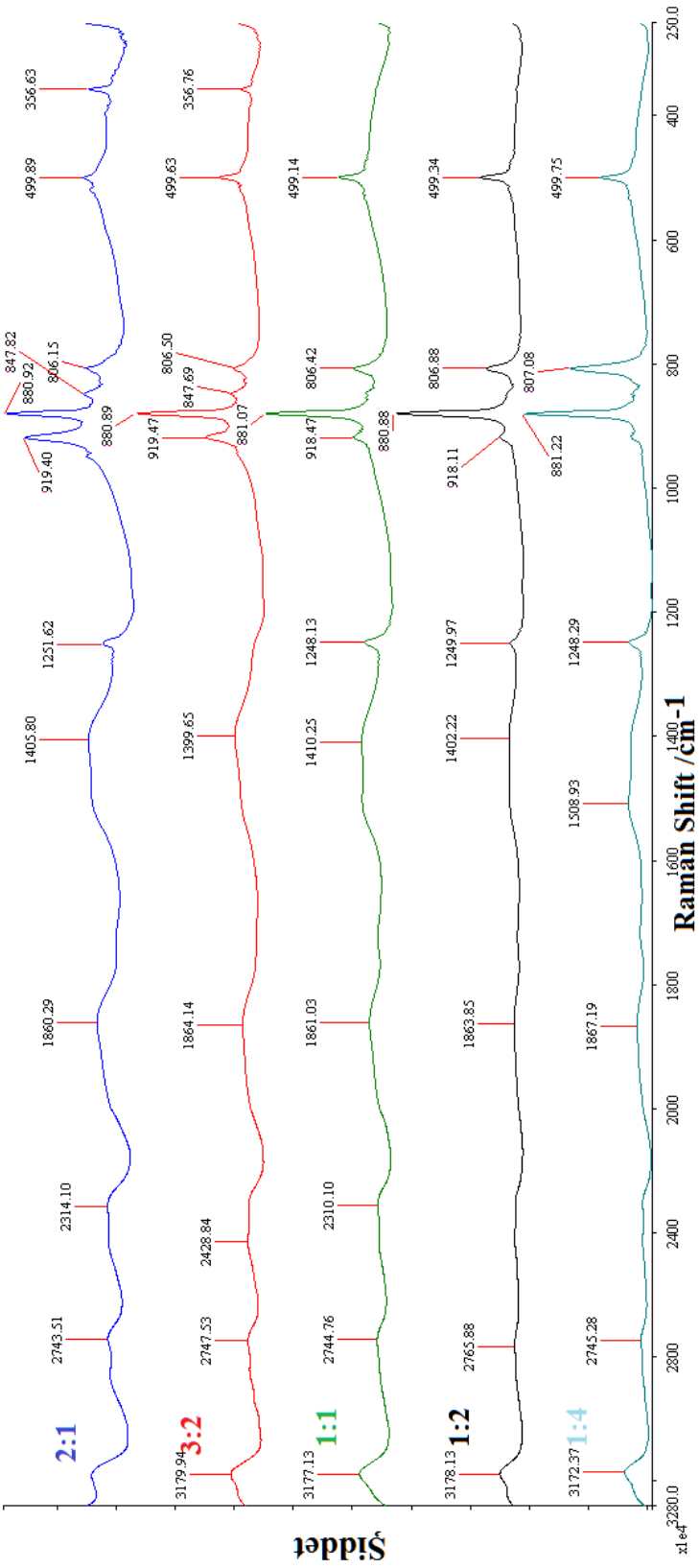
- Band bölgesi 1100 – 800 cm^{-1} arası pikleri içeren bölge düzlem için OH^{-1} titreşimlerini,

- Band bölgesi 800 – 600 cm^{-1} arası pikleri içeren bölge asimetrik dört bağlı B – O gerilmesini,

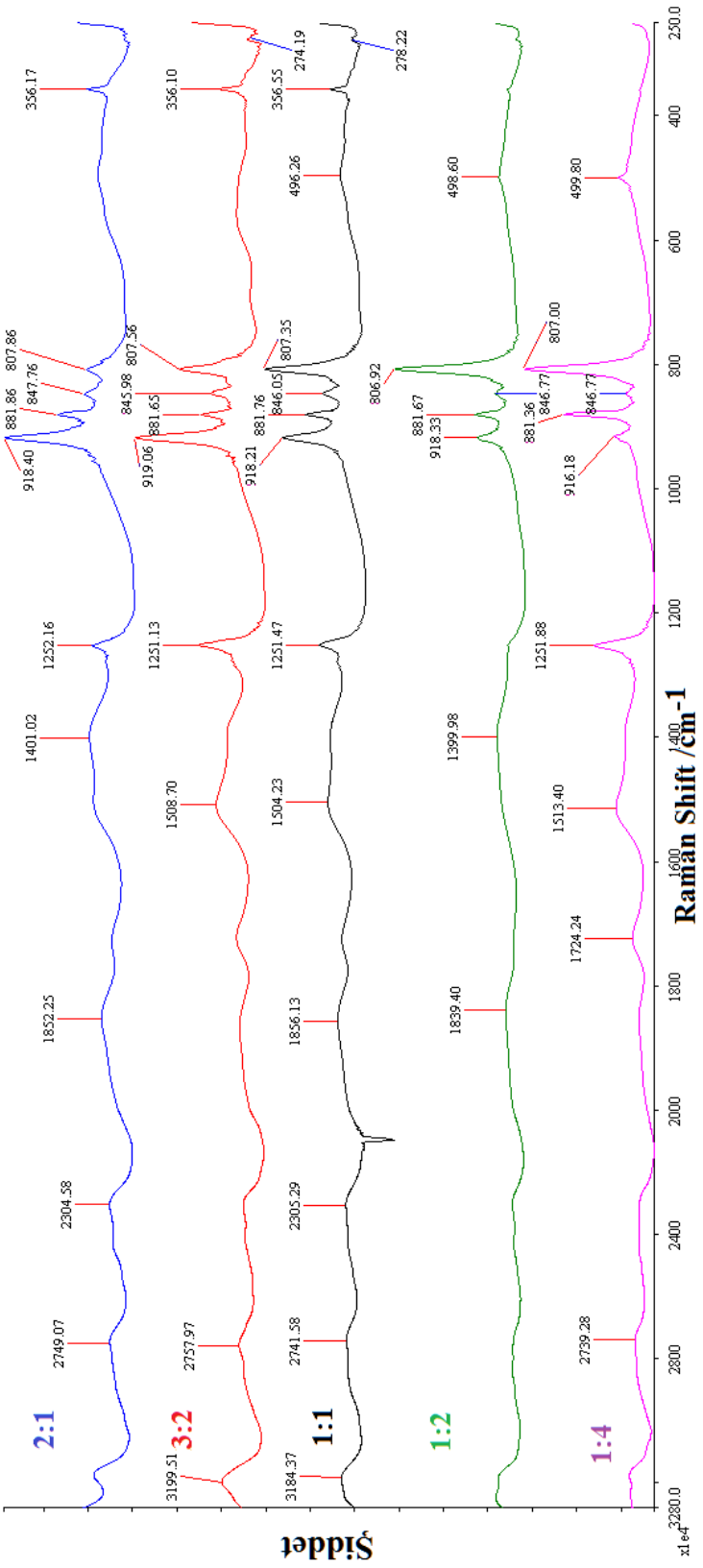
- Band bölgesi 600 – 400 cm^{-1} arası pikleri içeren bölge simetrik üç bağlı B – O gerilmesini ve

- Son olarak 400 cm^{-1} altındaki band değerlerinden oluşan bölge ise düzlem dışı OH^{-1} titreşimlerinden ve üç bağlı B – O titreşimlerini göstermektedir.

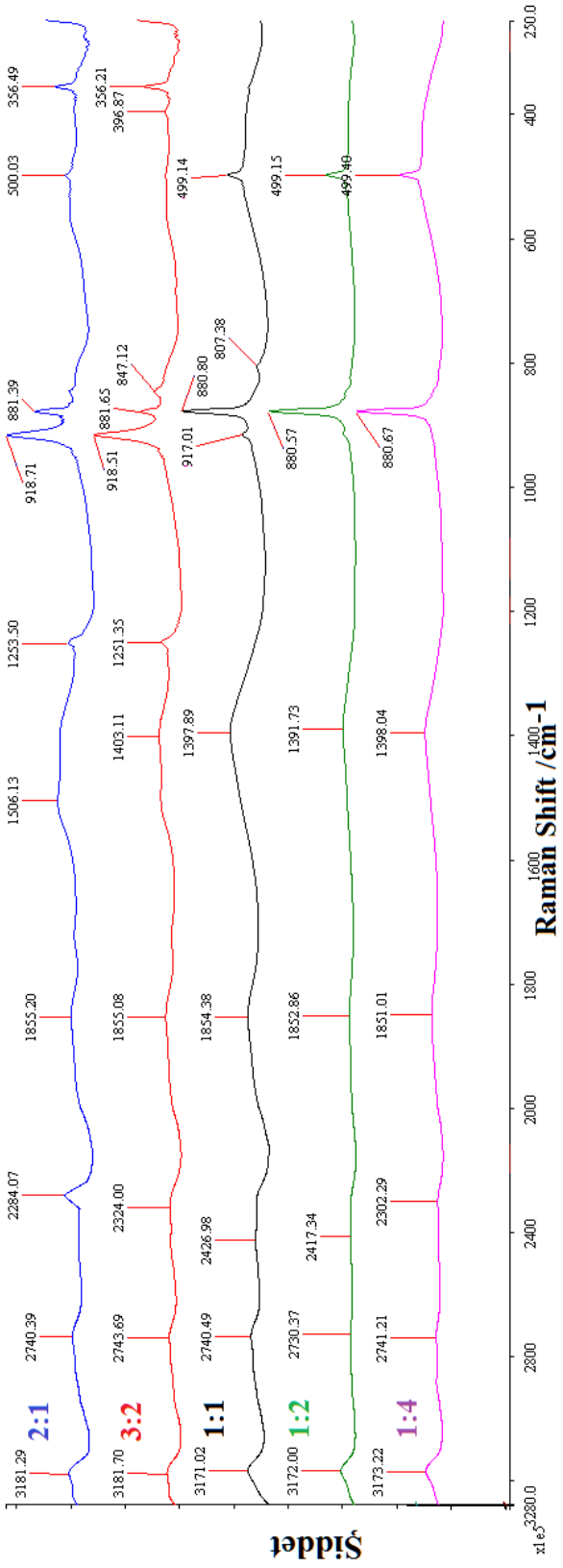
Termal metotla sentezlenmiş ürünlerin Raman spektrumları Şekil 6.35 ile Şekil 6.43 arasında sunulmaktadır.



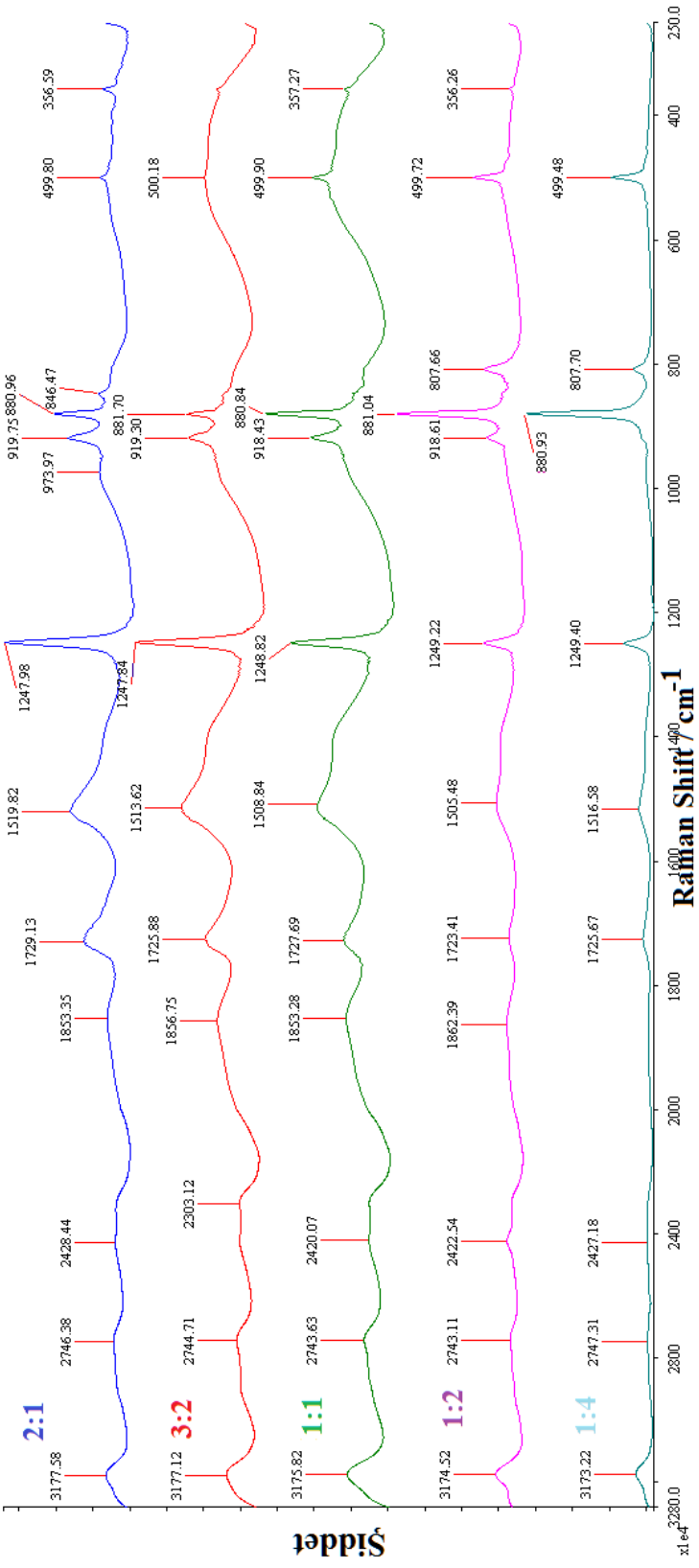
Şekil 6. 35 Termal metotla 800^{o}C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları



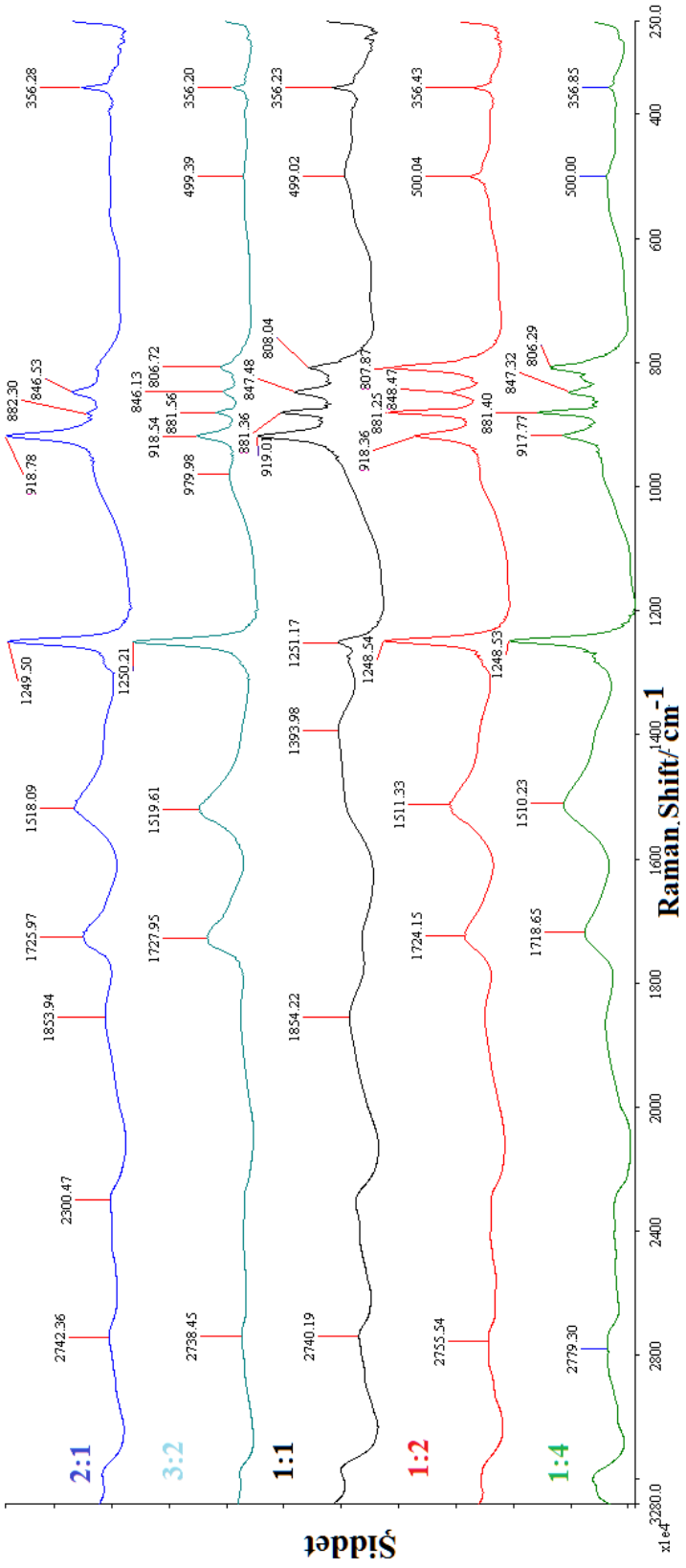
Şekil 6. 36 Termal metotla 800^{o}C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları



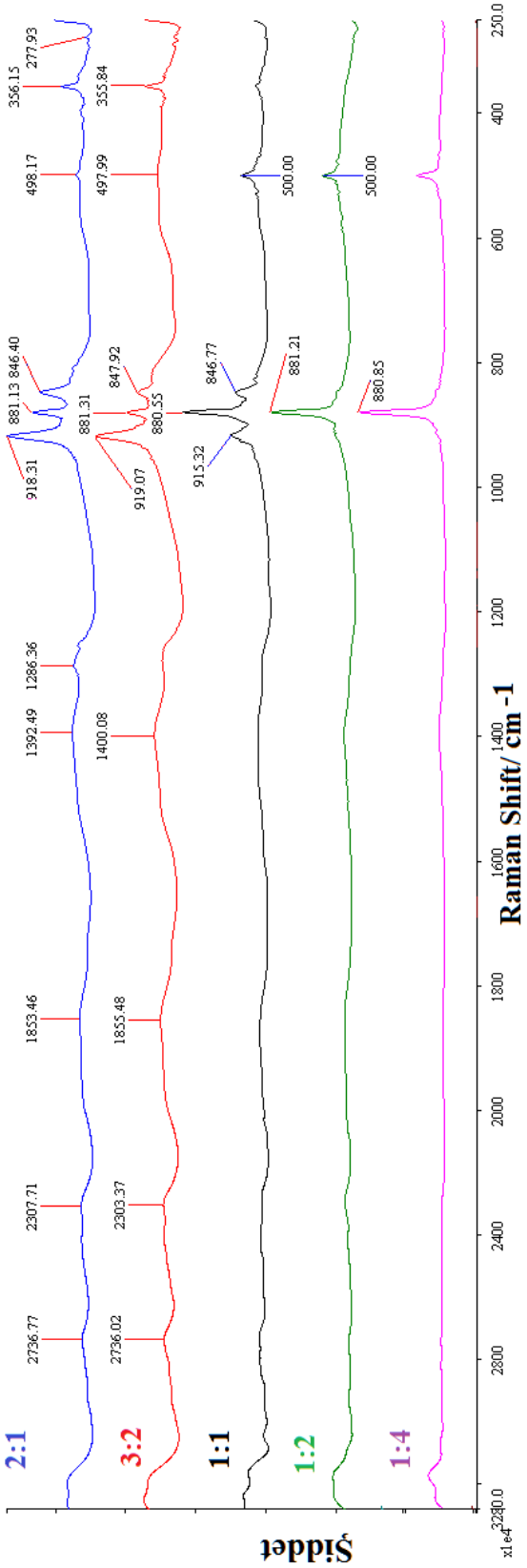
Şekil 6. 37 Termal metotla 800^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları



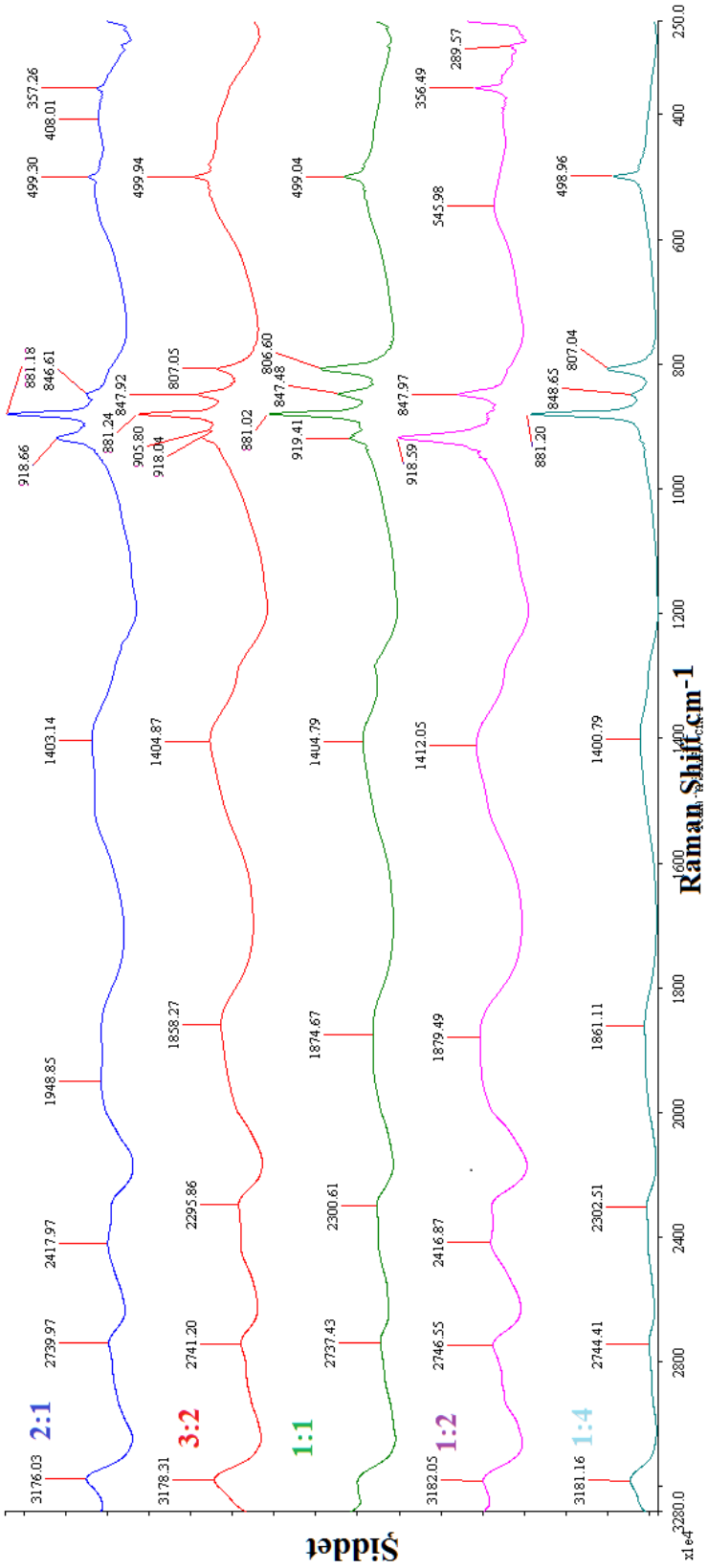
Şekil 6. 38 Termal metotla 900°C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları



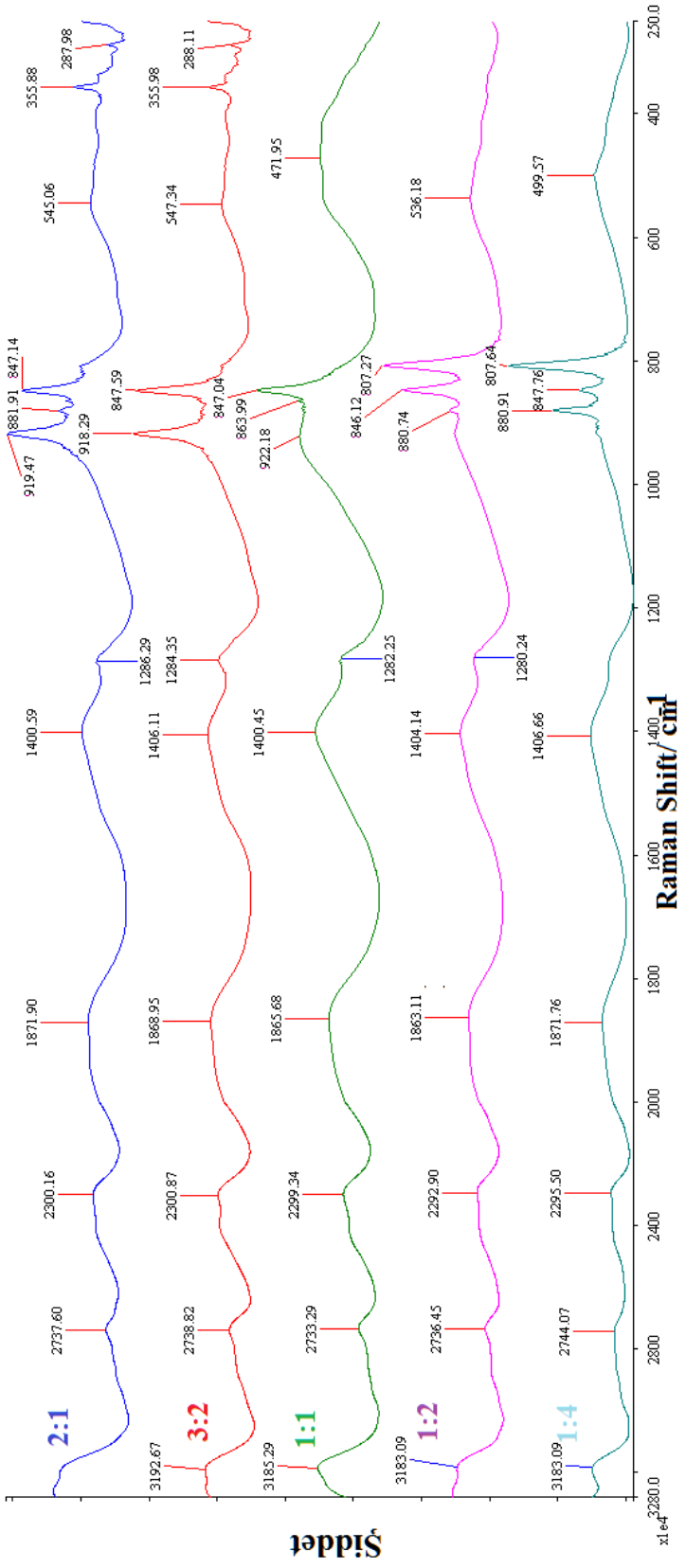
Şekil 6. 39 Termal metotla 900°C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları



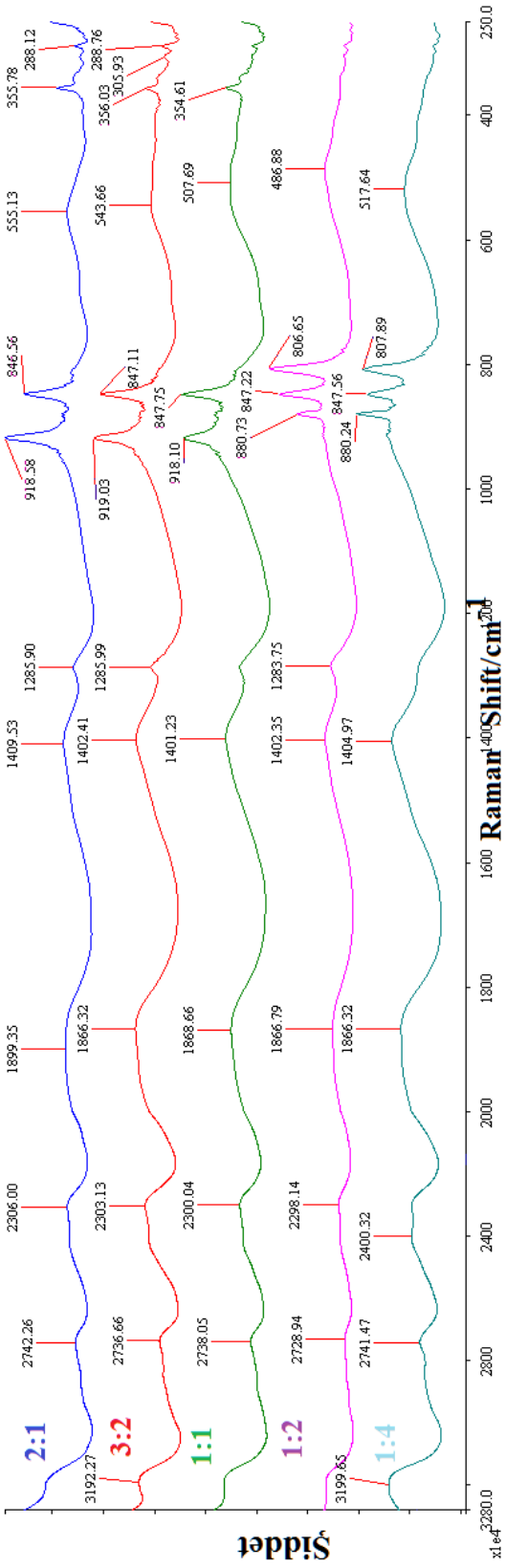
Şekil 6. 40 Termal metotla 900^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları



Şekil 6. 41 Termal metotla 1000^{o}C ve 30 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları



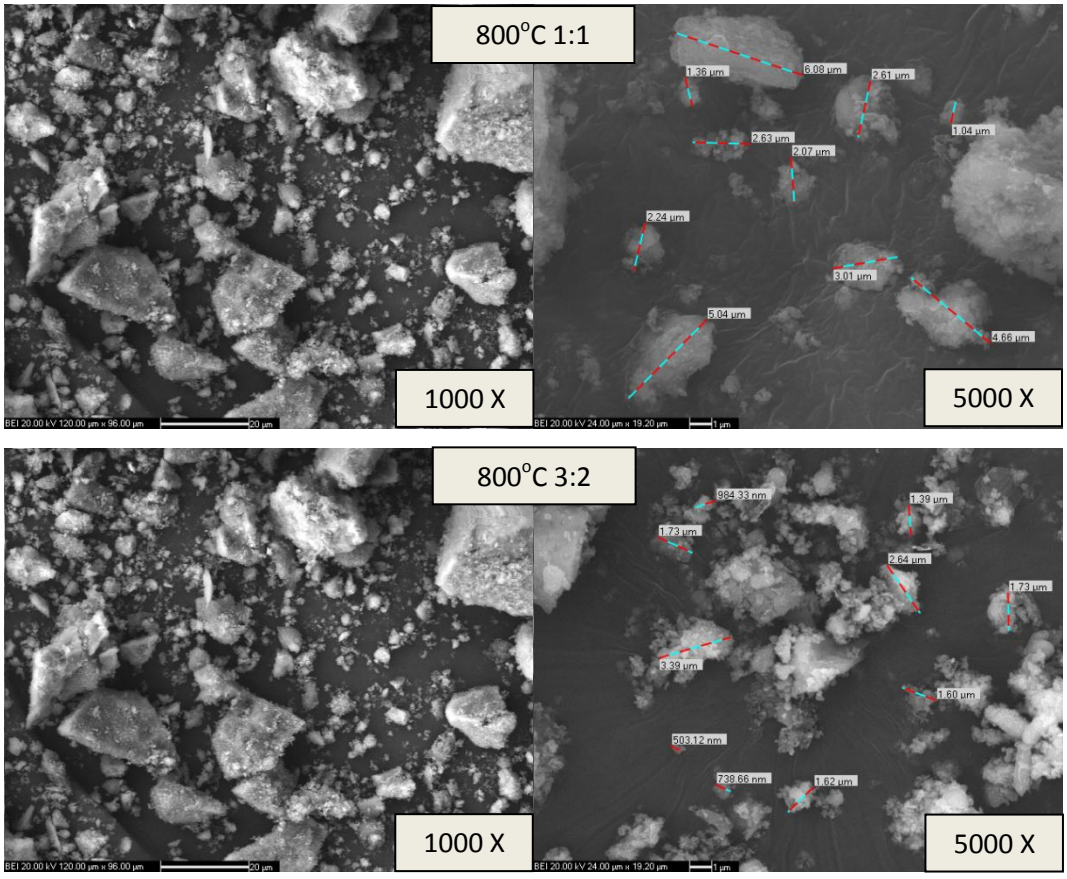
Şekil 6. 42 Termal metotla 1000^{o}C ve 60 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları



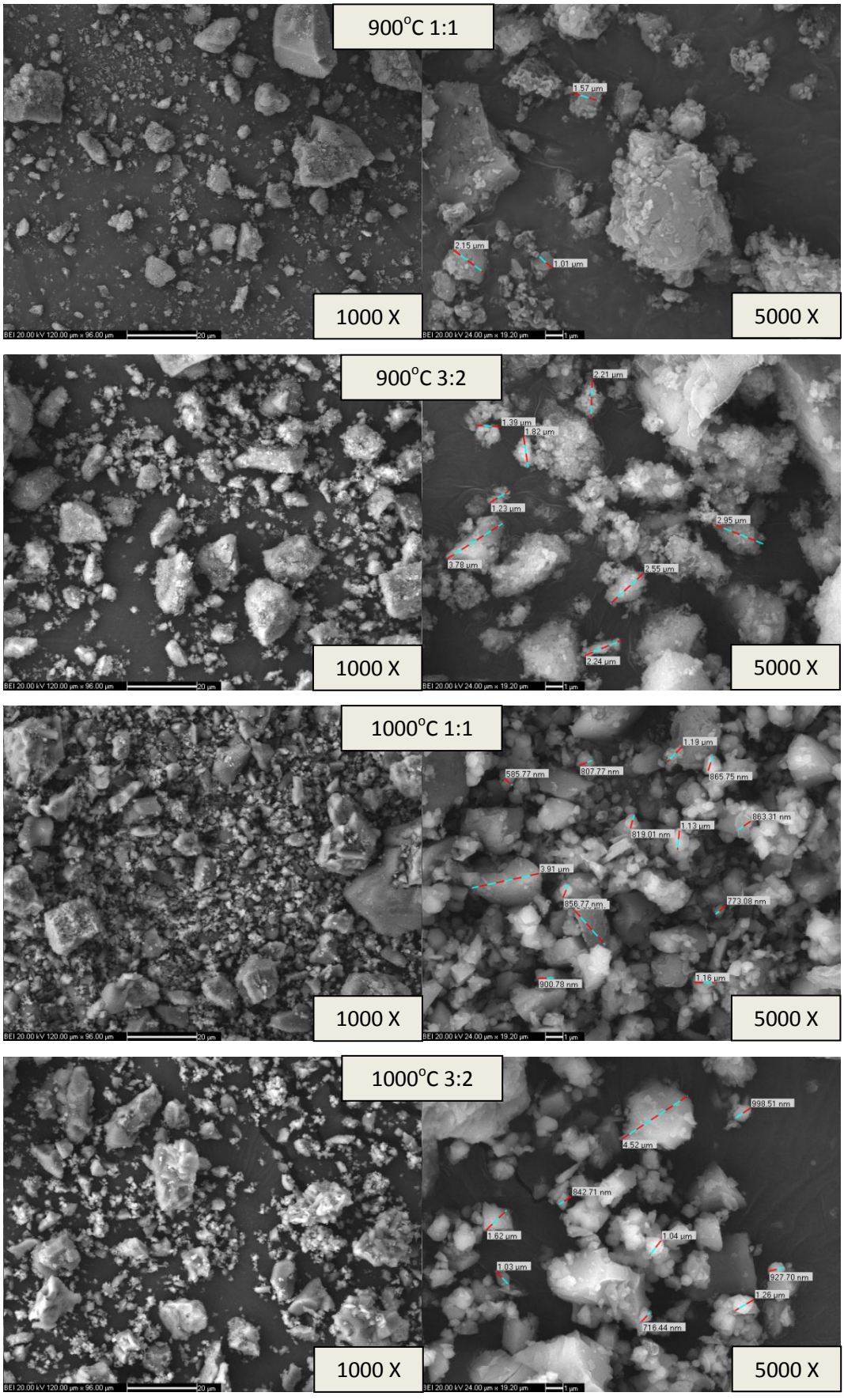
Şekil 6. 43 Termal metotla 1000^{o}C ve 240 dakikada üretilen ürünlerin Raman spektrumları

Termal metotla elde edilen ürünlerin reaksiyon sıcaklıklarına göre değerlendirildiğinde XRD skorlarında en iyi sonuçlar; 240 dakika reaksiyon süresinde, 3:2 ve 1:1 için elde edilmiş olduğundan bu mol değerlerinde sentezlenmiş ürünlerin SEM yüzey görüntülerine yer verilmesi uygun bulunmuştur. Ürünlere ait 1000 ve 5000 büyütme oranlarına yüzey görüntüleri ve 5000 büyütme oranında tane boyutları Şekil 6.44 ve Şekil 6.45'te yer verilmiştir.

SEM sonuçlarına göre; artan sıcaklıkla birlikte tane boyutunun küçüldüğü, kristalleşmenin daha köşeli bir şekilde oluştuğu, şeffaf yapıdaki mineral yapısının yerini daha mat bir yapıya bıraktığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6. 44 800°C'de 3:2-1:1 oranları için 240 dakikada SEM yüzey görüntüleri



Şekil 6. 45 900-1000°C'de 3:2-1:1 oranları için 240 dakikada SEM yüzey görüntüleri

6.4 Bor Oksit Tayini

Hidrotermal ve termal yollarla sentezlenen ürünlerin bor oksit tayini sonucu belirlenen içerikler sırasıyla Çizelge 6.7 ve 6.8'de yer almaktadır.

Çizelge 6. 7 Hidrotermal yolla üretilen ürünlerin B_2O_3 içerikleri

Sıcaklık	**80°C**				**90°C**				**1000°C**			
Süre (dk)	30	60	120	240	30	60	120	240	30	60	120	240
B_2O_3 %	49.99 ±0.70	49.09 ±0.35	50.89 ±0.26	49.99 ±0.25	49.99 ±0.39	49.09 ±0.26	49.17 ±0.16	48.57 ±0.16	49.61 ±0.29	49.54 ±0.25	49.91 ±0.19	48.94 ±0.34

Çizelge 6. 8 Termal yolla üretilen ürünlerin B_2O_3 içerikleri

Reaksiyon Sıcaklığı: 800°C	**Mol Oranı**	**B_2O_3 %**	**Reaksiyon Sıcaklığı: 900°C**	**Mol Oranı**	**B_2O_3 %**	**Reaksiyon Sıcaklığı: 1000°C**	**Mol Oranı**	**B_2O_3 %**
	2:1	36.93±0.27		2:1	38.97±0.14		2:1	25.46±0.27
	3:2	20.79±0.55		3:2	40.42±0.82		3:2	28.67±0.41
	1:1	40.33±0.69		1:1	47.13±0.14		1:1	30.80±0.69
	1:2	33.52±0.41		1:2	52.86±0.27		1:2	33.43±0.27
	1:4	37.22±0.14		1:4	55.97±0.27		1:4	38.77±0.14

Hidrotermal ve termal yollarla sentezlenmiş ürünlerin bor oksit içeriklerine ait çizelgeler incelendiğinde, hidrotermal yolla sentezlenen minerallerin daha yüksek B_2O_3 yüzdesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Hidrotermal yolla sentezlenen ürünlerin B_2O_3 yüzdeleri 48.57±0.16 ile 50.89±0.26 arasında değişmiştir. Değişen parametrelerle sentezlenen ürünlerin B_2O_3 içeriklerinde karşılaştırma yapılabilecek bir değişme gerçekleşmemiştir. Başka bir deyişle, B_2O_3 yüzdesinin reaksiyon sıcaklığı ve süresiyle birlikte çok önemli bir değişiklik göstermemiştir.

Termal yolla sentezlenen ürünlerin B_2O_3 yüzdeleri 20.79±0.55 ile 55.97±0.27 arasında değişmiştir. Aralığın Hidrotermal yöntemde elde edilmiş ürünlere geniş bir aralık sergilemesini denemeler esnasında birden fazla parametre değişimine bağlamak mümkündür. Mol oranı sabit tutulup sıcaklık taraması yapıldığında, 900^{o}C reaksiyon sıcaklığında diğer sıcaklıklara oranla daha yüksek B_2O_3 içerikleri tespit edilmiştir. Sabit sıcaklıkta 2:1'den 1:4'e azalan reaktif mol oranlarında B_2O_3 içeriklerinin artmasının sebebi, ortamdaki 1:1 Mol oranından sonra reaksiyona girmeyen H_3BO_3 miktarının artmasıyla açıklanabilir.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bor, kuvvetli kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde hammadde veya katkı maddesi olarak sanayide pek çok alanda aranılan bir kimyasal konumundadır. Dünya bor rezervleri dağılımında Türkiye'nin %72'lik dilime sahip olması ülkemiz açısında stratejik önemi ortaya koymaktadır. Element haldeki bor, doğada diğer elementle birleşerek mineraller halinde yer almaktadır. Bor mineralleri başlıca sodyum borat, kalsiyum borat ve magnezyum borat şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Magnezyum borat mineralleri; korozyon direnci, yüksek elastikiyet sabiti ve ısı dayanımı gibi sahip oldukları kuvvetli mekanik ve termal özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerle seramik endüstrisi, deterjan bileşimleri, süper-iletken malzeme üretimleri, hidrokarbon katalizörleri, sürtünmeyi azaltıcı katkı ve yağları gibi alanlarda kullanımı mevcuttur. Yüksek bor içeriklerinden dolayı Nötron ve Gama radyasyonuna karşı malzeme üretimlerinde de kullanım mümkündür. Ayrıca magnezyum boratların spesifik kullanım alanları arasında; süper iletken magnezyum diborürün üretilmesi, aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı katkı olarak yağlar, metal yüzeyleri için yalıtkan kaplama bileşimleri, ısıya duyarlı renk veren mürekkep bileşimleri, boyalarda korozyonu önleyici katkı olarak, kontakt lens yıkama sularında ve alev geciktiriciler yer almaktadır.

Dünya magnezyum borat rezervleri arasında Türkiye'nin düşük seviyede kalması, sahip oldukları özellikler ve kullanım alanları dikkate alındığında magnezyum borat sentezinin ülkemiz açısından önemi görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar incelenmiş, genel olarak yüksek enerji ihtiyacı ve proses süresinin uzunluğu dikkat çekmiştir.

Daha önce yapılan çalışmaların aksine daha düşük enerji ihtiyacı ve kısa sürede magnezyum borat üretimi gerçekleştirilmiş, parametreler değiştirilerek üretimi inceleyen faktörler ve Karakterizasyon üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Üretim prosesi hidrotermal ve termal olmak üzere iki farklı yolla gerçekleştirilmiştir. Bunlardan hidrotermal metot için sıvı ortam olarak su seçilmiş ve daha önceki çalışmalara göre düşük sıcaklıklar olan 80 – 100^{o}C sıcaklıkları arasında 30, 60, 120 ve 240 dk gibi kısa sürelerde deneyler yapılmıştır. Ardından karakterizasyona geçilmiştir. Termal metottaysa hava atmosferinde önceki çalışmalara göre daha düşük sıcaklıklar olan 800, 900 ve 1000^{o}C sıcaklılarda 30, 60 ve 240 dk kalsinasyon sürelerinde deneyler yapılmıştır.

Yapılan hidrotermal denemelerde, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve kurutma sıcaklığı değişikliğinin oluşan ürüne etkisi incelenmiştir. 80^{o}C reaksiyon sıcaklığında yapılan deneylerde belirlenen iki farklı kurutma sıcaklığında (80^{o}C ve 40^{o}C) düşük kurutma sıcaklığının oluşan mineralin kafes yapısını olumlu yönde etkilediği XRD sonuçlarıyla belirlenmiştir. Artan reaksiyon sıcaklığı ve deney süresiyle birlikte, sentezlenen mineralin daha kristal yapıya dönüştüğü görülmüş ve SEM yüzey görüntüleri yardımıyla tane boyutlarının ufaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan FT-IR ve Raman analizleri sonucunda elde edilen spektrumlarda önemli değişiklikler gözlemlenmemiştir.

Yapılan termal denemelerde, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, reaktiflerin mol oranı parametrelerine bağlı olarak oluşan ürünün karakterizasyonu incelenmiş, XRD analizleri sonucunda MgO:H_3BO_3 3:2 ve 1:1 mol oranlarında elde edilen ürünlerin daha iyi kristal ürünlerin oluştuğu belirlenmiştir. Yapılan FT-IR ve Raman analizleri sonucunda elde edilen spektrumlarda önemli farklılıklar gözlenmemiştir. Sentezlenen termal ürünlerin SEM yüzey görüntüleri artan sıcaklıkla birlikte şeffaf yapının daha beyaz bir hal aldığını göstermiş ve 1000^{o}C 240 dakikada gerçekleştirilen sentezde en ufak tane boyutuna ulaşıldığını desteklemiştir.

Sonuç olarak, yapılan hidrotermal ve termal denemeler ışığında daha önce yapılmış çalışmalara kıyasla daha düşük reaksiyon sıcaklığı ve daha kısa reaksiyon sürelerinde de

yüksek saflıkta magnezyum borat sentezlenmiştir. Bu sayede yapılan bu çalışmaların daha düşük enerji maliyetine sahip magnezyum borat üretim proseslerine yol göstermesi ve hem ülkemizde diğer minerallere nazaran hem de dünya dağılımında düşük yüzdede kalan magnezyum borat miktarını üretim prosesleri ile dengeleme yolunda ışık tutacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Elssfah, E.M., Elsanousi, A., Zhang, J., Song, H.S., Tang, C., (2007), "Synthesis of Magnesium Borate Nanorods", Materials Letters, 61: 4358 – 4361.

[2] Zhihong L., Mancheng, H., (2004), "Synthesis, Characterization and Thermochemistry of A New Form of $2MgO.3B_2O_3.17H_2O$", Thermochimica Acta, 414: 215 – 218.

[3] Zhihong, L., Mancheng, H., (2004), "New Synthetic Method and Thermochemistry of Szaibelyite", Thermochimica Acta, 411: 27 – 29.

[4] Dou, L., Zhong, J., Wang, H., (2010), "Preparation and Characterization of Magnesium Borate for Special Glass", Physica Scripta, T139: 014010.

[5] Zhihong, L., Mancheng, H., Shiyang, G., (2004), "Studies on Synthesis, characterization and Thermochemistry of $Mg_2[B_2O_4(OH)_2].H_2O$", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 75: 73 – 78.

[6] Qasrawi, A.F., Kayed, T.S., Mergen, A., Gürü, M., (2005), "Synthesis and Characterization of $Mg_2B_2O_5$", Material Research Bulletin, 40: 583 – 589.

[7] Zhihong, L., Mancheng, H., (2003), "Synthesis and Thermochmistry of $MgO.3B_2O_3.3,5H_2O$", Thermochimica Acta, 403: 181 – 184.

[8] Erdoğan, H., (2008). Çözeltide Yanma Yöntemiyle Magnezyum Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

[9] Zhu, W., Zhang, X., Xiang, L., Zhu, S., (2009), "Hydrothermal Formation of the Head-to-Head Coalesced Szaibelyite $MgBO_2(OH)$ nanowires", Nanoscale Research Letters, 4, 724-731.

[10] Li, S., Fang, X., Leng, J., Shen, H., Fan, Y., Xu, D., (2010), "A New Route For The Synthesis of $Mg_2B_2O_5$ nanorods by Mechano – Chemical and Sintering Process", Material Letters, 64: 151 – 153.

[11] Körük, M., Girgin, İ., (2009), "Synthesis of Magnesium Borates Using Sodium Borate and Magnesium Sulfate", Journal of Non-Crystalline Solids, 355: 965 – 969.

[12] Zeng, Y., Yang, H., Fu, W., Qiao, L., Chang, L., Chen, J., Zhu, H., Li, M., Zou, G., (2008), "Sytnhesis of Magnesium Borate ($Mg_2B_2O_5$) Nanowires, Growth Mechanism and Their Lubricating Properties", Materials Research Bulletin, 43: 2239 – 2247.

[13] Li, Y., Zhiyong F., Lu, G., Chang, R.P.H., (2004), "Syntheswis of Magnesium Borate ($Mg_2B_2O_5$) Nanowires by Chemical Vapor Deposition Method", Chem. Mater., 16:2512–2514.

[14] Yılmaz, A., (2005). Magnezyum ve Bakır Boratların Sentezi ve Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.

[15] Ma, R.,Bando, Y., Sato. T., (2002) "Nanowires of Metal Borates" Applied Physics Letter, 81,3467-3469

[16] Dosler, U., Krzmanc, M. M., Suvorov, D., (2010), "The Synthesis And Microwave dielectric properties of $Mg_3B_20_6$ and $Mg_2B_2O_5$ ceramics", Journal of the European Ceramic Society 30: 413-418.

[17] Zhang, j., Li, Z., Zhang, B., (2006), "Formation and Structure of Single Crystalline Magnesium Borate($Mg_3B_20_6$) Nanobelts", Material Chemistry and Physics 98: 195-197.

[18] Zhu, W., Li, G., Zhang, Q., Xiang, L., Zhu, S., (2010), "Hydrothermal Mass Production of $MgBO_2(OH)$ Nanowhiskers and Subsequent Thermal Conversion to $Mg_2B_2O_5$ Nanorods For Biaxially Oriented Polypropylene Resins Reinforcement", Powder Technology, 203: 265 – 271.

[19] Stolyarova,V., L., Lopatin, S., I., Shugurov, S., M., Shilov, A., L., (2010), "Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VII.[1] $MgO-B_2O_3-SiO_2$", Russian Journal of Chemistry, 80: 2405-2413.

[20] Ay, E., (2006), "Magnezyum Boratlı Bileşiklerin Katı-Hal Kimyasal Yöntemlerle Sentezlenmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları", Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

[21] Güler, H., Kurtuluş, F., Ay, E., Çelik, G., Doğan, İ., "$Mg_2B_2O_5$ ve $Mg_3(BO_3)_2$ Bileşiklerinin Katı-Hal ve Mikrodalga Yöntemle Sentezleri ve Karakterizasyon Çalışmaları", IV. Uluslar Arası Bor Sempozyumu, Ekim, 2009.

[22] Devlet Planlama Teşkilatı, (2006), Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007–2013), Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor Çalışma Grubu Raporu.

[23] Shand, M. A., (2006). The Chemistry and Technology of Magnesia, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.

[24] Kaya Akgün, E., (2007). Karbon Dioksit ile Doyurulmuş Sularda Kalsine Üleksitin Çözünürlüğünün Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

[25] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, www.boren.gov.tr, 01 Ekim 2011.

[26] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, www.etimaden.gov.tr, 01 Ekim 2011.

[27] Buluttekin, M. B., (2008), "Bor Madeni Ekonomisi: Türkiye'nin Bor Piyasasındaki Yeri", 2. Ulusal İktisat Kongresi, 20-22 Şubat 2008, İzmir.

[28] The mineral and locality database, www.mindat.org, 10 Ekim 2011.

[29] Kıpçak, A. S., (2009). Bazı Bor Bileşiklerinin Nötron Zırhlamasında Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[30] Obut, A., Girgin, İ., (2004), "Magnezyum Boratların Sentezlenmesi ve Tanımlanması", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir.

[31] Script, Boron oxides, boric acid and borates, http://www.scribd.com/doc/30120655/Boron-Oxides-Boric-Acid-And-Borates?query=magnesium+borate, 15 Ekim 2011.

[32] Büyükgüner, M., Ultrasonik Teknolojisi nedir?, http://www.yuzeyislem-kumlama.com/yayinlar/ultrasonik_nedir.pdf, 17 Ekim 2011.

[33] Kıpçak, A.S., Şenberber F.T., Moroydor Derun E., Piskin S.,(2011), "Hydrothermal Synthesis of Magnesium Borate Hydrates from MgO and H_3BO_3 at 80^oC", Australian Institute of High Energetic Materials.

[34] Kipcak, A.S., Senberber, F.T., Derun, E.M., Piskin, S., (2011), "Characxterization of Magnesium Borate Hydrates, Produced From Mgo and H3BO3,for Two Different Drying Temperatures", 12thMediterranean Congress of Chemical Engineering, 15-18 November 2011, Barcelona.

[35] Kipcak, A.S., Senberber, F.T., Derun, E.M., Piskin, S., (2011), "Solid State Synthesis of Magnesium Borates at 800^oC from Periclase and Sassolite", International Review of Chemical Engineering, 3: 750-754.

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

[37] Zhu, W., Zhang, Q., Xiang, L., Wei, F., Sun, X., Piao, F., Zhu, S., (2008), "Flux-Assisted Thermal Conversion Route to Pore-Free High Crystallinity Magnesium Borate Nanowhiskers at a Relatively Low Temperature", 8: 2938-2945.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	: Fatma Tuğçe ŞENBERBER
Doğum Tarihi ve Yeri	: 10.03.1988 / Kayseri
Yabancı Dili	: İngilizce
E-posta	: tsenberber@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen	Yeşilköy Anadolu Lisesi	2006

YAYINLARI

Makale

1. A.S. Kipcak, **F.T. Senberber**, E. Moroydor Derun, S. Piskin, Hydrothermal Synthesis of Magnesium Borate Hydrates from MgO and H_3BO_3 at 80^{o}C, 2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, ISBN: 978-0-9806811-9-2, Vol. 1, pp. 47-55, (2011).

2. A.S. Kipcak, **F.T. Senberber**, E.M. Derun, S. Piskin, (2011), "Solid State Synthesis of Magnesium Borates at 800^{o}C from Periclase and Sassolite", International Review of Chemical Engineering, 3: 750-754.

Bildiri

1. A.S. Kipcak, **F.T. Senberber**, E.M. Derun, S. Piskin, “Characterization of Magnesium Borate Hydrates Produced from MgO and H_3BO_3 at 80^oC, for two Different Drying Temperatures”, 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Barcelona-Spain, November, 15-18 2011 .
2. A.S. Kipcak, **F.T. Senberber**, D.Y. Baysoy, E.M. Derun, S. Piskin, “Characterization of The Synthesized Admontite Mineral and Investigation of its Neutron Permeability”, III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resources, İstanbul - Turkey, 20-23 May 2011.
3. A.S. Kipcak, **F.T. Senberber**, E.M. Derun, S. Piskin, “Evaluation of the Magnesium Wastes with Boron Oxide in Magnesium Borate Synthesis”, International Conference on Environmental, Biological, and Ecological Sciences, and Engineering, July 25-26, 2012, Amsterdam, The Netherlands.

Proje

1. Magnezyum Oksit ve Borik Asit Kaynaklarından Magnezyum Boratların Üretimi, Karakterizasyonu ve Üretimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi (2012-07-01-YL01)