T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI YÖNTEMLERLE BAKIR BORAT ÜRETİMİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

SİBEL KAVCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. EMEK MÖRÖYDOR DERUN

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI YÖNTEMLERLE BAKIR BORAT ÜRETİMİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Sibel KAVCI tarafından hazırlanan tez çalışması 22.11.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Emek Möröydor DERUN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Emek Möröydor DERUN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ

İstanbul Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Üniversite hayatım boyunca bana her zaman destek olan, bilgi, tecrübe ve hoşgörüsüyle her anlamda yanımda olan, çok değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için laboratuvar imkanı sağlayan ve engin tecrübeleriyle çalışmalarıma ışık tutan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e,

Eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerinin yanı sıra manevi desteğini de esirgemeyen saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL'a,

Çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan, sabır ve hoşgörü ile bana yol gösteren saygıdeğer hocam Arş. Gör. Dr. Seyhun KIPÇAK'a ve çalışmalarım boyunca bana destek olan, tecrübelerini benden esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Meral YILDIRIM'a,

Deneysel çalışmalarım ve tez yazım aşamasında sağladıkları desteklerden dolayı sayın Arif KIRCA'ya, saygıdeğer Engin DUMANLI'ya ve iş arkadaşlarım Nebahat KAYGISIZ, Deniz AKTOP, Fatih ÖZTÜRK ve Sevilay DEĞERLİ'ye,

Tez yazım aşamasında ve öncesinde yardımlarından ve manevi desteklerinden dolayı çok sevgili arkadaşlarım Funda DEMİR, Fatma DUR, Fatma Tuğçe ŞENBERBER, Merve KARAKOÇ'a,

Çalışmalarım boyunca yanımda olan, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen yol arkadaşım Alper KARAAĞAÇ'a,

Hayatım boyunca her zaman bana destek olan ve eğitim hayatım süresince hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan çok sevdiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2016

Sibel KAVCI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

ÇİZELGE LİSTESİ x

ÖZET xi

ABSTRACT xiii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 3

BÖLÜM 2

BOR 4

2.1 Bor Elementi ve Tarihçesi 4
2.2 Dünya'da ve Türkiye'de Bor Minerallerinin Durumu 7
2.3 Türkiye'deki Bor İşletmeleri 9
2.3.1 Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü 9
2.3.2 Emet Bor İşletme Müdürlüğü 9
2.3.3 Kırka Bor İşletme Müdürlüğü 9
2.3.4 Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü 10
2.3.5 Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü 10
2.4 Bor Mineral ve Ürünlerinin Kullanım Alanları 10

BÖLÜM 3

METAL BORATLAR 16

3.1 Metal Boratlar Hakkında Genel Bilgi 16
3.2 Ticari Metal Boratlar ve Genel Özellikleri 17
3.3 Metal Boratların Sınıflandırılması 18
3.3.1 Bakır Borat 19
3.3.1.1 Bakır Boratın Kullanım Alanları 19

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 20

4.1 Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması 20
4.2 Ultrasonik Yöntem ile Bakır Borat Sentezi 21
4.3 Katı-Hal (Termal) Yöntemi ile Bakır Borat Sentezi 24

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR 25

5.1 Hammadde Karakterizasyon Sonuçları 25
5.1.1 XRD Sonuçları 25
5.2 Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları 26
5.2.1 Ultrasonik Yöntemle Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları 26
5.2.1.1 Boraks ve Bakır Sülfat Ham maddelerinden Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları 26
5.2.1.2 Tinkalkonit ve Bakır Sülfat Ham maddelerinden Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları 30
5.2.2 Termal (Katı-Hal) Yöntemiyle Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları 36
5.2.2.1 Bakır Oksit ve Bor Oksit Ham Maddelerinden Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları 36
5.2.2.2 Bakır Oksit ve Bor Oksit Ham Maddelerinden Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları 36
5.3 Sentezlenen Numunelerin Verim Hesaplamaları 53
5.3.1 Ultrasonik Yöntemle Sentezlenen Numunelerin Verim Hesaplamaları 53
5.3.2 Katı Hal Yöntemi ile Sentezlenen Numunelerin Verim Hesaplamaları 58

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER 60

KAYNAKLAR 60

ÖZGEÇMİŞ 67

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
B_2O_3	Bor Oksit
CuO	Bakır Oksit
$CuSO_4$	Bakır Sülfat
Cu Kα	X-ışını Tüpü Kaynağı
H_3BO_3	Borik Asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
Km	Kilometre
kV	Potansiyel Fark
L	Litre
m^2	Metrekare
mA	Miliamper
mg	Miligram
nm	Nanometre

KISALTMA LİSTESİ

B	Bor Oksit
CuB	Boraks ile Sentezlenen Bakır Borat
CuH	Borik Asit ile Sentezlenen Bakır Borat
CuNaOH	Borik Asit ve Sodyum Hidroksit Kullanılarak Sentezlenen Bakır Borat
CuT	Tinkalkonit Kullanılarak Sentezlenen Bakır Borat
dk	Dakika
H	Borik Asit
Pdf	XRD Mineral Kodu
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4. 1 X-ışını kırınım cihazı (XRD) 21
Şekil 4. 2 Su arıtma sistemi 21
Şekil 4. 3 Bandelin Sonoplus marka, HD 2070 model ultrasonik prob 22
Şekil 4. 4 Ultrasonik karıştırıcı sistemi şematik gösterimi 23
Şekil 4. 5 Ürün yıkama şematik gösterimi 23
Şekil 4. 6 Manfredi OL57 hidrolik pres 24
Şekil 4. 7 a. Protherm yüksek sıcaklık fırını, b. Fırın içindeki numuneler 24
Şekil 5. 1 Bakır oksit ve bakır sülfat XRD paternleri 25
Şekil 5. 2 Boraks, tinkalkonit, borik asit ve bor oksit XRD paternleri 26
Şekil 5. 3 Reaksiyon süresi-sıcaklığı ve XRD skoru ilişkisi (CuB) 28
Şekil 5. 4 CuB 50°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri 28
Şekil 5. 5 CuB 60°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri 29
Şekil 5. 6 CuB 70°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri 29
Şekil 5. 7 Reaksiyon süresi-sıcaklığı ve XRD skoru ilişkisi (CuT) 31
Şekil 5. 8 CuT 50°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri 32
Şekil 5. 9 CuT 60°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri 32
Şekil 5. 10 CuT 70°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri 33
Şekil 5. 11 CuNaOH 70°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri 35
Şekil 5. 12 CuNaOH 80°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri 35
Şekil 5. 13 CuNaOH 90°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri 36
Şekil 5. 14 Mol oranı-reaksiyon sıcaklığı ve XRD skoru ilişkisi (CuB) 39
Şekil 5. 15 CuH 800°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri .. 39
Şekil 5. 16 CuH 850°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri .. 40
Şekil 5. 17 CuH 900°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri .. 40
Şekil 5. 18 CuH 950°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri .. 41
Şekil 5. 19 CuH 950°C'de argon gazı ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri 42
Şekil 5. 20 CuH 950°C'de 30 dakikada hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri 44
Şekil 5. 21 CuH 950°C'de 60 dakikada hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri 44
Şekil 5. 22 Mol oranı-reaksiyon sıcaklığı ve XRD skoru ilişkisi (CuT) 47
Şekil 5. 23 CuB 800°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri .. 47

Şekil 5. 24 CuB 850°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri .. 48
Şekil 5. 25 CuB 900°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri .. 49
Şekil 5. 26 CuB 950°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri .. 49
Şekil 5. 27 CuB 950°C'de argon gazı ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri 51
Şekil 5. 28 CuB 950°C'de 30 dakikada hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri 52
Şekil 5. 29 CuB 950°C'de 60 dakikada hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri 53
Şekil 5. 30 Reaksiyon süresi-sıcaklığı ve verim ilişkisi (CuB) 55
Şekil 5. 31 Reaksiyon süresi-sıcaklığı ve verim ilişkisi (CuT) 57

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Bor elementinin fiziksel özellikleri 5
Çizelge 2. 2 Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri 8
Çizelge 5. 1 Bakır sülfat ve boraks ham maddelerinden ultrasonik yöntemle sentezlenen bakır borat XRD sonuçları 27
Çizelge 5. 2 Bakır sülfat ve tinkalkonit ham maddelerinden ultrasonik yöntemle sentezlenen bakır borat XRD sonuçları 30
Çizelge 5. 3 Bakır sülfat, borik asit ve sodyum hidroksit ham maddelerinden ultrasonik yöntemle sentezlenen bakır borat XRD sonuçları..... 34
Çizelge 5. 4 Bakır oksit ve borik asit ham maddelerinden Katı-hal yöntemiyle 240 dakikada sentezlenen bakır borat XRD sonuçları..... 37
Çizelge 5. 5 Bakır oksit ve borik asit ham maddelerinden Katı-hal yöntemiyle 240 dakikada argon gazı atmosferinde sentezlenen bakır borat XRD sonuçları 42
Çizelge 5. 8 Bakır oksit ve bor oksit ham maddelerinden Katı-hal yöntemiyle 240 dakikada sentezlenen bakır borat XRD sonuçları..... 50
Çizelge 5. 9 Bakır oksit ve bor oksit ham maddelerinden Katı-hal yöntemiyle 30 ve 60 dakikada sentezlenen bakır borat XRD sonuçları..... 52
Çizelge 5. 10 Bakır sülfat ve boraks kullanılarak sentezlenen ürünlerin verimleri..... 54
Çizelge 5. 11 Bakır sülfat ve tinkalkonit kullanılarak sentezlenen ürünlerin verimleri 56
Çizelge 5. 12 Bakır sülfat, sodyum hidroksit ve borik asit kullanılarak sentezlenen ürünlerin verimleri 58
Çizelge 5. 13 950°C 240 dakikada borik asitle sentezlenen CuB_2O_4 verimleri 59
Çizelge 5. 14 950 °C 240 dakikada bor oksitle sentezlenen CuB_2O_4 verimleri 59

ÖZET

FARKLI YÖNTEMLERLE BAKIR BORAT ÜRETİMİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Sibel KAVCI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Türkiye bor mineralinde sahip olduğu dünya bor rezervlerinin %72.2'lik miktar ve bu cevherlerin taşıdığı kalite ile dünyanın önde gelen ülkeleri arasındadır. Bor rezervlerinin kalan %8.5'i Rusya'da iken %6.8'i ise Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) bulunmaktadır. Bu rezervlerin toplamı yaklaşık olarak 1.2 milyar ton yapmaktadır. Doğada bulunan bor mineralleri/cevherleri bu halleriyle de ticari önem taşıyabilmekle birlikte çeşitli tiplerde rafine bor bileşikleri üretebilmek amacıyla teknolojik işlemlerin uygulanması da gerekebilmektedir. Ticari olarak üretilen özel bor bileşiği sayısı dünyada 175 civarındadır. Kullanım alanları, bor bileşiklerinin içerdikleri bor oksit (B_2O_3) miktarlarına veya taşıdıkları kimyasal veya fiziksel özelliklerine göre değişkenlik gösterebilmektedir.

Metallerin birçoğu için reaksiyon koşullarını ve/veya hammadde koşullarını değiştirerek kristal suyu içeren ve içermeyen metal borat tuzları ve bileşiklerini oluşturmak mümkündür. Boratlar üzerine yapılan araştırmaların temel hedefi, başka hiçbir tür ile elde edilemeyen ayırt edici fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin bulunmasına ve tanımlanmasına olanak sağlamaktır. Bakır borat ise, metal boratlar arasında yüksek iletkenliğe sahip bir bileşiktir. Bu özelliğinden yararlanarak, süper iletkenlik ve manyetik yarı iletken olarak sektörde değerlendirebilmesi ön görülmektedir.

Çalışmada, literatür bölümünde, bor minerali, bor bileşikleri ve bakır boratlar hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Ardından, bakır borat sentezi ilgili yapılan çalışmalara değinilmiştir. Çalışmanın deneysel bölümünde, XRD (X-Işını Kırınımı) kullanılarak ham madde ve sentezlenen numunelerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Bakır boratlar hidrotermal ve termal yöntemlerle üretilebilmektedir. Hidrotermal ultrasonik yöntemde bakır kaynağı ve bor kaynağı sıcaklık etkisi ile sıvı bir ortamda ultrasonik ses dalgaları veya manyetik karıştırma ile reaksiyon verir. Termal (Katı-Hal) yöntemde ise bakır ve bor kaynakları yüksek sıcaklık fırınında reaksiyona girer.

Deneysel çalışmalar sonunda; hidrotermal ultrasonik yöntem ile ‘’00-001-0472’’ XRD pdf kodlu bakır borat $Cu(BO_2)_2$; termal yöntem ile ‘’00-032-0324’’ pdf kodlu bakır borat $Cu_3B_2O_6$ ve ‘’01-072-2024’’ pdf kodlu bakır borat CuB_2O_4 bileşiğinin sentezlendiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bor, bakır borat, termal, ultrasonik, XRD

ABSTRACT

SYNTHESIS OF COPPER BORATE WITH DIFFERENT METHODS AND THE COMPARISON OF SYNTHESIS METHODS

Sibel KAVCI

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Turkey is globally among the prominent countries in hosting boron reserves and the quality of its ore. The world boron reserve is 1.2 billion tons; %72.2 of which is in Turkey, 8.5% is in Russia and 6.8% in the US. Boron minerals or ore can be comercially important in their natural state, although to produce various refined boron compounds usually they need to be subjected to some technological processes. There are about 175 kinds of special boron compounds that are commercially produced around the world. The usage area of boron compounds varies due to the boron oxide (B_2O_3) amount and the physical or chemical characteristics they feature.

For many of the metals it is possible to modify the reaction conditions and / or the raw material conditions to form metal borate salts and compounds with and without crystal water. The main objective of the investigations on borates is to enable the identification and identification of new compounds with distinctive physical properties which can not be obtained by any other species. Copper borate is a highly conductive compound between metal borates. Taking advantage of this feature, it is predicted that it can be evaluated in the sector as superconductivity and magnetic semiconductors.

In the study, initally in the literature review part, detailed information is presented about boron mineral, boron compounds and copper borates. Then, within the

literature review studies made on copper borate synthesis are referred. At the experimental part of the study, raw material and synthesized samples characterizations are carried out by using XRD (X-ray diffraction).

Copper borates can be produced by hydrothermal and thermal methods. The hydrothermal ultrasonic method is based on the seperately solvation of copper and boron resources in a liquid environment and creating a reaction via heating. On the other hand, thermal (solid-state) method is based on reacting copper and borate resources with the help of a high-temperature oven in an air environment.

Finally, in the ultrasonic method copper and borate resources make a reaction by ultrasonic sound waves and heating in a liquid environment.

As a result of the experimental practices, the copper borate compounds coded “00-001-0472”, ‘’00-032-0324’’ and ‘’01-072-2024’’XRD pdf are synthesised.

Keywords: Boron, copper borate, thermal, ultrasonic, XRD

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Bor minerali doğada oldukça fazla çeşide sahip bir mineraldir. 230 civarındaki bu çeşitlerden bazılarının ticari önemi diğerlerine göre çok daha yüksektir. Bunların önde gelenleri; kolemanit, borasit, üleksit, boraks (tinkal), kernit, hidroborasit, pandermit gibi çeşitlerdir. Bor minerallerinden ülkemizde en sık rastlananlarının başında kalsiyum bazlı kolemanitle birlikte sodyum bazlı tinkal ve sodyum-kalsiyum bazlı üleksit gelmektedir. Bor minerallerinin kullanımında önce bir zenginleştirme işlemi yapılmaktadır, bu işlem için minerallere fiziksel işlem uygulanır. Bunun sonucunda konsantre bor elde edilir. Elde edilen ürün farklı bor kimyasallarına dönüştürülmek üzere rafine edilir. Genel bir tabirle bu tip ürünlerin hepsi Bor adı altında anılmaktadır.

Metal boratlar, yüksek ısıya dayanıklılık, korozyona dayanıklılık, süper mekanik mukavemet, süper izolasyon, hafiflik, yüksek mukavemet, yüksek esneklik katsayısı gibi dikkat çekici özellikleri nedeniyle en önemli teknik seramiklerdendir. Bakır boratlar, bakır ve bor kaynağı olarak, diğer rafine boratlar veya metal boratların yerine sıkça kullanılmaktadırlar. Bakır boratların başlıca kullanım alanları, petrol boyaları ve seramik boyaları, yanmaya dayanıklı malzemeler, yağ pigmentleri, böcek ilaçlarıdır. Bakır boratlar güçlü manyetik özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir.

Bakır boratlar kafes yapılarında bakır, bor ve oksijen atomlarını içeren bor bileşikleridir [1]. Bakır boratlar hem delafosit ($CuMO_2$) ailesine, hem metal borat gruplarına aittir [2]. Optik saydamlık ve yüksek elektriksel iletkenlik (1.65 S/cm^2) özelliklerine sahiptir [3]. Yaygın bakır borat çeşitleri, CuB_2O_4 ve $CuBO_2$ olmakla birlikte; $Cu_3B_2O_6$,

$Cu_2[BO(OH)_2](OH)_3$, $Cu_3B_6O_{12}.H_2O$ ve $Cu_3B_6O_{12}$ şeklinde bakır borat bileşikleri de bulunmaktadır [2].

Neumair ve arkadaşları, merkezi simetrik olmayan bakır borat hidratın ($Cu_3B_6O_{12}\cdot H_2O$), CuB_2O_4 ile homotopik olduğunu bulmuştur. Yüksek basınç tekniği ile, simetrinin azalmasına neden olan, su içermeyen bileşiğiyle karşılaştırıldığında yapı içine su molekülleri dahil etmek mümkün olmuştur [4].

Snure ve arkadaşları bakır delafosit serisinin üyesi, yüksek kalitede ince film halinde CuBO'yi tek kristal safir katman üzerinde darbeli lazer biriktirme tekniği ile geliştirmiştir. P-tipi filmler görünür bölgede yüksek elektrik iletkenlik ve optik şeffaflık göstermiştir. Deneysel olarak belirlenen bant aralığında $CuBO_2$ filmleri diğer $CuMO_2$ delafosit serisi üyeleri arasında en yüksek değerlere sahiptir [2].

Yüksek gerilme özellikleri ve temel fiziksel kavramları anlama ve potansiyel uygulama alanlarında sergiledigi ilginç özellikleri ile kristal flamanlar son zamanlarda çok dikkat çekmiştir. Zhu ve arkadaşları tek $Cu_2Al_6B_4O_{17}$ kristal flamanı bir akış işlemi ile farklı sıcaklıklarda akı eklenmesiyle üretmiştir. XRD ve TEM analizinden bu flamanın, homojen bir çapa sahip tek kristaller olduğu tespit edilmiştir [5].

Udod ve arkadaşları öğütülmüş ekstra saflık derecesinde CuO, Bi_2O_3, L_2CO_3 (sırasıyla molce %25, 60 ve 15) ön eritme işlemi olmadan platin bir potaya yerleştirmiştir. Çoğalma görevli bileşim uzun ve yüksek kalitede kristal elde etmek için optimize edilmiştir. Eriyen madde yavaşça 1290 K'den 1100 K'e soğutulmuş, sonuç olarak elde edilen kristaller %20 sulu nitrik asit çözeltisinde geri kazanılmıştır. Kristaller, parlak mavi-mor renkte, 2x1x1 cm boyutlarında ve dik prizma şeklindedir. CuB_2O_4'ın kristal yapısı, XRD ve nötron kırılma çalışmalarına göre, CuB_2O_4, a = 11,528 Å ve c =5,607 Å çapraz parametreleri olan dört açılı bir yapıya sahiptir. Birim hücre 12 formül birimi içerir [6].

Hu ve arkadaşları ise süper kritik karbon dioksit kurutmada nanometrik parçacık hazırlama tekniğini geliştirmiştir. Bu yöntem kullanılarak 10–20 nm büyüklüğünde 247,7 m^2/gr yüzey alanına ve 1059 m^2/gr bir gözenek hacmine sahip bakır borat üretilmiştir. Yüzey alanı ve gözenek hacmi çökeltme yöntemi ile hazırlanan numuneninkinden daha büyük olmuştur. Tek model gözenek yapısına sahip bakır

boratlar çökeltme yöntemi kullanılarak hazırlanırsa çoklu model parçacık boyut dağılımını göstermektedir [7].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada Hidrotermal ultrasonik yöntem ve Termal (Katı-Hal) yöntem ile farklı ham maddeler kullanılarak bakır borat sentezi gerçekleştirilmesi ve sentez için gereken optimum süre, sıcaklık ve mol oranı gibi parametlerin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Sentezlenen numunelerin karakterizasyonları, X-Işını Kırınımı (XRD) ile gerçekleştirilecektir.

1.3 Hipotez

Ultrasonik yöntem ve Termal (Katı-Hal) yöntem ile saf halde bakır borat eldesi gerçekleştirilebilir. Çalışmalarda bor kaynağı olarak boraks, bor oksit, borik asit, tinkalkonit ve bakır kaynağı olarak bakır sülfat ve bakır oksit kullanılacaktır. Sentez sırasında optimum koşulların tespiti için süre ve sıcaklık taraması yapılacak ve sentez için kullanılan yöntemler karşılaştırılacaktır.

BÖLÜM 2

BOR

2.1 Bor Elementi ve Tarihçesi

Bor kelimesi etimolojik olarak Arapça ve Farsça'ya dayanmaktadır. Arapça'daki buraq kelimesi ile Farsça'daki burah kelimelerine dayanmaktadır. Borun saf bir element olarak elde edilmesi 19.yüzyılın başında gerçekleşmiştir. 1808'de bunu gerçekleştirenler İngiliz kimyacı Sir Davy ile Fransız kimyacılar Thenard ve Gay Lussac'tır. Borun atom numarası 5'tir ve kendisini oluşturan kararlı izotopların kütle numaraları 10 ve 11'dir. Periyodik cetvelde 3A grubunda yer alan bor elementinin sembolü (B)'dir. Ayrıca, periyodik sistemdeki yeri üçüncü grubun başı olan bor, bu grupta metal olmayan tek elementtir [8].

Hexagonal bir yapıya sahip olan bora, doğada genel olarak diğer elementlerle oluşturduğu bileşikler formunda rastlanır. Borun 230'dan fazla çeşidi bulunmaktadır. Bağ yapmaya en yatkın olduğu elementlerden biri oksijen olduğu için farklı farklı bor-oksijen bileşimlerine rastlanmaktadır. Bu bileşimler borat adı altında toplanmaktadır [9].

Kristal bora kimyasal olarak bakıldığında ametal olduğu görülmektedir. Yine, normal sıcaklıklarda hava, su ve bazı asitler ile soy davranışlar sergilediği görülmektedir. Bu asitler hidroflorik ve hidroklorik asitlerdir. Borik aside ise sıcak ortamda yalnızca yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile dönüşebildiği bilinmektedir. Bor aynı zamanda saf oksijen ile yüksek sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirerek bor oksit (B_2O_3) oluşturabilirken; nitrojen ile reaksiyona girerek de bor nitrat (BN) oluşturur. Nitrojen ile

tepkimeye girerek oluşturduğu bir diğer bileşik ise titanyum diborürdür (TiB_2). Bu bileşiklerin ortak özelliği endüstride kullanılabilir olmalarıdır [8].

Yarı iletken bir yapıya sahip borun iletkenlik özelliği sıcaklık artışı ile doğru orantılıdır. Yarı iletkenliğin mantığına bakıldığında şöyle bir durum gözlemlenmektedir: Merkezdeki çekirdeğe sıkı sıkıya bağlanmış elektronların oda sıcaklığında serbest hale gelmeleri zordur. Serbestliği sağlayan sıcaklık artışıdır. Bu durumda kristal içerisinde hareketlenmeye başlarlar. Sıcaklık aynı zamanda kristal örgünün maruz kaldığı titreşimi de arttırmaktadır ve bu da direnci fazlalaştırmaktadır. Fakat serbest duruma geçen elektron sayısındaki artış maddenin iletkenlik özelliğini arttırmaktadır [8].

Çizelge 2. 1 Bor elementinin fiziksel özellikleri [10]

Özellik	**Değeri**
Atom Numarası	5
Atom Ağırlığı	10.811±0.005 ya da 0.007
Yoğunluk (kg/m^3)	2.46
Molar Hacim (cm^3)	4.39
Ergime Noktası (°C)	2190±20
Kaynama Noktası (°C)	3660
Isıl Genleşme Katsayısı (25-1050°C arası, 1°C için)	5x106-7x106
Knoop Sertliği (HK)	2100-2580
Mohs Sertliği (elmas-15)	11
Vickers Sertliği (HV)	5000
Entalpi (kJ/mol)	50.2

Bor elementi, yeryüzünde en yaygın olarak kayalar, su ve toprakta bulunur. Miktar olarak bakıldığında borun; deniz suyunda 0,5 - 9,6 ppm arasında olduğu gözlemlenirken, toprakta 10 - 20 ppm'ye ulaşan değer, tatlı sularda 0,01 - 1,5 ppm seviyelerindedir. Ekonomik olarak anlamlı boyutlarda ve yine yüksek konsantrasyondaki bor yatakları dünyada en çok Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ve Türkiye'de yer almaktadır. Yine borun oksijen ile reaksiyona girerek oluşturduğu bileşiklere de bu iki ülkenin özellikle volkanik, kurak ve hidrotermal faaliyetlerinin üst seviyelerde gerçekleştiği bölgelerinde rastlanmaktadır [11].

Bor yataklarının oluşması milyonlarca yıla yayılmış bir süreçtir. Uzun dönemler boyunca volkanik etkilere maruz kalmış bölgelerde yer alan ve elverişli kimyasal özellikler barındıran göllerin suları kuraklığın hüküm sürdüğü dönemlerde buharlaşmıştır. Bor elementi bu bölgelerde bu şekilde meydana gelmiştir. Bor günümüze erimeden gelebilmiştir bu süreç içerisinde; çünkü bahsedilen bu yataklar kapalıdır. Bor, su veya hava ile temas ettiğinde erimektedir. Bunun sebebi atmosferik şartlara karşı dayanıksız bir yapıya sahip olmasıdır. Bor, diğer madenlerin arama çalışmalarından daha farklı arama yöntemlerine sahiptir. Bahsedildiği gibi borun su ve havaya karşı dayanıksız yapısı onun yeryüzünde görülme ihtimalini yok etmektedir. Bor arama çalışmalarında bundan ötürü sondajlı arama çalışmalarının da kesinlikle yapılması gerekmektedir [12].

Bor minerali doğada oldukça fazla çeşide sahip bir mineraldir. 230'dan fazla sayıdaki bu çeşitlerden bazılarının ticari önemi diğerlerine göre çok daha yüksektir. Bunların önde gelenleri; kolemanit, borasit, üleksit, boraks (tinkal), kernit, hidroborasit, pandermit gibi çeşitlerdir. Bor minerallerinden ülkemizde en sık rastlananlarının başında kalsiyum bazlı kolemanitle sodyum bazlı tinkal ve sodyum-kalsiyum bazlı üleksit gelmektedir. Bor minerallerinin kullanımında önce fizksel bir zenginleştirme işlemi yapılmaktadır. Bunun sonucunda konsantre bor elde edilir. Elde edilen ürün farklı bor kimyasallarına dönüştürülmek üzere rafine edilir. Genel bir tabirle bu tip ürünlerin hepsine "Bor" denilmektedir.

Elementel bor canlılar için zararlı değildir fakat bor bileşiklerinin toksik bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir [13]. Bor içeren mineraller suda yüksek çözünürlük gösterir ve bunun sonucunda bor bileşikleri hayvanlar ve bitkiler gibi organik sistemlere kolayca

ulaşabilir [14]. Bor bitkilere, hayvanlara ve içme sularına ulaştığında insan sağlığını da etkilemektedir [15].

Bor, bor içeren ürünlerin (bor içeren gübreler) ve organik maddelerin ayrışması sonucu atmosfer yoluyla da toprağa ulaşabilir. Kaynağı tamamen bilinmemekle birlikte, her yıl denizden 1.3 ile 1.4 milyon ton borun atmosfere geçtiği tespit edilmiştir [16].

Okyanuslarda bor konsantrasyonu ortalama 4.5 mg/L 'dir ancak tatlı sudaki bor miktarı drenaj alanının jeokimyasal yapısına (kıyı bölgelerine yakınlık, sanayi ve belediye atıkları vb.) bağlıdır [17].

2.2 Dünya'da ve Türkiye'de Bor Minerallerinin Durumu

Batı Anadolu, Türkiye'deki borat yataklarının bilinenlerinin tamamının yer aldığı yöredir. Marmara Denizi'nin dikey ve yatay yönlerde etrafına yayılmış yataklar mevcuttur. Güney tarafında yer alan yataklar 300 km'lik ve doğu-batı hattında bir alandayken; yine kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km'lik bir alanda görülmektedir. Bu alanın içinde Kestelek, Bigadiç, Kırka, Sultançayırı ve Emet bölgeleri yer almaktadır [11].

Boraks ($Na_2B_4O_7.{}_{10}H_2O$) diğer adıyla tinkal ve kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.{}_5H_2O$) bor cevherleri arasında ülkemizde rezervleri en fazla miktarda bulunanlardır. Yatakların yerleri açısından bakıldığında ise boraks için Kırka, kolemanit için ise Bigadiç ve Emet çevresinin ön plana çıktığı görülmektedir. Bigadiç'te ayrıca düşük miktarlarda üleksit rezervi de bulunmaktadır ve yan ürün olarak Kestelek işletmesinde de periyodik olarak elde edilebilmektedir [11].

Dünyada bor rezervlerinin bulunduğu önemli bor yataklarının rezerv dağılımı ise şöyledir;

- Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı, Mojave Çölü, Kaliforniya
- Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika
- Tincalayu, Arjantin
- Hindistan, Jammu ve Kaşmir bölgesi

- Death Valley Bor Yatakları / Billie Mine
- Rio Tinto, Sırbistan
- Rusya Bor Yatakları
- Güney Amerika Bor Yatakları
- Çin Liaoning ve Jilin bölgeleri
- Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili
- Qinghai (Çin) bor yatakları [18].

Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri [19]

Mineral	**Kimyasal Formülü**	**%B_2O_3**	**%H_2O**	**Bulunduğu Yer**
Boraks	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36.5	47.2	Türkiye, ABD, Arjantin
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51.0	26.4	ABD, Arjantin
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50.8	21.9	Türkiye, ABD, Meksika
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43.0	35.6	Türkiye, ABD, Şili
Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49.6	25.6	ABD
Sasolit	H_3BO_3	56.3	43.7	İtalya
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41.4	10.7	Kazakistan, Çin
Datolit	$Ca_2B_4Si_2O_{12}.2H_2O$	26.7	5.6	Rusya, Kazakistan

2.3 Türkiye'deki Bor İşletmeleri

2.3.1 Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü

Bigadiç Bor İşletmesi'nde üleksit ve kolemanit konsantrelerinin üretimi gerçekleşmektedir. İşletme, Bigadiç'e yaklaşık 12 km uzaklıktaki Osmanca köyü sınırları içerisindedir. İşletmede 2005 yılından beri Acep, Simav ve Tülü'de açık olan üç adet ocaktan cevherler çıkarılmakta ve konsantratör tesisinde zenginleştirme işlemi uygulanmaktadır. Bu işlemden sonra bir kısmı rafine bor ürünleri ve öğütülmüş kolemanit üretiminde kullanılırken diğer kısım da konsantre ürün olarak satılarak değerlendirilmektedir [10].

2.3.2 Emet Bor İşletme Müdürlüğü

Emet Bor İşletmesi, Emet'e uzaklıkları sırasıyla 4 ve 12 km olan Espey ve Hisarcık ilçelerinde yer almakta ve Kütahya il merkezinden yaklaşık olarak 100 km uzaklıktadır. İşletmede üretilen kolemanit, Hisarcık ve Espey Açık Ocakları'ndan elde edilmektedir. Ürünlerin bir kısmı yoğunlaştırılmış olarak satılırken, diğer kısımsa borik asit üretimi için yine işletme dahilinde yer alan tesislerde değerlendirilmektedir [10].

2.3.3 Kırka Bor İşletme Müdürlüğü

Eskişehir il merkezinden 74 km uzaklıkta yer alan Kırka Boraks İşletmesi, Kırka Beldesi'nde yer almaktadır. Eskişehir'e göre 70 km güneyde yer alan Kırka Beldesi'ndeki maden ocağında dünyanın en büyük tinkal rezervi bulunmaktadır. Tinkal cevheri burada açık işletme yöntemi ile üretilmektedir. Sonrasında konsantre tinkal haline getirilmekte ve çok büyük bir kısmı işletmenin dahilindeki bor türevleri tesislerinde boraks pentahidrat üretiminde değerlendirilmektedir. Yine işletme dahilindeki Penta üretim tesislerinde de boraks pentahidrat üretimi yapılmaktadır. Bu üretim tek kademede tüvenan tinkal beslemesi sonucunda oluşan çözelti ile yapılmaktadır. Tüvenan tinkal ve konsantre tinkalin diğer kısmı ise Bandırma ilçesindeki tesislerde boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat üretimi için değerlendirilmektedir [19].

2.3.4 Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü

Kestelek Bor İşletmesi Bandırma ilçesine 83 km uzaklıkta ve Mustafakemalpaşa'nın 23 km güneydoğusundadır. Sadece kolemanit üretilen işletmede, bu üretim bir tane açık ocak ile gerçekleştirilmektedir. Kolemanit konsantresi elde edebilmek için kolemanit cevherine bir zenginleştirme işlemi uygulanmaktadır. Konsantratör tesisinde yapılan bu uygulama sonucu elde edilen kolemanit konsantresi yoğunlaştırılmış ürün şeklinde satılarak değerlendirilmektedir [19].

2.3.5 Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü

Bandırma ilçe merkezine 4 km uzaklıkta yer alan tesisler 677,350 m^2'lik bir alanı kaplamaktadır ve işletmeye 2005 yılının Kasım ayında alınmıştır. Tesis bünyesinde üretilen ürünler şunlardır. Boraks pentahidrat, sodyum perborat tetrahidrat, borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum perborat monohidrat olarak sıralanmaktadır. Tesiste üretilen bir diğer ürün ise bor oksittir [19].

2.4 Bor Mineral ve Ürünlerinin Kullanım Alanları

Kullanım alanı olarak çok geniş bir yelpazeye hali hazırda sahip olan bor minerallerinin potanisyel olarak da enerji sektöründe ülkenin geleceği bakımından önemi stratejiktir. Bor minerali ve onun işlenmesi ile edilen ürünler birçok endüstriyel sektör ve alanlarda kullanılmaktadır. Bu kullanım hem ham madde olarak, hem de mamul ve yarı mamul olarak gerçekleşebilmektedir. Örnek olarak sayılabilecek sektör ve alanlar ise; tekstil, porselen, tarım, metalurji, nükleer yakıt teknolojileri, cam, tıp, refrakter başta olmak üzere çok çeşitlidir. Ticari anlamda tüketimi yapılan bor ürünlerinin sayısı yaklaşık olarak 250'dir [20].

Ticari açıdan satış miktarı ve gelir olarak en önemli bor bileşiği tinkalkonittir. Bir pentahidrat olan tinkalkonit büyük miktarlarda cam elyafı yalıtım malzemesi ve sodyum perborat tipi çamaşır suyu üretiminde kullanılmaktadır.

Ticari olarak önemli bir diğer bor bileşiği olan borik asidin özellikle tekstil endüstrisinde kullanımı yaygındır. Boron bileşikleri ayrıca yoğun olarak borosilikat camların üretiminde kullanılmaktadır. Sağlık alanında özellikle eklem iltihabı tedavisinde

kullanılan boron bileşikleri de mevcuttur. Boron-10 izotopu nükleer enerji üretmede kullanıma sahiptir. Reaktör kontrolünde, radyasyon korumasında ve nötron tespit edici cihazlarda kullanılmaktadır.

Bor nitrürün en dikkat çekici özelliği, en az elmas kadar dayanıklı madde üretiminde kullanılabilmesidir. Bu da çok geniş bir alanda kullanım imkanı sağlamaktadır. Yine bir diğer özelliği ise elektrik akımını yalıtıcı özellik gösterirken ısıyı bir metal gibi iletebilmesidir.

Borun ayrıca grafit gibi yağlayıcı özelliği de bulunmaktadır. Hidrürler kolaylıkla oksidasyona uğrayarak kayda değer miktarda enerji açığa çıkarımı gerçekleştirebilirler; bu özellikleriyle jet yakıtı olarak kullanımı üzerine çalışmaların da ilgisini çekmiştir. Bordan elde edilen, çok güçlü fakat buna karşın ağırlık olarak çok hafif olan ince tellere havacılık ve uzay endüstrisinden gelen talep giderek artmaktadır.

Son olarak bahsedilecek özellik ve kullanım alanı ise; borun tıpkı karbon gibi kararlı kovalent bağlı moleküler ağlar oluşturabilmesidir. Karbonatlar, metal boratlar, fosfo karbonlar ve diğer aileler binlerce bileşik meydana getirebilmektedir.

Teknolojideki önemli gelişmeler borun kullanım alanlarını kavramayı karmaşık hale getirmektedir. Günlük yaşamı çevreleyen hemen her alanda borun izlerine rastlanır; inşaat, üretim, tıp, elektronikler, ilaç, telekomünikasyon ve havacılık ürünleri.

Dünya kaynaklarının yaklaşık %75'i dört ana alanda kullanılmaktadır, bunlar: cam, tarım, seramik ve temizlik ürünleridir (deterjanlar, sabunlar,ağartıcılar) [21].

Özellikle üzerinde durulan bu kullanım alanlarından sonra genel olarak bor ve türevlerinin hangi alanlarda kullanıldığı aşağıda gösterilmektedir. Sonrasında ise kullanım alanlarından bir kaç tanesi daha ayrıntılı olarak incelenecektir.

Cam Sanayi: Borosilikat camı, Pyrex tipi cam, kireç-soda camı, optik cam, cam-elyaf, cam seramik, düz cam, otomotiv camları, mühürlü ışın farlar, LCD ekran, tencere, laboratuvar malzemeleri

Seramik Sanayi: Seramik karolar

Deterjan ve sabunlar: Sodyum perborat, çamaşır yıkama tozu ve hidrojen peroksit

Tarım: Suni gübre, herbisitler ve pestisitler

Metalurji: Ferro bor, metal-bor alaşımları, Ne-Fe-B mıknatısları

Korozyon inhibitörleri: Antifriz, ısıl işlem, hidrolik sıvılar

Yapıştırıcılar: Nişasta ve dekstrin bazlı yapıştırıcılar, solvent ve kazeinde koruyucu madde

Aşındırıcılar: Borosilikat cam matrisi, bor karbür

Diğer: Naylon boyutlandırma, boya, kağıt, plastik, cilalar, refrakter, lastik, katalizörler, çimento ve beton, fotoğrafçılık, yangın söndürme, elektrolitik kondansatörler, deri, ilaç, kozmetik, boyar imalatı, nötronların emilmesi, nükleer reaksiyonların kontrolü, patlayıcı maddeler, zımpara ve aşındırıcılar, yangın söndürücüler, yapıştırıcılar, kompozit malzemeler, spor malzemeleri, manyetik cihazlar, ileri teknoloji araştırmaları, nanoyapılar, mumyalama, uzay ve havacılık sanayi, askeri araçlar, vb.

1950'li yıllardan beri cam sektörü, borat tüketilen ana pazar olmuştur. Camda bor bir katkı maddesi olarak kullanılır. Bu katkılar kimyasal direnç, ısıl genleşmede azalma, sağlamlık, titreşime karşı direnç, yüksek sıcaklık ve termal şok direnci sağlar. Borosilikat camları, bor etkisinin görüldüğü en yaygın örnektir. Borun camlarda kullanılmasının diğer bir önemli amacı eritme ajanı olarak cam oluşumu sırasında camın viskozitesinin düşmesini sağlamasıdır.

İzolasyon ve tekstil fiberglas ürünleri %45 ile büyük bir bor tüketim alanıdır [22]. Fiberglasta bor korozyon ve ısıya dayanıklılık, yüksek mukavemet ve yüksek kalite için kullanılır. Avrupa'da ve gelişmiş ülkelerde yeni binalar yalıtımda kullanılan fiberglas tüketim miktarını inşaat sektörü gibi doğrudan etkileyen yüksek standartlar gerektirmektedir [23].

Seramik endüstrisi camdan sonra bor kullanılan ikinci en büyük sektördür. Boratlar yüksek oranda cam hamuru, emaye, sır ve seramik karolarda kullanılır. Sırlarda ve emayelerde ısıl genleşmeyi azaltırken, aşınma ve kimyasal direnci arttırmayı sağlar. Bu azalma kil ve sır arasında bir uyum sağlar. Son zamanlarda, yeni bir kalsine boraks, E4972, seramik sırlarında kullanılan geleneksel cam hamuru yerine geliştirilmiştir. Cam hamuru ve sır uygun teknik ve estetik özellikleri elde etmek için kısa ateş altında

birleştirildi. E4972 düşük çözünürlüğe sahiptir, bu da sır bileşiminde kullanılabilmesini sağlar. Sırlarda kullanılan B_2O_3 oranı ağırlıkça %8-24 arasında değişirken, emayelerde bu oran %17-32 arasında değişmektedir [24].

Ekonomik ve çevresel yararları açısından bor, sinterleme sıcaklığını düşürmeye yardımcı olarak enerji tasarrufu sağlar. Boratlarda mevcut olan bor, seramik karo bileşimlerinde bir inorganik bağlayıcı gibi görev alır. Preslenmiş gövdede borik asit kuru mukavemet gücünü %40 civarında arttırır.

Bor karbür formundaki bor hafif ve hayati bir malzeme olduğundan savunma sanayisinde seramik zırhlarda kullanılır. Buna örnek olarak, Kevlar kurşungeçirmez cekette bulunan bor karbür seramik plakalar askerleri yüksek hızda mermilerden korumaktadır [25].

Seramik sektöründeki son gelişmeler bu sektörde bor talebinin sürekli artacağını göstermektedir. Son yıllarda, Çin, Brezilya ve Türkiye'de seramik karo ve sağlık gereçleri üretim miktarı hızla artmaktadır. 2010 yılında Avrupa'da yaşanan ekonomik krizle birlikte bu yeni rakiplerin oluşturduğu zararların etkisi Avrupa seramik pazarında görülmektedir. Seramik endüstrisinin kullanımında talep Avrupa'dan Asya'ya kaymaktadır [26].

Tarımda bor şart besin kabul edilir. Tüm besinlerde olduğu gibi, türler arasında bor gereksinimleri açısından büyük farklılıklar vardır, bu sebeple bir tür için yetersiz olan bir tür için zararlı olabilir. Bor bitkinin büyümesi ve yaşaması için oldukça gereklidir ve büyüme döneminde bitkiler için kullanılabilir. Borik asit ve kalsiyum borat tarımda neredeyse her alanda gübre olarak kullanılmaktadır. Kimyasal ve biyolojik faydaların yanında fiziksel özellik olarak suda çözünebilmesi püskürtme ve sulama sularında kullanılmasını sağlar.

Boratlar, deterjan endüstrisinde enzim stabilizatörleri, oksijen esaslı ağartıcı ajanlar ve su yumuşatıcılar olarak kullanılırlar. pH değeri (9.5) yüksek olan boraks, su içinde bazik bir ortam elde etmeye yardımcı olur. Böylece ağartıcı ve diğer temizlik maddelerinin etkinliğini arttırır.

Metalurjide en yüksek bor tüketilen uygulama, dünya borat tüketiminin %2'sine sahip ferroboron ürünüdür. Ferroboron(FeB) ağırlıkça %17.5-24 bor içeren, demir-bor

alaşımıdır. Özellikle çelik ve diğer bazı demir bileşimli metal üretimlerinde kullanılan en düşük maliyetli katkı maddesidir. Diğer yüksek mukavemetli çeliklerle kıyaslandığında daha yüksek mukavemete sahiptir ve daha hafiftir. Çelik endüstrisi her yıl üretilen borun %50'sini dolaylı veya doğrudan tüketir [27]. Ferroboron için ana uygulama alanları: yüksek teknoloji yapılar, otomotiv, neodim demir bor mıknatıslar, alüminyum döküm, yüksek iletken bakır, demir dışı metaller sektöründedir (bilgisayar sabit disk ve rüzgar türbinleri) [28].

Bor bileşikler absorblama ve nötron yakalama özellikleri sebebiyle nükleer reaktörlerde kullanılır. Reaktörlerde çok fazla nötron olması nötronların kontrolden çıkmasına ve fizyon reaksiyonuna neden olabilir; az sayıda nötron ise reaksiyonun durmasına neden olur. Bor karbür yapılı kontrol çubukları, nötronları emerek fizyon reaksiyonunu kontrol altında tutar. Ayrıca, borik asit sızan nötron yakalamak için reaktörler etrafında soğutma suyunda kullanılır. Bu özellikler boru reaktörler için hayati öneme sahip bir unsur yapmaktadır [29].

Bor uygulaması mantar, termit, karınca ve hamam böcekleri gibi zararlı organizmalara karşı uzun süreli ahşap koruma tekniği olarak kullanılmaktadır [30]. Bor içeren çeşitli solüsyonlar ahşap, lamine ahşap kompozitleri, kontrplak ve kirişler gibi yapı malzemelerinde koruyucu olarak kullanılır. Çinko (çinko borat), baryum (baryum metaborat) ve amonyum (amonyum fluoroborat) ile birlikte boratlar alev geciktirme ve duman bastırma için kullanılır [31].

Borat ve borik asit bazlı ürünler de selüloz yalıtımında alev geciktirici gibi davranır. Yanma ısısına ulaşmadan bor, selülozda mevcut H_2O moleküllerini kaldırır ve yüzeydeki karbon tabakayı kaplar, böylece yangını geciktirir [32].

Asya ve Güney Amerika'daki endüstriyel büyümenin yadsınamaz etkisi yeni araştırma ve gelişmelere bağlı olarak bor ürünlerinin tüketiminin artacağını göstermektedir.

Bor minerallerinin yapımı kristal özellikteki yapılarına ve bu yapılardaki bor-oksijen polianyonlarına bağlı olarak yapılmaktadır. Bor, üçgen oluşturmak için üç oksijenle çevrelenirken; dört yüzlü meydana getirmek için ise dört oksijenle bağlanır. Bor-oksijen (B-O) üçgenlerinin ve dörtyüzlülerinin köşe paylaşması polinükleer anyonların oluşumu ile sonuçlanır. Hidroksil gruplarını ouşturan ise paylaşılamayan oksijenlere bir proton

eklenirken hidroksili boratların polianyonlarına da iki bor eklenmesidir. Bahsedilen polianyonların çeşitli şekillerde olan birleşmelerinde bir molekül su açığa çıkar ve farklı bor mineralleri oluşur bu süreç sonunda [33].

Metal boratların ise doğa dışında laboratuvar ortamında da sentezlenmiş çeşitleri mevcuttur. Örnek olarak; monoboratlar, poliboratlar (diborat ($B_2O_4^{2-}$); metaborat $(BO_2)^{n-}$ ve triborat (B_3O_n)) verilebilir [33].

BÖLÜM 3

METAL BORATLAR

3.1 Metal Boratlar Hakkında Genel Bilgi

Metal boratların yapı kimyası, sitokiyometrisi ve faz bağıntıları jeokimyasal karmaşıklık düzeyleri ve teknolojik önemlerinden dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır [10].

Kristal metal boratlarda bağların temelini oluşturan temel yapı prensipleri şu şekildedir:

- Bor oksijen ile hem trigonal düzlemsel, hem de dörtyüzlü (tetrahedral) düzenlemelerde koordine olabilir. Tetrahedral borun toplam bora oranı, anyonik yükün toplam bora oranına eşittir [34].
- Boratlar, yapısal biriminde mononükleer (tek bor atomu), binükleer, tri-, tetra-, veya pentanükleer ya da camlar dahil olmak üzere çok boyutlu ağlar olarak bilinir [34].
- Daha yüksek poliboratlarda (n>3) bor oksijen atomlarının 6 atom halkasıdır. Halkalar 0 ile 3 arasında tetrahedral olarak koordine edilmiş bor içerebilir, özellikle sulu sistemlerinde 1 veya 2 oluşu yaygındır [34].
- Trimerik halkalar, daha karmaşık polianyonlar oluşturmak üzere diğer birimlere tetrahedral bor atomlarından birleşebilirler ve sonuç polianyonlar zincirler, tabakalar ya da üç boyutlu ağlar oluşturmak üzere paylaşılan oksijen atomları tarafından bağlanabilirler [34].

3.2 Ticari Metal Boratlar ve Genel Özellikleri

Hem mineral hem de sentetik formlardaki sadece oksijene bağlı metal boratlar sayısızdır ve birçoğu yaygın olarak endüstride kullanılmaktadır. Yapay metal boratların çoğu yapısal olarak; ayrılmış çoklu borat iyonları ya da karmaşık çoklu borat halkaları, zincirleri, tabakaları ya da ağları içeren minerallere benzerler. Bununla birlikte, son zamanlarda, borat mineralleri için geliştirilen yapı kararlılık teorileri, tutarlı bir şekilde yapay boratlara uygulanmaz. Katyonların borat bileşiklerindeki borat yapısal birimlerinin nasıl yönettiğini anlamak, yararlı özelliklere sahip olan metal boratlar için yapay stratejilerin gelişimine temel olmaktadır [35].

Metallerin birçoğu için reaksiyon koşullarını ve/veya hammadde koşullarını değiştirerek kristal suyu içeren ve içermeyen metal borat tuzları ve bileşiklerini oluşturmak mümkündür. Her metal için oluşturulabilen bu metal tuzları ve bileşiklerinden yalnızca bazıları ticari öneme sahiptir. Genellikle ağır metallerin kristal suyu içeren boratları, metallerin oksit, sülfat ya da halojenür çözeltileri ile borik asit ya da boraks gibi alkali metal boratların karıştırılarak kullanılmasıyla oluşturulmaktadır. Hafif asidik olan ana çözeltide oluşan çökelti genelde çeşitli bileşimlere sahip az çözünen amorf katılardır. Örneğin, kristal suyu içeriği bakımından üç farklı türü bilinen ve alev geciktirici, küf önleyici katkı maddesi olarak da kullanılabilen baryum meta borat, $BaO.B_2O_3.xH_2O$, baryum klorik çözeltisi ile sodyum metaboratın oda sıcaklığında reaksiyonundan oluşmaktadır. Magnezyum ve kobaltın borat tuzları, günümüzde üretimi olmamakla birlikte, diğer metal borat tuzlarına benzer işlemlerle boraksın sulu metal (II) sülfat ya da klorür çözeltilerine eklenmesiyle oluşturulmaktadır [36].

Kristal suyu içermeyen metal boratlar ise su içeren tuzların 300°C-500°C sıcaklığa ısıtılmasıyla veya B_2O_3 ya da borik aside metal oksitlerin doğrudan füzyonu ile hazırlanmaktadır. B_2O_3 içeren birçok ikili ya da üçlü sistemler, bileşenlerin belirli kademelerindeki camsı fazlarda oluşmaktadır [36].

Katı hal boratların geliştirilmesine, malzemenin işlenmesine, yapısal karakterizasyonu ve sentezlenmesine yönelik çalışmalar geçmiş dönemlere göre önemli derecede artış göstermektedir. Boratlar üzerine yapılan araştırmaların temel hedefi, başka hiçbir tür ile elde edilemeyen ayırt edici fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin bulunmasına ve

tanımlanmasına olanak sağlamaktır. Çok küçük olan bor atomlarının oksit matriksi içerisinde dağılması sonucu tek bir kristal yapı ve üstün elektronik özelliklere sahip bileşiklerin elde edilmesi mümkündür. Katı boratların kimyasal yapısı, bor atomlarının üç veya dört oksijen atomuyla yapabildiği bağlar sonucu hatırı sayılır çeşitlilikte karakterize edilebilmektedir [34].

3.3 Metal Boratların Sınıflandırılması

Metal boratların çoğu doğada çeşitli minerallerde kristal suyu ile birlikte bulunur. Susuz boratlar ise sulu olanların ısıtılmasıyla elde edilir ve düz BO_3 ya da oksijen atomlarınca paylaşılan tetrahedral BO_4 birimlerine sahiptir. Borat yapılarında H bağlarının oldukça çok önemi vardır ve yapıda OH ve H_2O şeklinde bağlanmış olan hidrojenin varlığı ile borat yapısının fiziksel ve kararlılık özellikleri etkilenir. Bir başka deyişle, borat yapısının kararlılığında pH önemli rol oynar [34].

Borat bileşikleri, hem bor atomlarının sahip olduğu koordinasyon sayısına göre hem de her bir BO_3 veya BO_4 grubu tarafından paylaşılan oksijen atomunun sayısına göre sınıflandırılabilirler [34].

Yapısal Özellikleri bakımından;

- Sulu metal boratlar,
- Susuz metal boratlar,

Metal boratların sulu çözeltileri;

- Sulu çözeltilerdeki bor türleri,
- Çözünebilir metal borat kompleksleri,
- Heterojen sistemlerdir.

Metal boratların hazırlanması ve özellikleri;

- Alkali metal, amonyum ve gümüş boratlar
- Grup II metal boratları
- Grup III metal borat hidratları

- Grup IV metal borat hidratları
- Geçiş metal boratları [34].

3.3.1 Bakır Borat

Bakır boratlar kafes yapılarında bakır, bor ve oksijen atomlarını içeren bor bileşikleridir [1]. Bakır boratlar hem delafosit ($CuMO_2$) ailesine, hem metal borat gruplarına aittir [2]. Optik saydamlık ve yüksek elektriksel iletkenlik (1.65 S/cm^2) özelliklerine sahiptir [3]. Yaygın bakır borat çeşitleri, CuB_2O_4 ve $CuBO_2$ olmakla birlikte; $Cu_3B_2O_6$, $Cu_2[BO(OH)_2](OH)_3$, $Cu_3B_6O_{12}.H_2O$ ve $Cu_3B_6O_{12}$ şeklinde bakır borat bileşikleri de bulunmaktadır [2].

CuB_2O_4 (bakır (II) borat) bileşiğinin molekül ağırlığı 149.1656 g, kütlece yüzdesi ise %42.600 Cu, %14.495 B; %42.903 O' dir.

Bakır metaborat ($CuBO_2$) potansiyel sistem olarak kabul edilir. Çünkü son yıllardaki araştırmalara göre, *M* iyonik yarıçapı azalırken, $CuMO_2$ bileşiğinin bağ aralıklarının artması gerektiği ön görülmüştür. Bu tahminlere göre, $CuBO_2$ en büyük bant aralığına sahip olması sebebiyle daha iyi iletim özelliklerine sahip olmalıdır [2].

Bakır, ağır ve demir olmayan bir metaldir. Bakır (II) sülfat pentahidrat ($CuSO_4.5H_2O$) açık mavi bir toz halinde bulunur ve bu triklinik kafes yapısına sahiptir. Bu bileşik ucuz olması, üretimi kolay olması ve kolayca bulunabilmesi sebebiyle, bakır borat üretiminde sık sık tercih edilmektedir [37], [38].

3.3.1.1 Bakır Boratın Kullanım Alanları

Çok ince (nanometrik) tane boyutuna getirilmiş bakır boratlar makina sanayinde aşınmayı önleyici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Hidratlı bakır metaborat ($CuO.B_2O_3.2H_2O$) kerestelerde ve diğer selüloz materyallerinde mantar önleyici (fungisit) olarak kullanılır. Susuz tuz ($CuO.B_2O_3$) ise yağ pigmenti olarak kullanılır. Ayrıca bakır metaboratlar ağaç için yanmaya dayanıklı malzeme, sümme hastalığında, petrol boyaları, seramik boyalarında kullanılmaktadır [39].

Bakır boratın iletkenlik özelliğinden dolayı, süperiletkenlik, saydam iletken oksit (TCOS) ve manyetik yarı iletken alanlarında potansiyel uygulamaları bulunmaktadır [40].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması

Bakır(II)oksit, formülü CuO olan bakır oksitin diğer adı da küprik oksittir. Görünümü siyahtan kahverengiye doğru değişmektedir. Bakır oksitin yoğunluğu 6,31 gr /cm³ ve mol kütlesi 79,545 g/mol'dür. Erime noktası 1326 °C, kaynama noktası ise 2000 °C'dir. Bakır(II) sülfat, küprik sülfat ya da bakır sülfat olarak da bilinir. Kimyasal formülü $CuSO_4$'tür. Hidrasyon derecelerine göre farklı bileşikleri bulunan tuzun, susuz formu yeşil veya grimsi beyaz renktedir. $CuSO_4.5H_2O$ tuzun en bilinen formudur ve parlak mavi renktedir. Bakır sülfat "mavi vitriyol", "göztaşı" ve "göktaşı" olarak da bilinmektedir.

Deneysel çalışmalarda ham madde olarak sodyum hidroksit (NaOH), bakır sülfat ($CuSO_4.5H_2O$), bakır oksit (CuO) boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), tinkalkonit ($Na_2B_4O_7.5H_2O$), borik asit (H_3BO_3) ve bor oksit (B_2O_3)kullanılmıştır.

Çalışmalarda bakır kaynağı olarak bakır oksit (CuO), (CAS Numarası 1317-38-0, min. %97,5 saflıkta, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) ve bakır sülfat ($CuSO_4.5H_2O$), (CAS Numarası 7758-99-8, min. %98 saflıkta, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) kullanılmıştır. Bor kaynağı olarak ise boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), tinkalkonit ($Na_2B_4O_7.5H_2O$), borik asit (H_3BO_3) ve bor oksit (B_2O_3) min. %99 saflıkta ETİ Maden Bandırma Bor İşletmelerinden tedarik edilmiştir. Sodyum hidroksit (NaOH) (Product Code: 1.06462.5000) min. %97 saflıkta Merck KgaA (Darmstadt, Germany) kalitesindedir. Deneyde kullanılan ham maddelerin kristal yapıları, PANalytical X-ışını kırınım (XRD) cihazında 45kV ve 40mA

parametrelerinde Cu-Kα tüpünde elde edilen X-ışınları ile incelenmiştir. XRD cihazı Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4. 1 X-ışını kırınım cihazı (XRD)

Çalışmalarda destile su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan destile su 'GFL' marka su arıtma sistemi (Şekil 4.2) ile elde edilmiş ve pH değeri 5.5 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. 2 Su arıtma sistemi

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm ham maddelerinin belirlenen tartımları mümkün olduğu kadar az sapma ile hassas terazide ölçülmüştür. Aynı şekilde süzme işleminde kullanılan filtre kağıtları da her tekrarda ölçülmüştür. Bu veriler daha sonra sentezlenen ürünlerin verim hesaplarında kullanılmak üzere kaydedilmiştir.

4.2 Ultrasonik Yöntem ile Bakır Borat Sentezi

Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yönteminde ilk önce çeşitli mol oranlarında (Cu:B) denemeler yapılmış ve uygun oranın (3:1) olduğu saptanmıştır [41].

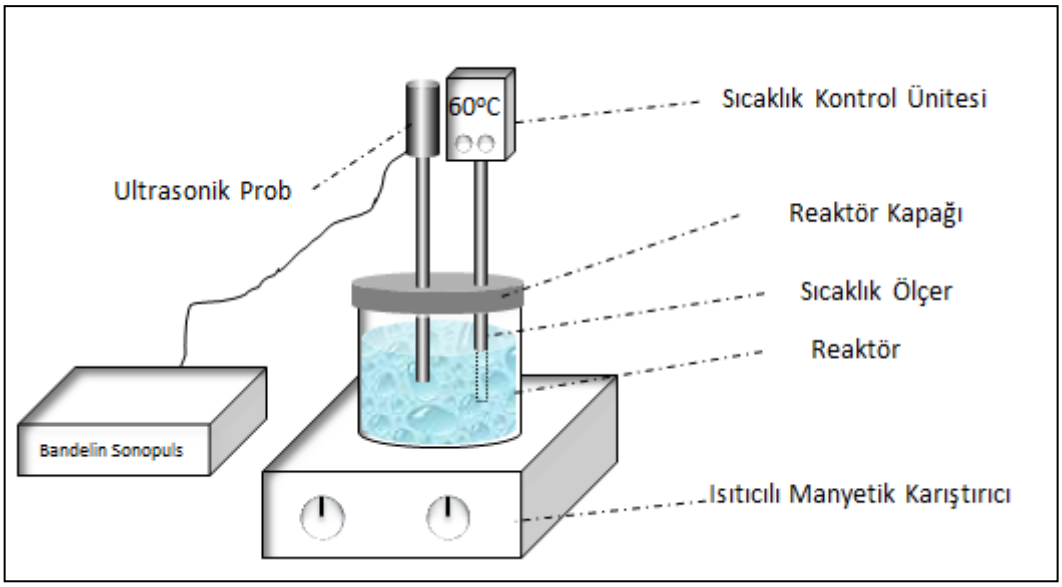
Bakır kaynağı olarak bakır sülfat ve bor kaynağı olarak boraks veya tinkalkonit kullanıldığında reaksiyon şartları çeşitli ön denemeler ve literatür araştırmaları sonrasında 50^{o}C, 60^{o}C ve 70^{o}C olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süreleri 2,5, 5, 10 ve 15 dakika olarak seçilerek süre taraması yapılmıştır.

Bakır kaynağı olarak bakır sülfat ve bor kaynağı olarak borik asit kullanıldığında reaksiyon şartları çeşitli ön denemeler ve literatür araştırmaları sonrasında 70^{o}C, 80^{o}C ve 90^{o}C olarak seçilmiştir. Ham maddelerin mol oranları ise (1:2:1) olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süreleri 2,5, 5, 10 ve 15 dakika olarak seçilerek süre taraması yapılmıştır.

Sentez için öncelikle bor kaynağı 50 mL sıcak destile suda çözülmüştür. Boraks ve tinkalkonit ile yapılan sentezlerde, belirlenen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında bakır sülfat suya eklenerek ultrasonik probun yaydığı ses dalgaları sayesinde ham maddelerin karışması ve reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Borik asit kullanılan sentezlerde ise reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında reaktöre bakır sülfat ile eş zamanlı olarak sodyum hidroksit ilave edilmiştir. Deneylerde Bandelin Sonoplus marka ultrasonik prob kullanılmıştır ve cihazın modeli HD 2070'dir. %90 güç ve %80 devirde kullanılan ultrasonik proba ait görsel Şekil 4.3'te verilmektedir. Reaksiyon süresinde sıcaklığın sabit kalması için sıcaklık kontrol ünitesi kullanılmıştır. Deneyler kapalı bir kap içinde yapılmıştır. Deney düzeneğine ait şema Şekil 4.4'te verilmiştir.

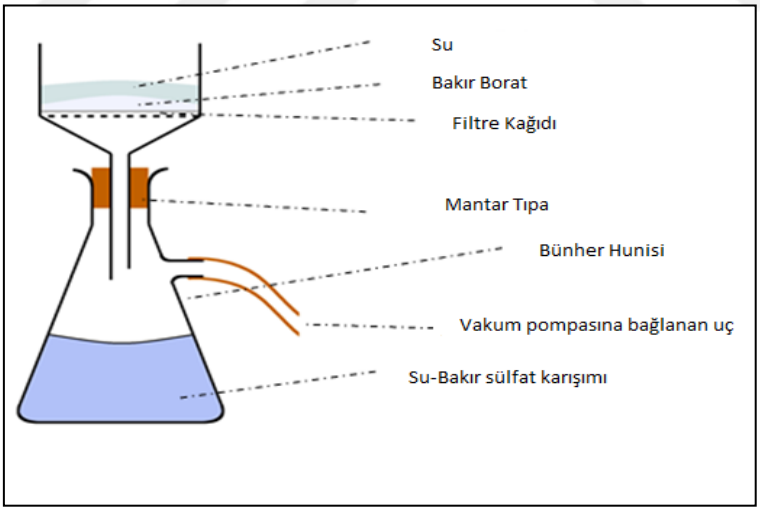


Şekil 4. 3 Bandelin Sonoplus marka, HD 2070 model ultrasonik prob



Şekil 4. 4 Ultrasonik karıştırıcı sistemi şematik gösterimi [41]

Reaksiyon süresinin bitiminde reaktördeki karışım filtre kağıdından Bünher hunisi ile süzülür. Süreci hızlandırmak için vakum pompası kullanılır. Filtre kağıdında kalan süzüntü safsızlıkların giderilmesi amacıyla saf suyla yıkanır. Filtre kağıdında kalan kısım 60 °C'de etüvde kurutulur. Ürünün yıkanma ve süzülme prosesine ait şematik gösterim Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4. 5 Ürün yıkama şematik gösterimi

Bu işlemler bakır kaynağı olarak bakır sülfat ve bor kaynağı olarak boraks veya tinkalkonit kullanıldığında 50°C, 60°C ve 70°C sıcaklıklarda; bakır kaynağı olarak bakır sülfat ve bor kaynağı olarak borik asit kullanıldığında ise 70°C, 80°C ve 90°C sıcaklıklarda 2,5, 5, 10, 15 dakikalık reaksiyon süreleri için tekrar edilmiştir.

4.3 Katı-Hal (Termal) Yöntemi ile Bakır Borat Sentezi

Bu yöntemde ham madde olarak bakır oksit, borik asit ve bor oksit kullanılmıştır. Çeşitli sıcaklık, süre ve mol oranlarında ön denemeler yapıldıktan sonra sentezler için sıcaklık aralığı 800°C-950°C olarak belirlenmiştir. Farklı Cu:B mol oranlarında hazırlanan karışımlar homojenize edildikten sonra, Manfredi marka OL57 model pres cihazında (Şekil 4.6) pellet haline getirilmiştir.



Şekil 4. 6 Manfredi OL57 hidrolik pres

Karışımlar pellet haline getirildikten sonra, iç yüzeyleri alümina toz ile kaplanmış seramik krozelere yerleştirilmiş ve Protherm marka, Mos 180/4 model yüksek sıcaklık fırınında belirlenen sıcaklık ve sürelerde reaksiyona tabi tutulmuştur. Şekil 4.7a'da yüksek sıcaklık fırını, Şekil 4.7b'de fırın içinde yerleştirilmiş numuneler görülmektedir.



Şekil 4. 7 a. Protherm yüksek sıcaklık fırını, b. Fırın içindeki numuneler

BÖLÜM 5

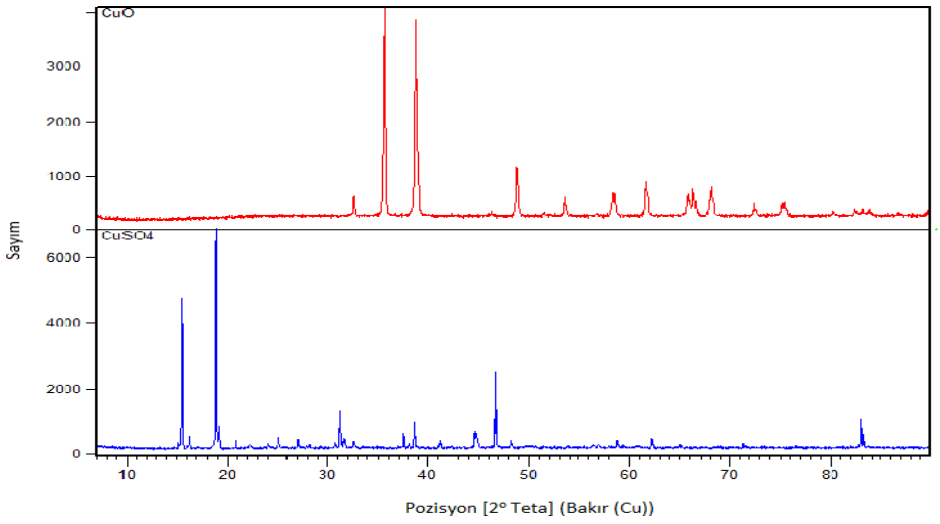
DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Ham Madde Karakterizasyon Sonuçları

5.1.1 XRD Sonuçları

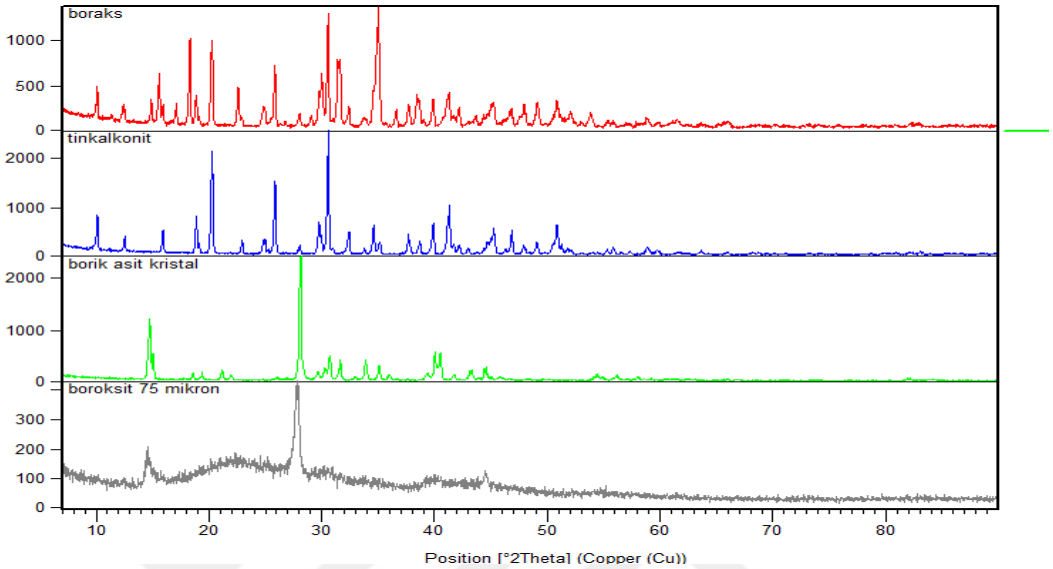
Kullanılan ham maddelerin XRD paternleri incelendiğinde ham maddelere ait karakteristik piklere rastlanmıştır.

Bakır kaynaklarının ''00-045-0937'' referans kodu ile bakır oksit 'tenorit' ve ''01-077-1900'' referans kodu ile bakır sülfat olduğu belirlenmiştir. Bakır oksit ve bakır sülfat ham maddelerinin karakteristik piklerinin görüldüğü XRD paternleri Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5. 1 Bakır oksit ve bakır sülfat XRD paternleri

Bor kaynaklarının ‘’01-075-1078’’ pdf kodlu boraks, ‘’00-007-0277’’ pdf kodlu tinkalkonit, ‘’01-073-2158’’ pdf kodu ile borik asit ‘sassolit’, ‘’00-006-0297’’ pdf kod ile bor oksit olduğu belirlenmiştir. Bor kaynağı ham maddelerin karakteristik piklerinin görüldüğü XRD paternleri Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5. 2 Boraks, tinkalkonit, borik asit ve bor oksit XRD paternleri

5.2 Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

5.2.1 Ultrasonik Yöntemle Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

5.2.1.1 Bakır Sülfat ve Boraks Ham Maddelerinden Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

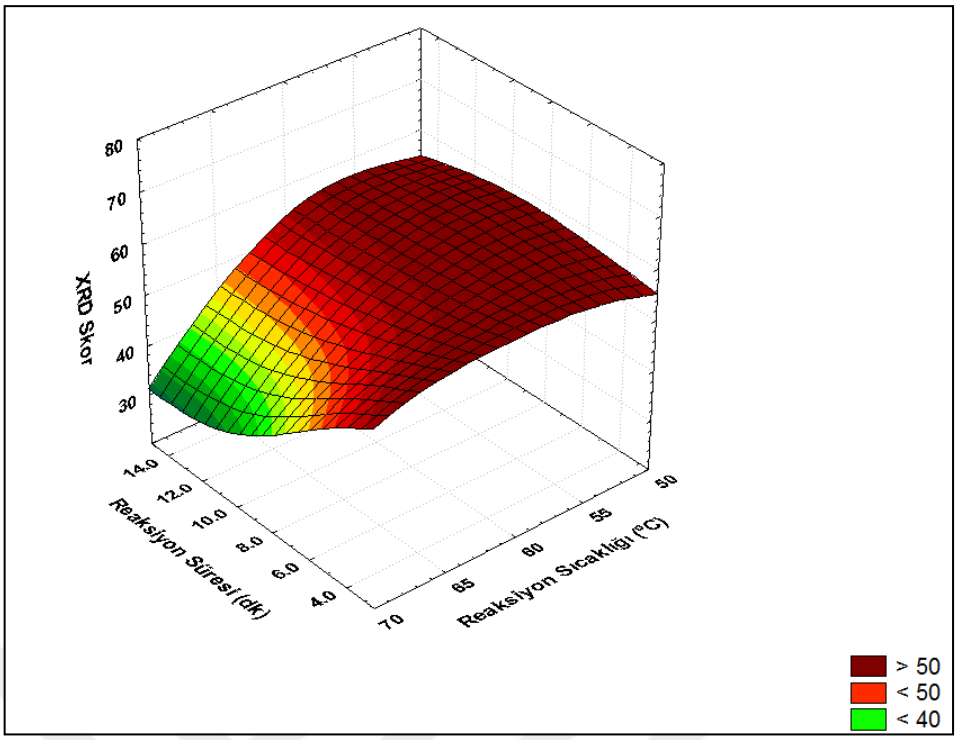
Bakır sülfat ve boraks ham maddeleri kullanılarak 50°C, 60°C ve 70°C ‘de, 2.5, 5, 10, 15 dakikalık reaksiyon sürelerinde sentezlenen ürünlere ait XRD sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 Bakır sülfat ve boraks ham maddelerinden ultrasonik yöntemle sentezlenen bakır borat XRD sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD Skoru
70	2,5	54
70	5,0	52
70	10,0	32
70	15,0	32
60	2,5	59
60	5,0	56
60	10,0	56
60	15,0	55
50	2,5	55
50	5,0	57
50	10,0	59
50	15,0	54

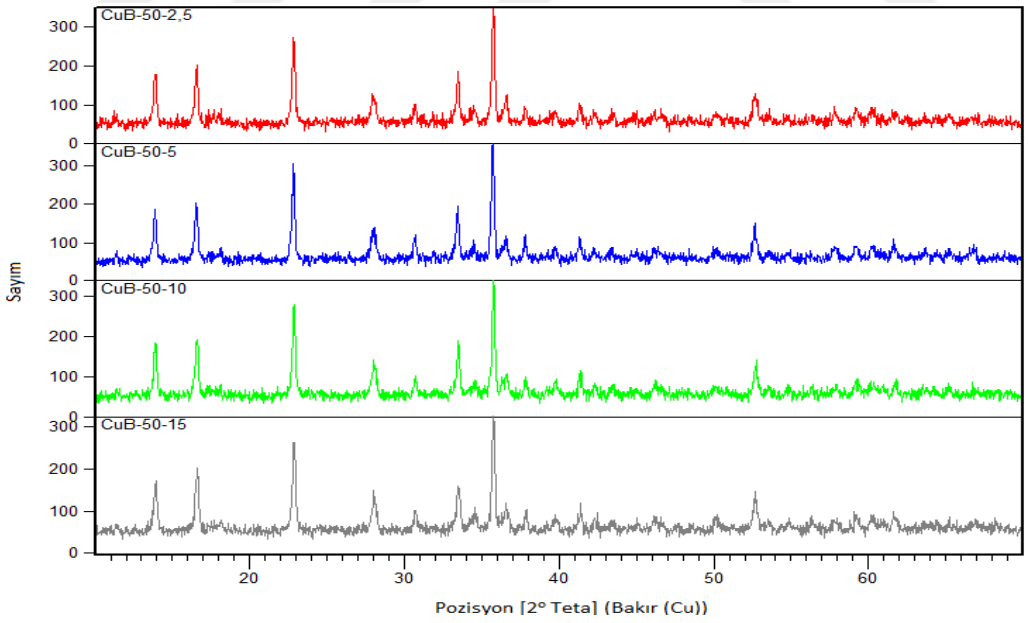
Yapılan tüm sentezlerde ‘’00-01-0472’’ pdf kodlu bakır borat [$Cu(BO_2)_2$] oluşumu gözlenmiştir. Çizelge 5.1’den görülebileceği gibi 70°C sıcaklıkta bakır sülfat ve boraks ham maddelerinden ultrasonik karıştırma yöntemiyle sentezlenen bakır borat için en yüksek XRD skoru 2,5 dakika reaksiyon süresinde görülürken en düşük skor 32 ile 10 ve 15 dakikalık reaksiyon sürelerinde görülmüştür. 60°C reaksiyon sıcaklığında en yüksek skorun yine 2,5 dakikalık reaksiyon süresinde 59 ile elde edildiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta en düşük skor ise 55 ile 15 dakikada görülmüştür. 50°C‘de gerçekleşen reaksiyonlarda en yüksek skor 59 ile 10 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiş; en düşük skor ise 54 ile 15 dakikalık reaksiyonda görülmüştür.

Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin XRD skoru üzerine etkisi Şekil 5.3’te verilmiştir. Düşük reaksiyon sıcaklığı ve sürelerinde oluşan ürünlerde daha yüksek XRD skoru elde edilmiştir. En yüksek XRD skoru 50°C, 10 dakikada elde edilmiştir.



Şekil 5. 3 Reaksiyon süresi-sıcaklığı ve XRD skoru ilişkisi (CuB)

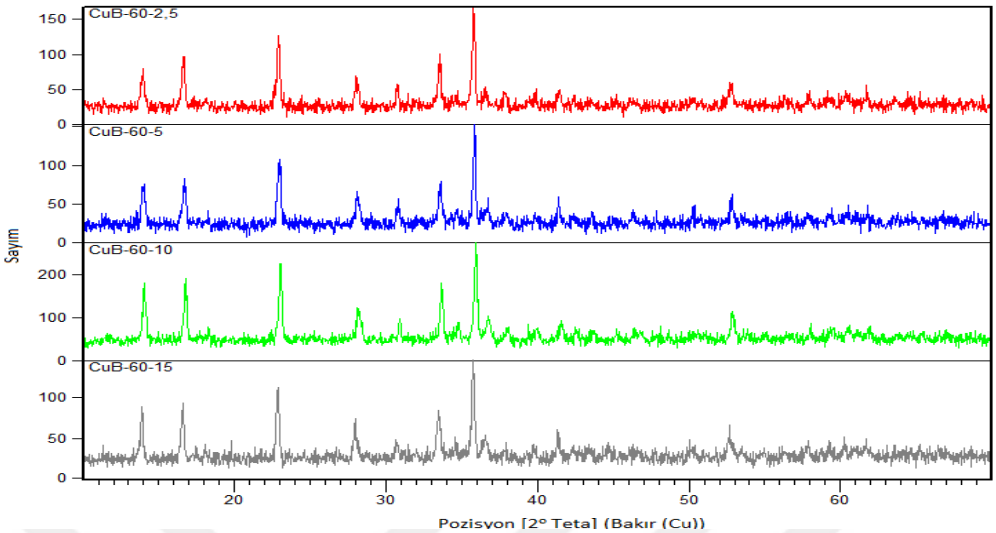
Boraks ve bakır sülfat ham maddeleri kullanılarak 50°C'de sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5. 4 CuB 50°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.4'e bakıldığında 13.826°, 16.714°, 22.902°, 28.127°, 33.666°, 35.744° ve 52.880°'de ''00-001-0472'' pdf kodlu bakır borata [$Cu(BO_2)_2$] ait karakteristik pikler görülmüştür.

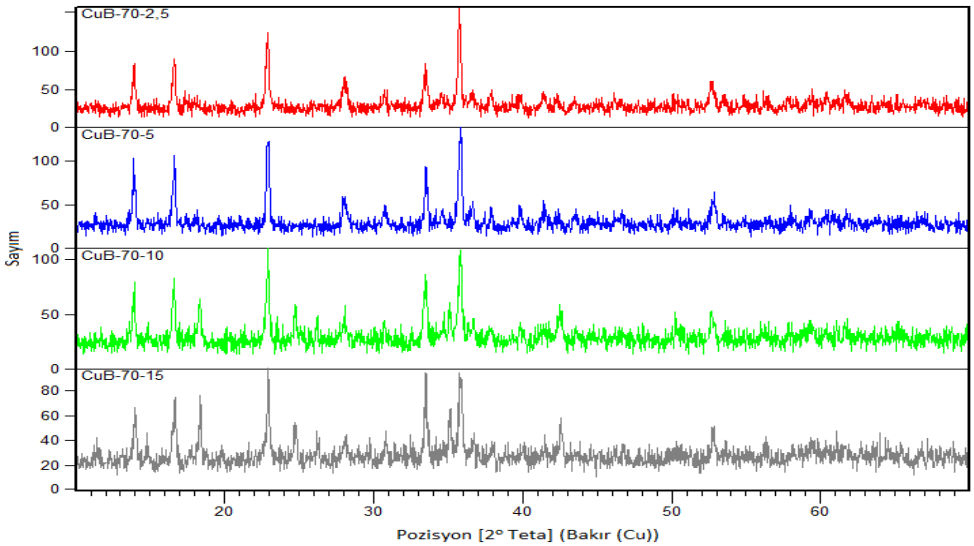
Boraks ve bakır sülfat ham maddeleri kullanılarak 60°C'de sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5. 5 CuB 60°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.5'e bakıldığında 13.826°, 16.714°, 22.902°, 28.127°, 33.666°, 35.744° ve 52.880°'de ''00-001-0472'' pdf kodlu bakır borata [$Cu(BO_2)_2$] ait karakteristik pikler görülmüştür.

Boraks ve bakır sülfat ham maddeleri kullanılarak 70°C'de sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5. 6 CuB 70°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.6 incelendiğinde 13.826°, 16.714°, 22.902°, 28.127°, 33.666°, 35,744° ve 52.880°'de ''00-001-0472'' pdf kodlu bakır borata [$Cu(BO_2)_2$] ait karakteristik pikler görülmüştür.

5.2.1.2 Bakır Sülfat ve Tinkalkonit Ham Maddelerinden Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

Bakır sülfat ve tinkalkonit ham maddeleri kullanılarak 50°C, 60°C ve 70°C 'de, 2.5, 5, 10 ve 15 dakikalık reaksiyon sürelerinde sentezlenen ürünlere ait XRD sonuçları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

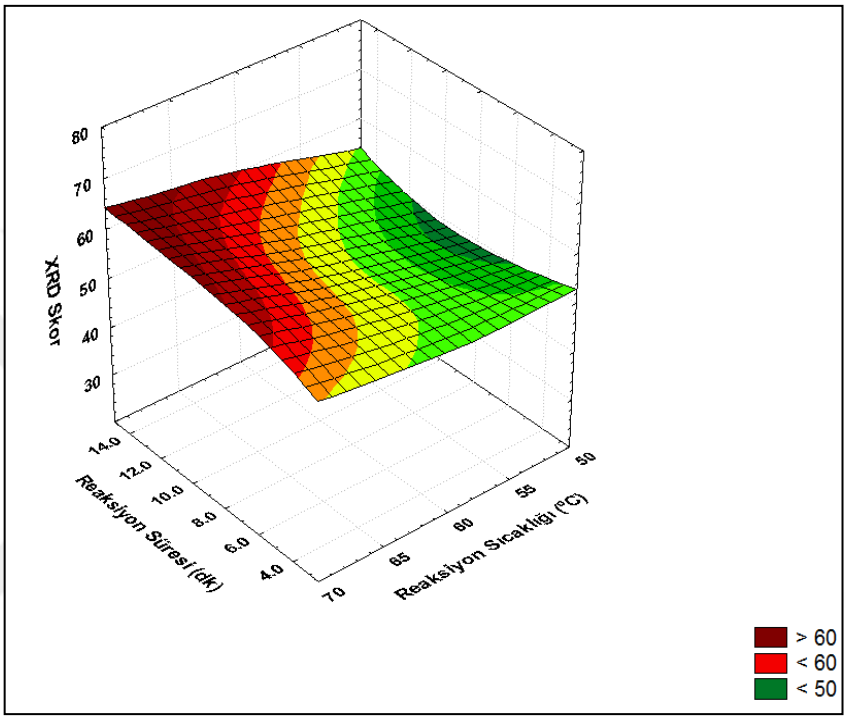
Çizelge 5. 2 Bakır sülfat ve tinkalkonit ham maddelerinden ultrasonik yöntemle sentezlenen bakır borat XRD sonuçları

Sıcaklık (ºC)	Süre (dk)	XRD Skoru
70	2,5	55
70	5,0	62
70	10,0	63
70	15,0	64
60	2,5	52
60	5,0	56
60	10,0	54
60	15,0	61
50	2,5	53
50	5,0	51
50	10,0	48
50	15,0	54

Çizelge 5.2'den de görülebileceği üzere tüm reaksiyonlarda bakır borat oluşumu gözlenmiştir. 70°C sıcaklıkta bakır sülfat ve tinkalkonit ham maddelerinden ultrasonik yöntemle sentezlenen bakır borat için en yüksek XRD skoru 64 ile 15 dakikalık reaksiyon süresinde sağlanmıştır. En düşük skor ise 55 ile 2,5 dakikada elde edilmiştir. 60°C'de gerçekleşen sentezlerde de en yüksek skorun 15 dakikalık reaksiyonda 61 ile sağlandığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta en düşük skor ise 52 ile 2,5 dakikalık reaksiyon

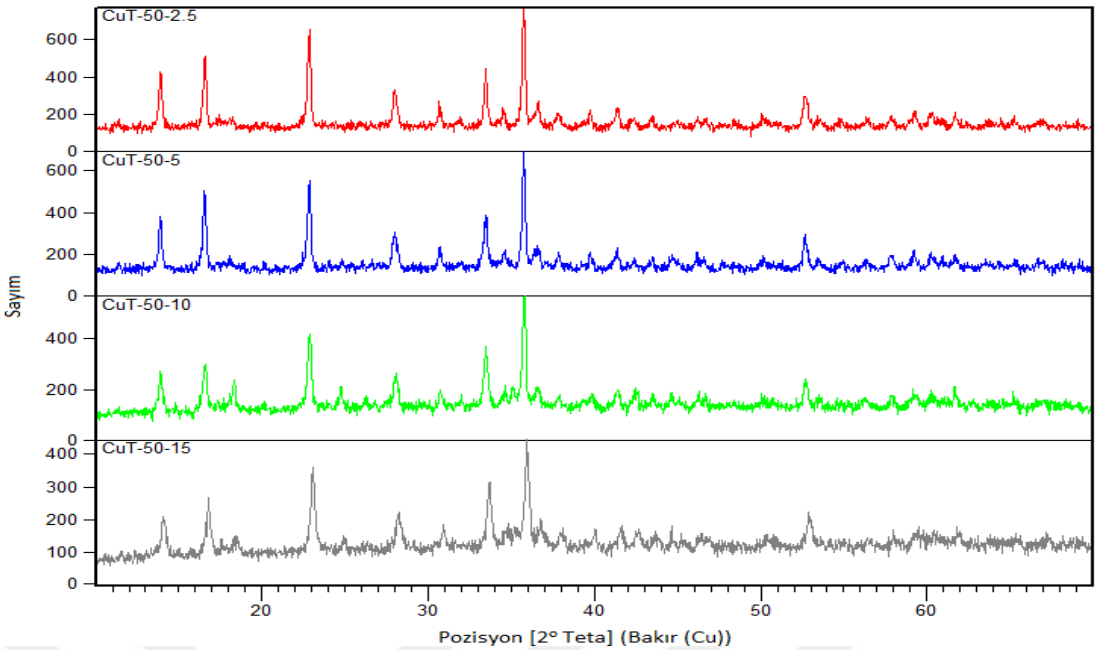
süresinde gözlenmiştir. 50°C sıcaklıkta sentezlenen ürüne ait en yüksek skor da yine 15 dakikalık reaksiyonda elde edilmiştir. 50°C'de en düşük skor ise 48 ile 10 dakikalık reaksiyon süresinde görülmüştür.

Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin XRD skoru üzerine etkisi Şekil 5.7'de verilmiştir. Artan reaksiyon sıcaklığı ve sürelerinde oluşan ürünlerde daha yüksek XRD skoru elde edilmiştir. En yüksek XRD skoru 70°C, 15 dakikada elde edilmiştir.



Şekil 5. 7 Reaksiyon süresi-sıcaklığı ve XRD skoru ilişkisi (CuT)

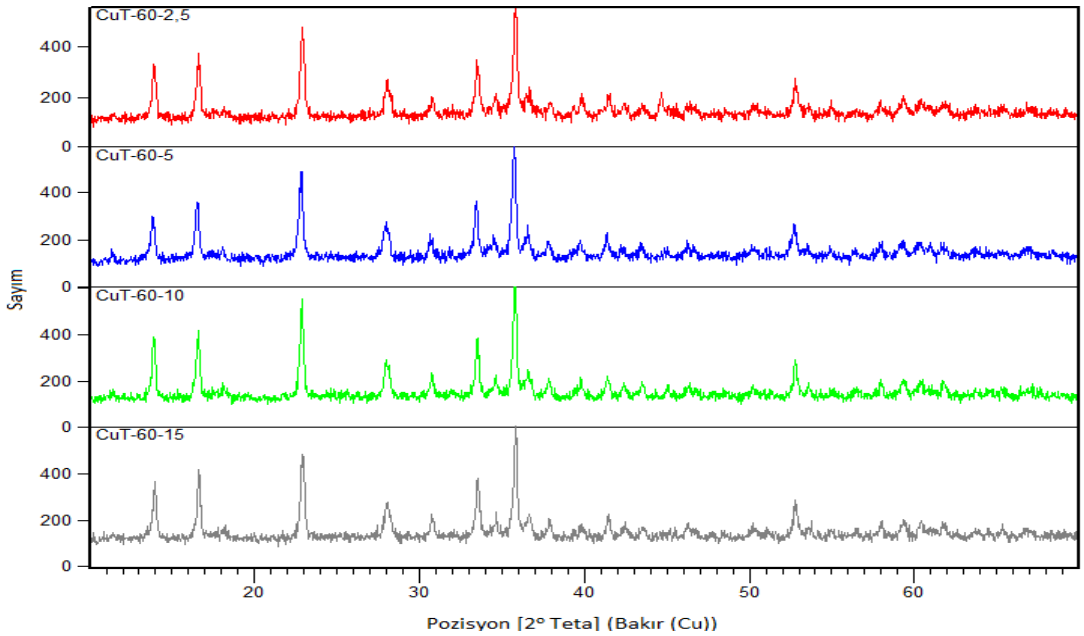
Tinkalkonit ve bakır sülfat ham maddeleri kullanılarak 50°C'de sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5. 8 CuT 50°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.8 incelendiğinde 13.826°, 16.714°, 22.902°, 28.127°, 33.666°, 35,744° ve 52.880°'de ''00-001-0472'' pdf kodlu bakır borata [$Cu(BO_2)_2$] ait karakteristik pikler görülmüştür.

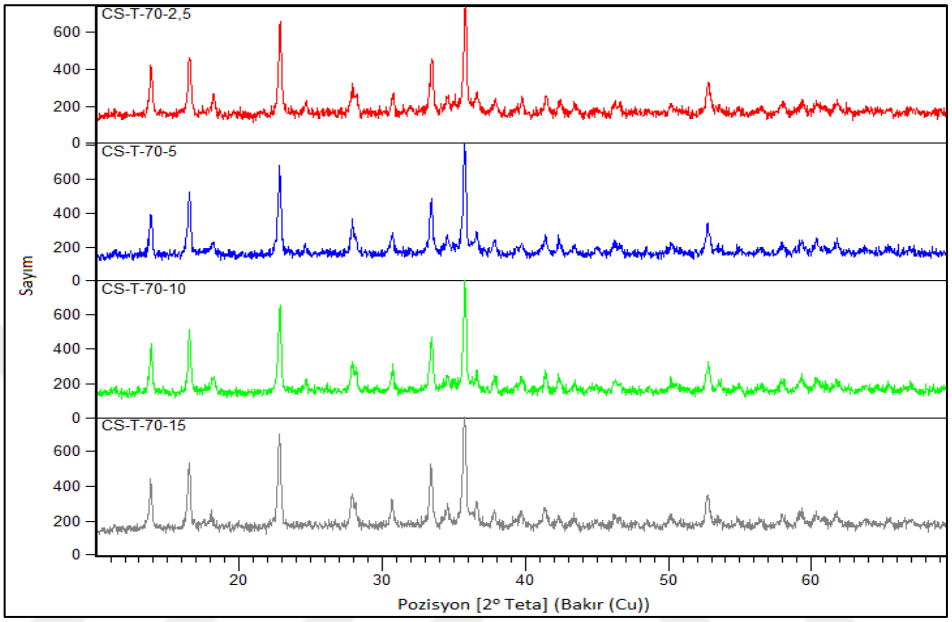
Tinkalkonit ve bakır sülfat ham maddeleri kullanılarak 60°C'de sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5. 9 CuT 60°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.9'dan görülebileceği gibi 13.826°, 16.714°, 22.902°, 28.127°, 33.666°, 35,744° ve 52.880°'de ''00-001-0472'' pdf kodlu bakır borata [$Cu(BO_2)_2$] ait karakteristik pikler görülmüştür.

Tinkalkonit ve bakır sülfat ham maddeleri kullanılarak 70°C'de sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5. 10 CuT 70°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.10'a bakıldığında 13.826°, 16.714°, 22.902°, 28.127°, 33.666°, 35,744° ve 52.880°'de ''00-001-0472'' pdf kodlu bakır borata [$Cu(BO_2)_2$] ait karakteristik pikler görülmüştür.

5.2.1.3 Bakır Sülfat, Sodyum Hidroksit ve Borik Asit Ham Maddelerinden Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

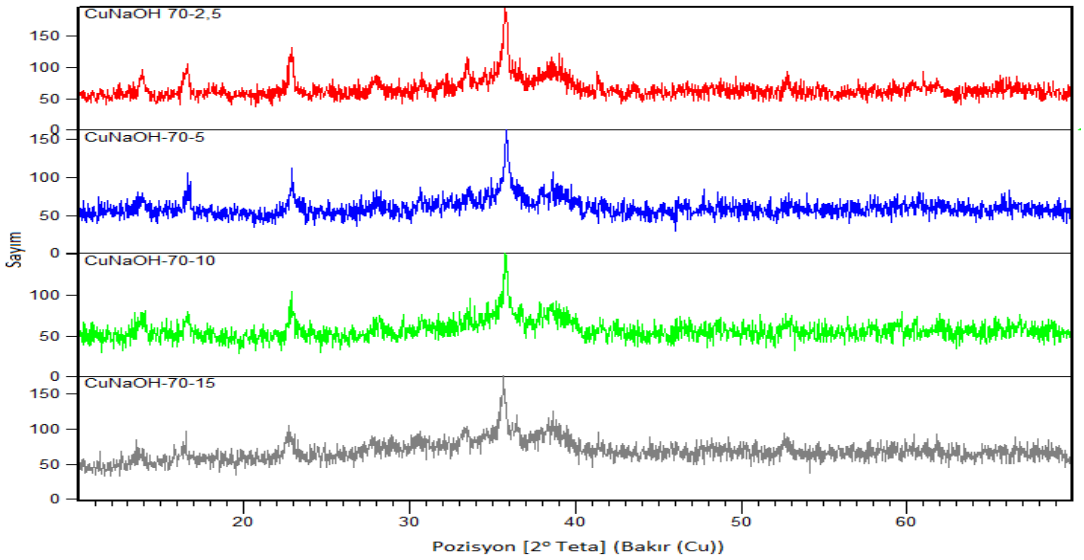
Bakır sülfat, sodyum hidroksit ve borik asit ham maddeleri (1:2:1) oranında kullanılarak 70°C, 80°C ve 90°C 'de, 2.5, 5, 10, 15 dakikalık reaksiyon sürelerinde sentezlenen ürünlere ait XRD sonuçları Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5. 3 Bakır sülfat, borik asit ve sodyum hidroksit ham maddelerinden ultrasonik yöntemle sentezlenen bakır borat XRD sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD Skoru
90	2,5	38
90	5,0	-
90	10,0	25
90	15,0	-
80	2,5	30
80	5,0	13
80	10,0	25
80	15,0	40
70	2,5	41
70	5,0	27
70	10,0	-
70	15,0	-

Çizelge 5.3'ten de görülebileceği gibi bakır sülfat, sodyum hidroksit ve borik asit ham maddelerinden ultrasonik yöntemle sentezlenen bakır borat için 90°C'de en yüksek XRD skoru 38 ile 2,5 dakikalık reaksiyon süresinde sağlanmıştır. 80°C'de en yüksek XRD skoru 40 ile 15 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. 70°C'de gerçekleşen sentezlerde de en yüksek skorun 2,5 dakikalık reaksiyonda 41 ile sağlandığı görülmektedir. Bu sentezler sonucunda çıkan bazı XRD skorları düşük olduğundan Çizelge 5.3'te verilmemiştir.

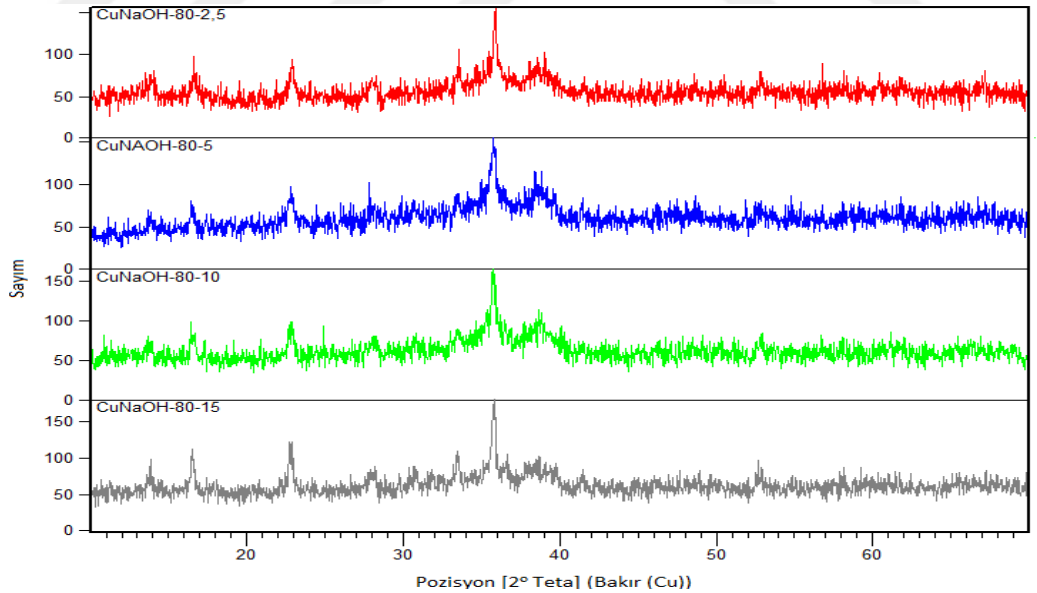
Borik asit, bakır sülfat ve sodyum hidroksit ham maddeleri kullanılarak 70°C'de sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5. 11 CuNaOH 70°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.11 incelendiğinde 13.826°, 16.714°, 22.902°, 28.127°, 33.666°, 35.744° ve 52.880°'de ''00-001-0472'' pdf kodlu bakır borata [$Cu(BO_2)_2$] ait karakteristik pikler görülmüştür.

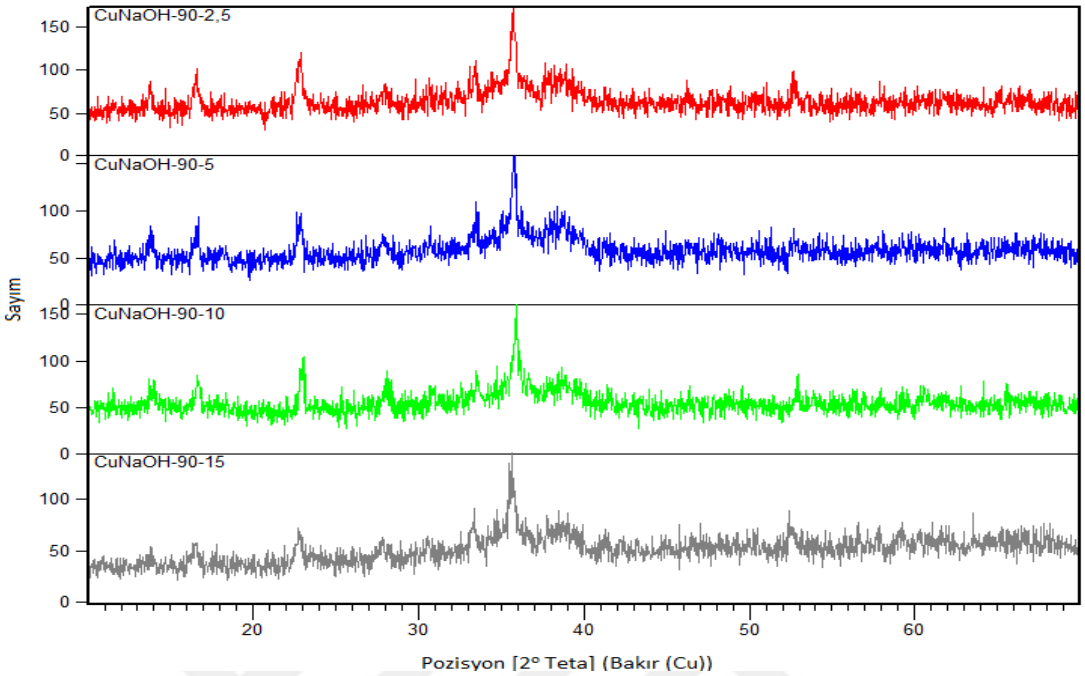
Borik asit, bakır sülfat ve sodyum hidroksit ham maddeleri kullanılarak 80°C'de sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5. 12 CuNaOH 80°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.12 incelendiğinde 13.826°, 16.714°, 22.902°, 28.127°, 33.666°, 35.744° ve 52.880°'de ''00-001-0472'' pdf kodlu bakır borata [$Cu(BO_2)_2$] ait karakteristik pikler görülmüştür.

Borik asit, bakır sülfat ve sodyum hidroksit ham maddeleri kullanılarak 90°C'de sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.13'te verilmiştir.



Şekil 5. 13 CuNaOH 90°C'de sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.13'e bakıldığında 13.826°, 16.714°, 22.902°, 28.127°, 33.666°, 35.744° ve 52.880°'de ''00-001-0472'' pdf kodlu bakır borata [$Cu(BO_2)_2$] ait karakteristik pikler görülmüştür.

5.2.2 Termal (Katı-Hal) Yöntemiyle Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

5.2.2.1 Bakır Oksit ve Borik Asit Ham Maddelerinden Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

Bakır oksit ve borik asit ham maddeleri kullanılarak 800°C, 850°C, 900°C ve 950°C'de, 240 dakika reaksiyon süresinde sentezlenen ürünlere ait XRD sonuçları Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5. 4 Bakır oksit ve borik asit ham maddelerinden Katı-hal yöntemiyle 240 dakikada sentezlenen bakır borat XRD sonuçları [42]

$CuO - H_3BO_3$										
Sıcaklık (°C)	**Ürünler**	**04:01**	**03:01**	**02:01**	**01:01**	**01:02**	**01:03**	**01:04**	**01:05**	**01:06**
800 °C	CuO	86	80	77	61	67	59	56	58	57
	$Cu_3B_2O_6$	52	62	66	63	53	47	47	44	37
	CuB_2O_4	-	-	11	28	69	69	75	65	75
850 °C	CuO	82	78	64	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	60	64	81	64	45	50	46	40	42
	CuB_2O_4	-	-	11	56	67	77	76	79	75
900 °C	CuO	79	78	60	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	56	63	75	58	39	41	26	35	37
	CuB_2O_4	-	-	10	48	80	79	72	76	78
950 °C	CuO	85	76	41	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	46	58	72	56	24	-	-	-	-
	CuB_2O_4	-	-	-	31	76	51	76	81	49

Sentezler sonucunda ‘’00-032-0324’’ pdf kodlu bakır borat (Cu3B2O6) ve ‘’ 01-072-2024’’ pdf kodlu bakır borat (CuB2O4) oluşumu gözlenmiştir. Bunun yanında ‘’00-045-0937’’ pdf kodlu bakır oksite (CuO) de rastlanmıştır.

Bakır oksit-borik asit kullanılarak hava atmosferinde sentezlenen ürünler incelendiğinde 800°C‘de en yüksek $Cu_3B_2O_6$ oluşumuna 66 ile 02:01 oranında rastlanırken; en düşük skor 37 ile 01:06 oranında gözlenmiştir. Aynı sıcaklıkta en yüksek CuB_2O_4 XRD skoru 75 ile 01:04 ve 01:06 oranlarında elde edilmiştir. 850°C ‘de en yüksek $Cu_3B_2O_6$ XRD skoru 81 ile 02:01 mol oranında elde edilirken; en yüksek CuB_2O_4 XRD skoru ise 79 ile 01:05 oranında sağlanmıştır. 900°C ‘de en yüksek $Cu_3B_2O_6$ oluşumuna 75 skor ile 02:01 oranında rastlanırken, en yüksek CuB_2O_4 XRD skoru ise 80 ile 01:04 oranında sağlanmıştır. 950°C reaksiyon sıcaklığında en yüksek $Cu_3B_2O_6$

oluşumu 72 skor ile 02:01 oranında sağlanırken, en yüksek CuB_2O_4 XRD skoru ise 81 ile 01:05 oranında elde edilmiştir.

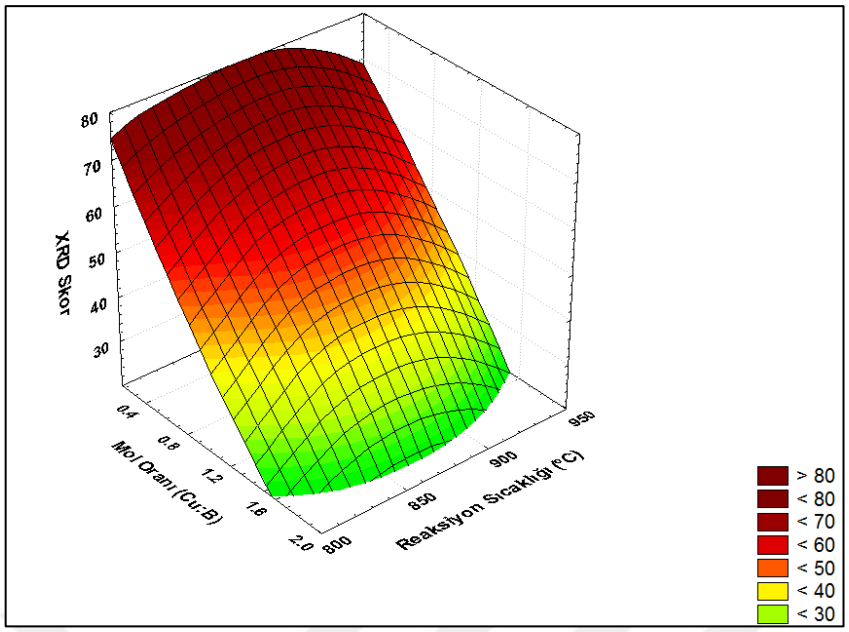
800^oC'de gerçekleştirilen deneyde 04:01 mol oranında ''00-032-0324'', 02:01 mol oranında ise ''01-072-2024'' oluşumu gözlenmiştir. Bakır oksit- borik asit deneylerinde 02:01 ile 01:06 arasında ''01-072-2024'', ''00-032-0324'' ikili oluşumlarına rastlanmıştır.

850^oC'de gerçekleştirilen deneyde 04:01 mol oranında ''00-032-0324'', 02:01 mol oranında arasında ise 01-072-2024, 00-032-0324 oluşumları gözlenmiştir. Bakır oksit-borik asit deneylerinde 02:01 ile 01:06 arasında ''01-072-2024'', ''00-032-0324'' ikili oluşumlarına rastlanmıştır.

900^oC'de gerçekleştirilen deneyde 04:01 mol oranında ''00-032-0324'', 02:01 mol oranında arasında ''01-072-2024'' oluşumu gözlenmiştir. Bakır oksit-borik asit deneylerinde 02:01 ile 01:06 arasında ''01-072-2024'', ''00-032-0324'' ikili oluşumlarına rastlanmıştır.

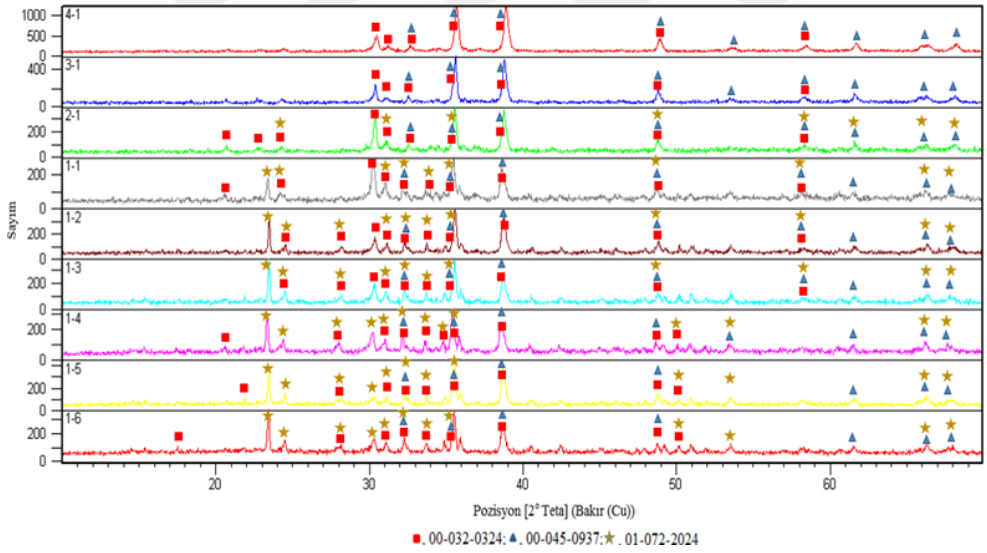
950^oC'de gerçekleştirilen deneyde 04:01 mol oranında ''00-032-0324'', 01:01 mol oranında arasında ''01-072-2024'' oluşumu gözlenmiştir. Bakır oksit-borik asit deneylerinde 01:01 ile 01:02 arasında ''01-072-2024'', ''00-032-0324'' ikili oluşumlarına rastlanmıştır. 01:03'den itibaren ''00-032-0324'' oluşumu gözlenmemiştir.

Reaksiyon sıcaklığı ve mol oranlarının XRD skoru üzerine etkisi Şekil 5.14'te verilmiştir. Mol oranı azaldıkça XRD skoru artmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı arttığında saf CuB_2O_4 elde edilmiştir ve XRD skorlarının genel olarak arttığı görülmüştür.



Şekil 5. 14 Mol oranı-reaksiyon sıcaklığı ve XRD skoru ilişkisi (CuB)

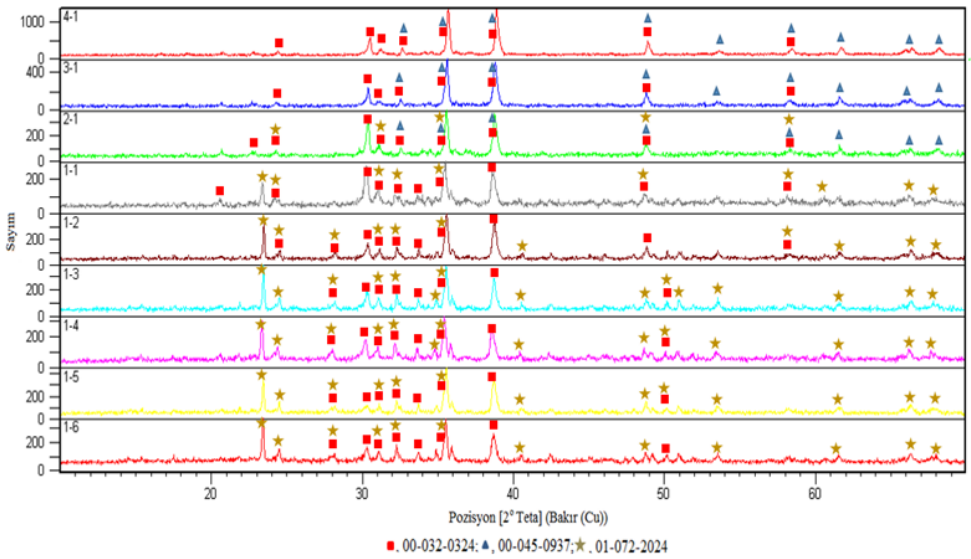
Bakır oksit ve borik asit ham maddeleri kullanılarak 800°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.15'te verilmiştir.



Şekil 5. 15 CuH 800°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.15'te 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

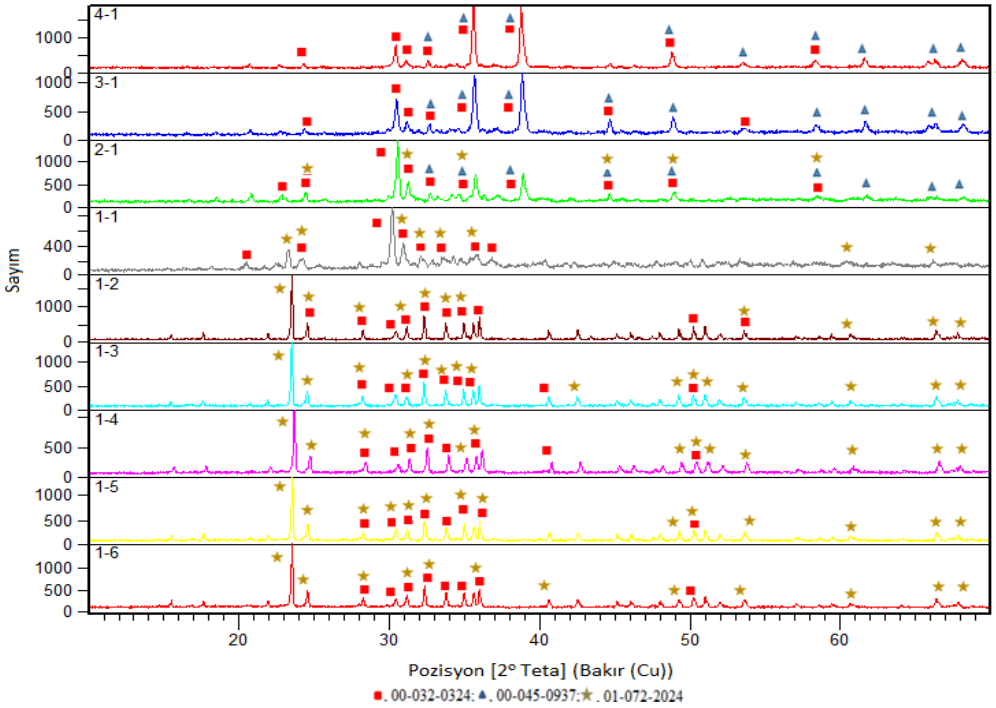
Bakır oksit ve borik asit ham maddeleri kullanılarak 850°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5. 16 CuH 850°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.16 incelendiğinde 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

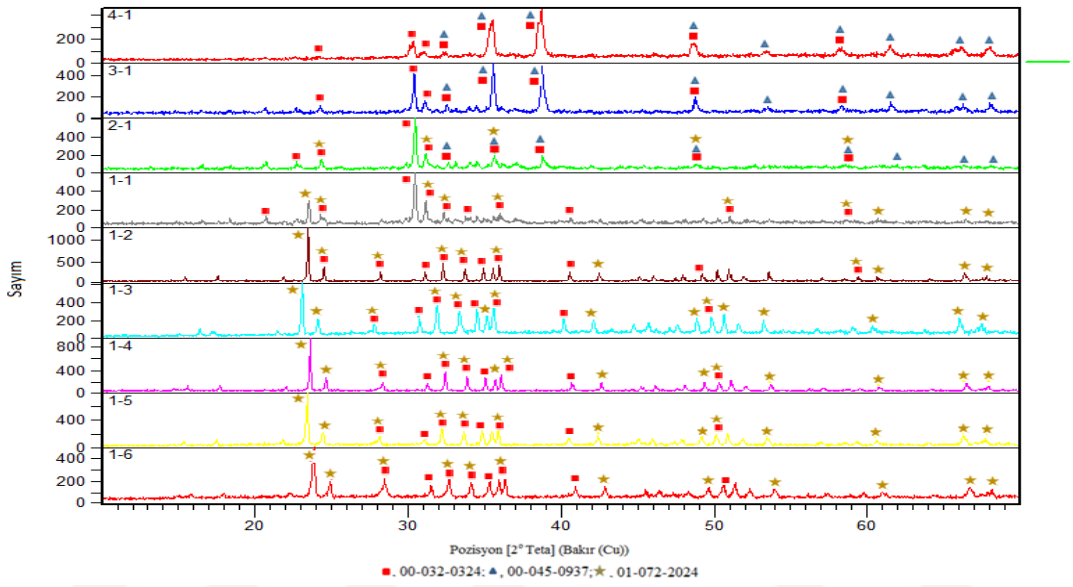
Bakır oksit ve borik asit ham maddeleri kullanılarak 900°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5. 17 CuH 900°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.17'den görülebileceği üzere 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler mevcuttur. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

Bakır oksit ve borik asit ham maddeleri kullanılarak 950°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5. 18 CuH 950°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.18'e bakıldığında 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmektedir. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

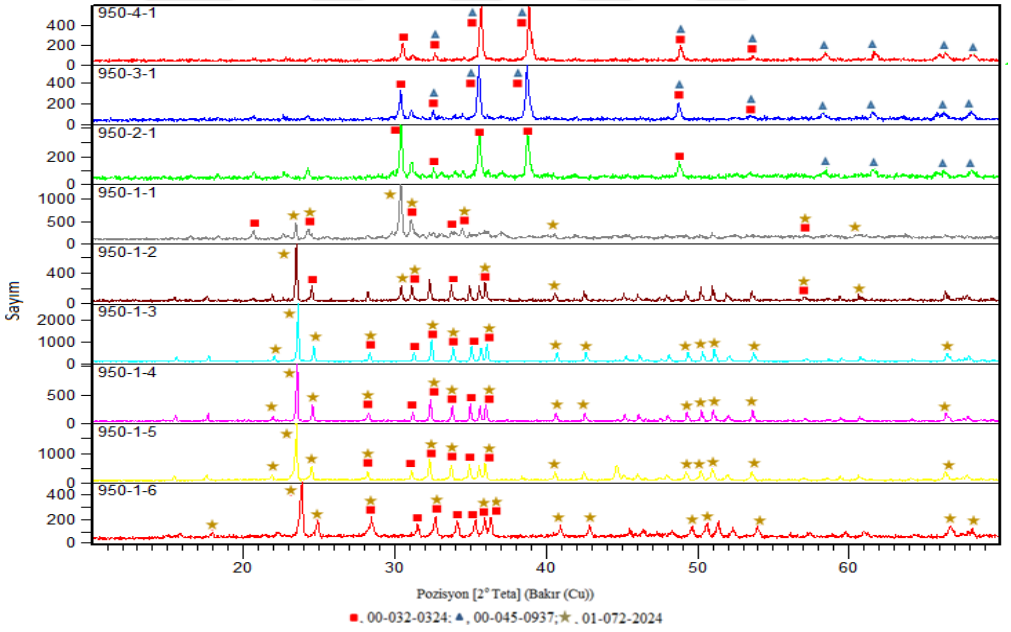
Atmosferin reaksiyon üzerine etkisini incelemek üzere, bakır oksit ve borik asit ham maddeleri kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar 950°C'de 240 dakikalık reaksiyon süresinde argon gazı ortamında tekrarlanmıştır. Sentez sonucu oluşan bakır borat numunelerinin XRD sonuçları Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5. 5 Bakır oksit ve borik asit ham maddelerinden Katı-hal yöntemiyle 240 dakikada argon gazı atmosferinde sentezlenen bakır borat XRD sonuçları

$CuO - H_3BO_3$										
Atmosfer	**Ürünler**	**04:01**	**03:01**	**02:01**	**01:01**	**01:02**	**01:03**	**01:04**	**01:05**	**01:06**
Argon	CuO	77	73	51	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	59	56	78	-	-	-	-	-	-
	CuB_2O_4	-	-	-	-	80	83	68	83	70

Argon gazı atmosferinde gerçekleşen sentez sonuçları incelendiğinde $Cu_3B_2O_6$ en yüksek XRD skoru 78 ile 02:01 oranında elde edilmiştir. CuB_2O_4 01:02'den itibaren saf olarak elde edilmiştir ve en yüksek XRD skoru 01:03 ile 01:05 mol oranlarında 83 olarak görülmüştür.

Bakır oksit ve bor oksit ham maddeleri kullanılarak 950°C'de 240 dakikalık reaksiyon süresinde argon gazı ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri şekil 5.19'da verilmiştir.



Şekil 5. 19 CuH 950°C'de argon gazı ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.19 incelendiğinde 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

Reaksiyon süresinin reaksiyon üzerine etkisini incelemek üzere, bakır oksit ve borik asit ham maddeleri kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar 950°C'de 30 ve 60 dakikalık reaksiyon sürelerinde hava atmosferinde tekrarlanmıştır. Sentezler sonucu oluşan bakır borat numunelerinin XRD sonuçları Çizelge 5.6'da verilmiştir.

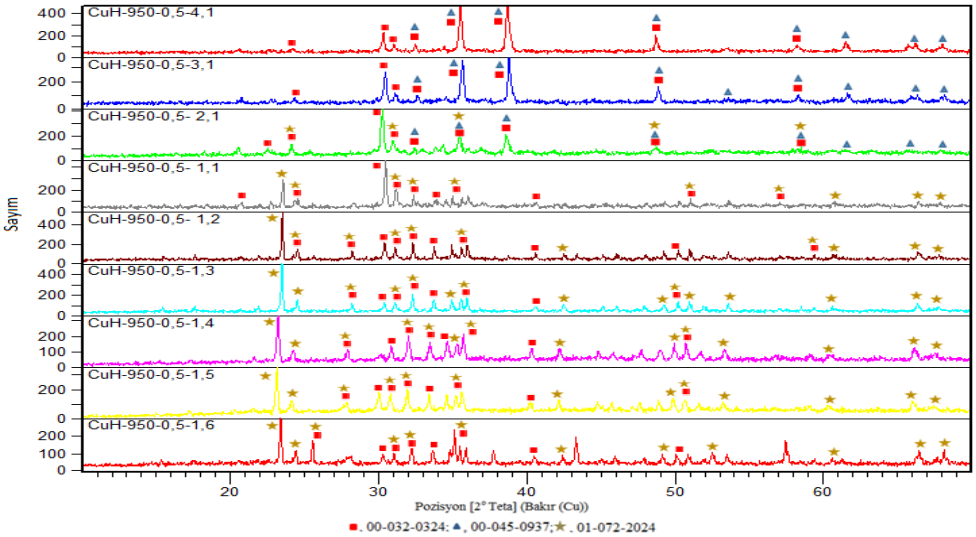
Çizelge 5. 6 Bakır oksit ve borik asit ham maddelerinden Katı-hal yöntemiyle 30 ve 60 dakikada sentezlenen bakır borat XRD sonuçları

CuO – H_3BO_3										
Süre (dk)	**Ürünler**	**04:01**	**03:01**	**02:01**	**01:01**	**01:02**	**01:03**	**01:04**	**01:05**	**01:06**
30 dk	CuO	80	74	45	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	36	28	48	41	23	18	-	-	-
	CuB_2O_4	-	-	4	35	48	66	62	53	28
60 dk	CuO	80	68	36	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	30	31	47	39	24	18	-	-	-
	CuB_2O_4	-	-	-	25	64	50	68	50	21

30 dakika reaksiyon süresi sonucunda $Cu_3B_2O_6$ en yüksek XRD skoru 48 ile 02:01 oranında elde edilirken, CuB_2O_4 01:04 oranından itibaren saf olarak elde edilirken en yüksek XRD skoru 66 ile 01:03 oranında sağlanmıştır.

60 dakika reaksiyon sonucunda $Cu_3B_2O_6$ XRD skoru 47 ile 02:01 oranında elde edilirken, CuB_2O_4 01:04 oranından itibaren saf olarak elde edilirken en yüksek XRD skoru 68 ile 01:04 oranında sağlanmıştır.

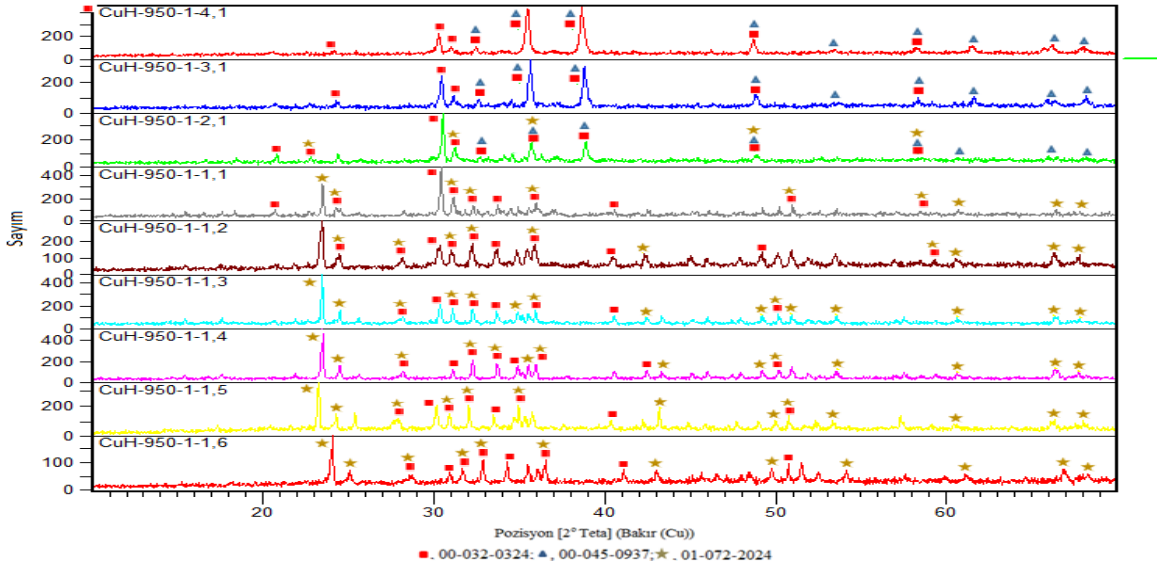
Bakır oksit ve borik asit ham maddeleri kullanılarak 30 dakikalık reaksiyon süresinde 950°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.20'de verilmiştir.



Şekil 5. 20 CuH 950°C'de 30 dakikada hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.20 incelendiğinde 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

Bakır oksit ve borik asit ham maddeleri kullanılarak 60 dakikalık reaksiyon süresinde 950°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.21'de verilmiştir.



Şekil 5. 21 CuH 950°C'de 60 dakikada hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.21'den de görülebileceği gibi 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

5.2.2.2 Bakır Oksit ve Bor Oksit Ham Maddelerinden Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

Bakır oksit ve bor oksit ham maddeleri kullanılarak 800°C, 850°C, 900°C ve 950°C'de, 240 dakika reaksiyon süresinde hava atmosferinde sentezlenen ürünlere ait XRD sonuçları Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5. 7 Bakır oksit ve bor oksit ham maddelerinden Katı-hal yöntemiyle 240 dakikada sentezlenen bakır borat XRD sonuçları [42]

$CuO - B_2O_3$										
Sıcaklık (°C)	**Ürünler**	**04:01**	**03:01**	**02:01**	**01:01**	**01:02**	**01:03**	**01:04**	**01:05**	**01:06**
800 °C	CuO	84	86	72	58	63	61	58	65	50
	$Cu_3B_2O_6$	19	8	52	49	28	33	39	29	28
	CuB_2O_4	-	-	-	25	36	37	48	50	56
850 °C	CuO	86	79	68	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	13	46	54	61	35	38	29	31	35
	CuB_2O_4	-	-	-	11	60	66	69	61	70
900 °C	CuO	85	83	74	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	50	48	67	61	38	29	32	30	28
	CuB_2O_4	-	-	-	21	88	78	84	83	82
950 °C	CuO	86	80	71	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	32	50	61	70	74	-	-	-	-
	CuB_2O_4	-	-	-	30	34	85	78	85	-

Bakır oksit ve bor oksit kullanılarak sentezlenen ürünler incelendiğinde 800 °C'de en yüksek $Cu_3B_2O_6$ formüllü bakır borat oluşumu 52 ile 02:01 mol oranında elde edilirken, en düşük skor 8 ile 03:01 Cu:B oranında görülmüştür. Bu sıcaklıkta CuB_2O_4 formüllü bakır borata ait en yüksek XRD skoru 56 ile 01:06 oranında elde edilmiştir. 850 °C'de $Cu_3B_2O_6$ formüllü bakır borat oluşumuna ait en yüksek XRD skoru 61 ile 01:01 oranında

görülmüştür. Aynı sıcaklıkta CuB_2O_4 formüllü bakır borata ait en yüksek XRD skoru ise 70 ile 01:06 oranında gözlenmiştir. 900 ^oC'de $Cu_3B_2O_6$ formüllü bakır borat oluşumunun en yüksek XRD skoru 67'dir ve 02:01 oranında elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta CuB_2O_4 formüllü bakır borata ait en yüksek skor ise 88'dir ve 01:02 oranında gözlenmiştir. 950^oC'de $Cu_3B_2O_6$ formüllü bakır borat ürününe ait en yüksek skor 74 ile 01:01 oranında sağlanırken; CuB_2O_4 formüllü bakır borata ait en yüksek XRD skoru ise 85 ile 01:03 ve 01:05 oranlarında elde edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında genel olarak artan sıcaklığın pozitif etkisiyle ürün skorlarının ve kristal oluşumunun arttığını söylemek mümkündür.

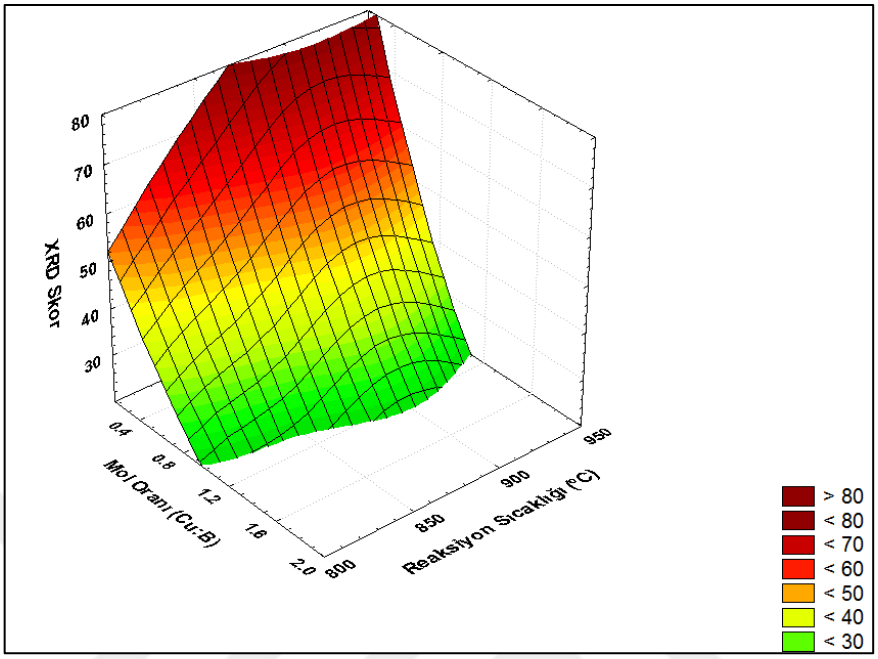
800 ^oC'de bakır oksit-bor oksit reaksiyonu sonucuna baktığımızda 04:01 mol oranında ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borat oluşumu, 01:01 mol oranında ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat oluşumları gözlenmiştir. 01:01 ile 01:06 mol oranları arasında ise ''01-072-2024'', ''00-032-0324'' ikili oluşumlarına rastlanmıştır. Bakır oksit-borik asit 800 ^oC'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu sentezlenen ürünle kıyaslandığıda kristal skorlarının daha düşük olduğu görülmüştür.

Bakır oksit-bor oksit reaksiyonunda 850 ^oC'ye gelindiğinde ise 04:01 mol oranında ''00-032-0324'' oluşumunu, 01:01 mol oranında ise ''01-072-2024'' oluşumları gözlenmiştir. 01:01 ile 01:06 mol oranları arasında ise ''01-072-2024'', ''00-032-0324'' ikili oluşumlarına rastlanmıştır. Artan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak kristal skorları da artış göstermiştir. 850 ^oC'de gerçekleştirilen bakır oksit-borik asit reaksiyon sonucu sentezlenen ürünle kıyaslandığında skorların daha düşük olduğu görülmüştür.

900 ^oC'de bakır oksit-bor oksit reaksiyonu sonucuna baktığımızda 04:01 mol oranında ''00-032-0324'' oluşumunu, 01:01 mol oranında ise ''01-072-2024'' oluşumları gözlenmiştir. 01:01 ile 01:06 mol oranları arasında ise ''01-072-2024'', ''00-032-0324'' ikili oluşumlarına rastlanmıştır.

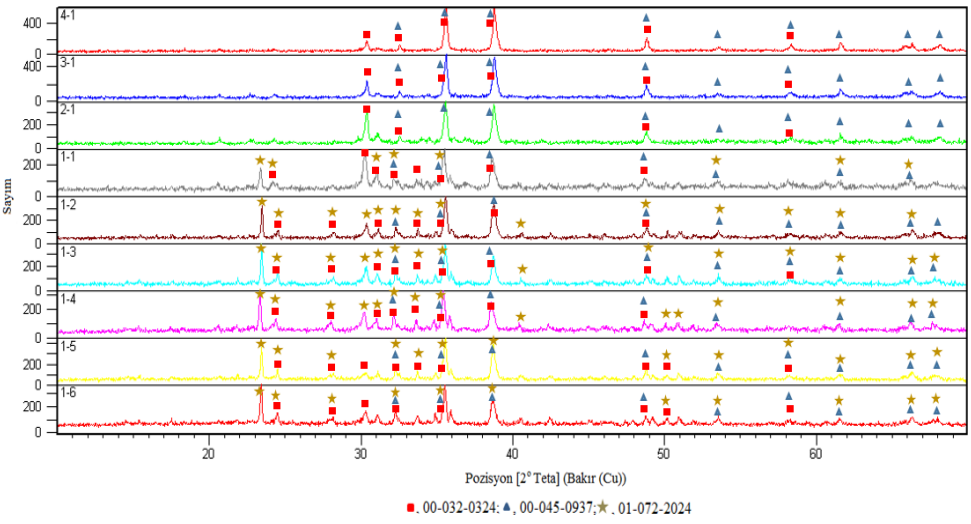
950 ^oC'de bakır oksit-bor oksit reaksiyonu sonucuna baktığımızda 04:01 mol oranında ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borat oluşumu, 01:01 mol oranında ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat oluşumları gözlenmiştir. 01:01 ile 01:02 mol oranlarında ''01-072-2024'', ''00-032-0324'' ikili oluşumlarına rastlanmıştır. 01:06 mol oranında ise bakır borat oluşumu gözlenmemiştir.

Reaksiyon sıcaklığı ve mol oranlarının XRD skoru üzerine etkisi Şekil 5.22'de verilmiştir. Mol oranı azaldıkça XRD skoru genel olarak artmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı arttığında saf CuB_2O_4 elde edilmiştir ve XRD skorlarının genel olarak arttığı görülmüştür.



Şekil 5. 22 Mol oranı-reaksiyon sıcaklığı ve XRD skoru ilişkisi (CuT)

Bakır oksit ve bor oksit ham maddeleri kullanılarak 800°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.23'te verilmiştir.

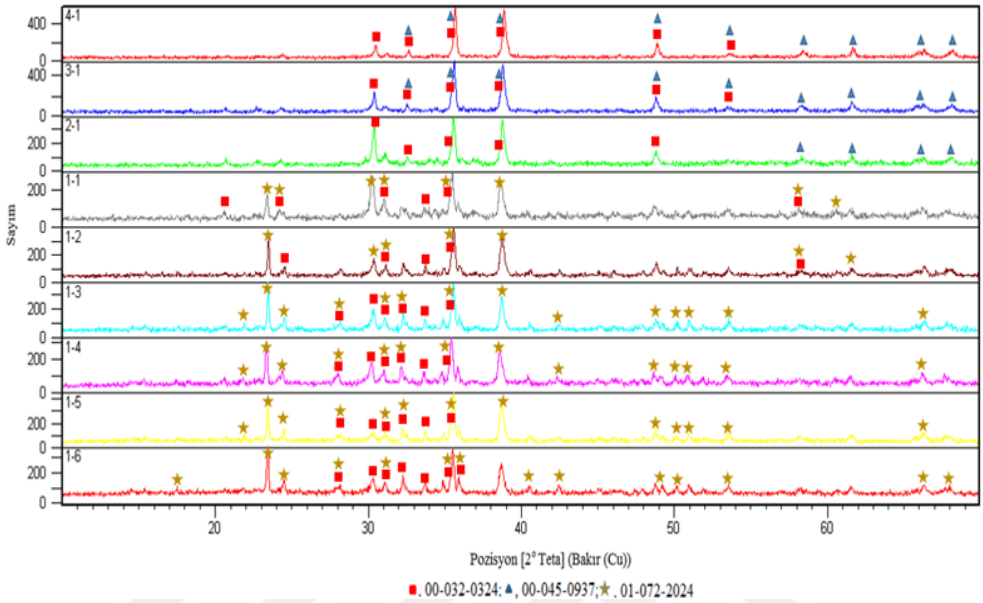


Şekil 5. 23 CuB 800°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.23 incelendiğinde 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°,

32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

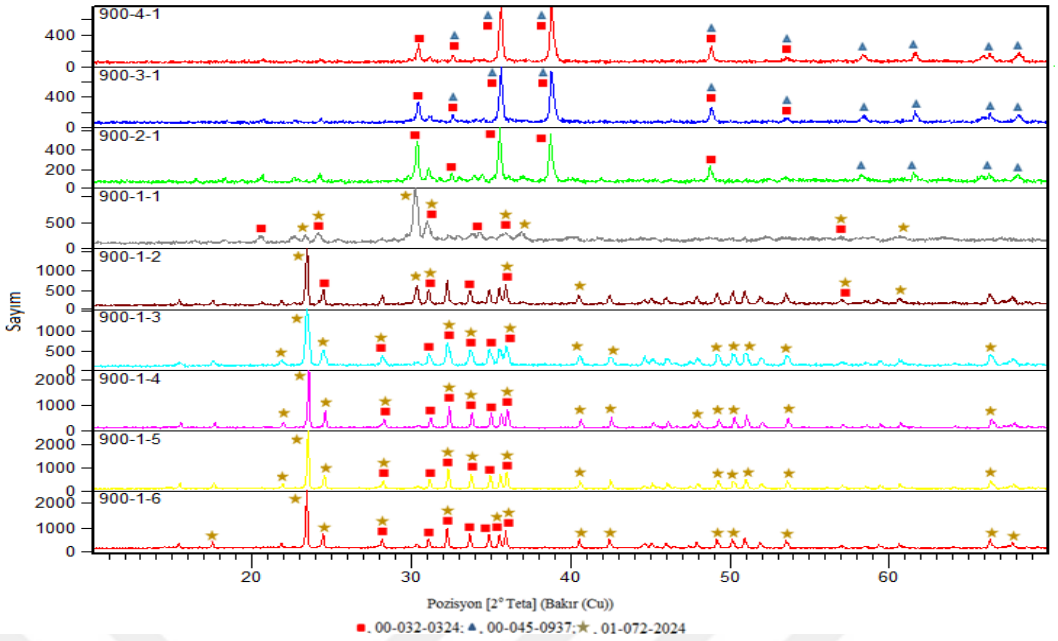
Bakır oksit ve bor oksit ham maddeleri kullanılarak 850°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.24'te verilmiştir.



Şekil 5. 24 CuB 850°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.24 incelendiğinde 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

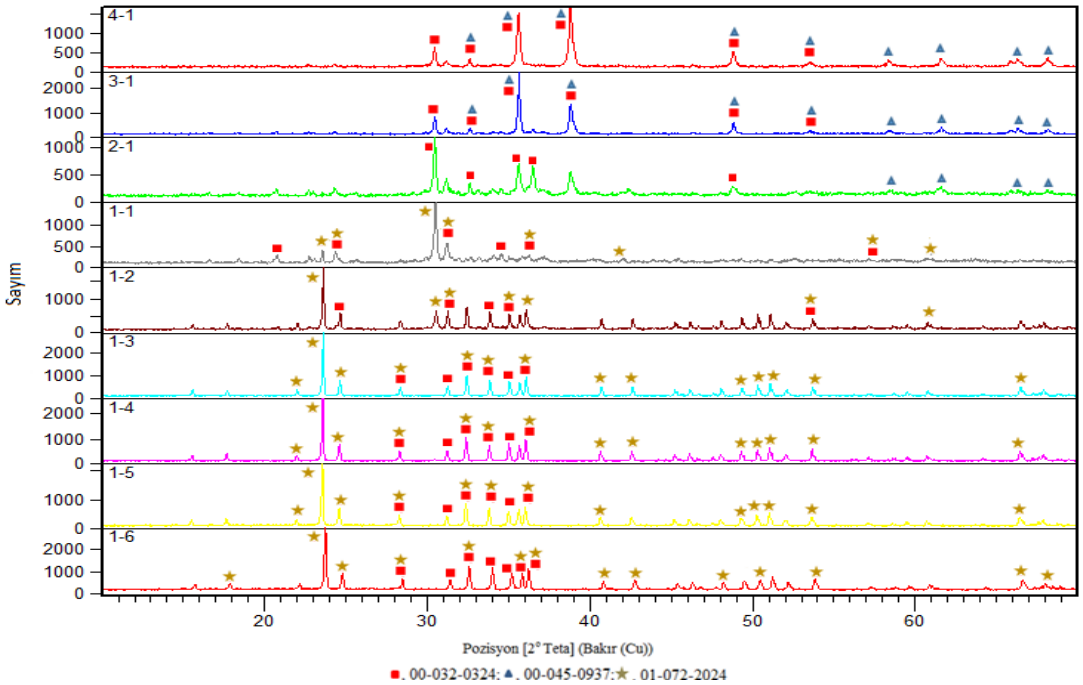
Bakır oksit ve bor oksit ham maddeleri kullanılarak 900°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paterni Şekil 5.25'te verilmiştir.



Şekil 5. 25 CuB 900°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.25'e bakıldığında 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

Bakır oksit ve bor oksit ham maddeleri kullanılarak 950°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.26'da verilmiştir.



Şekil 5. 26 CuB 950°C'de hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.26 incelendiğinde 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

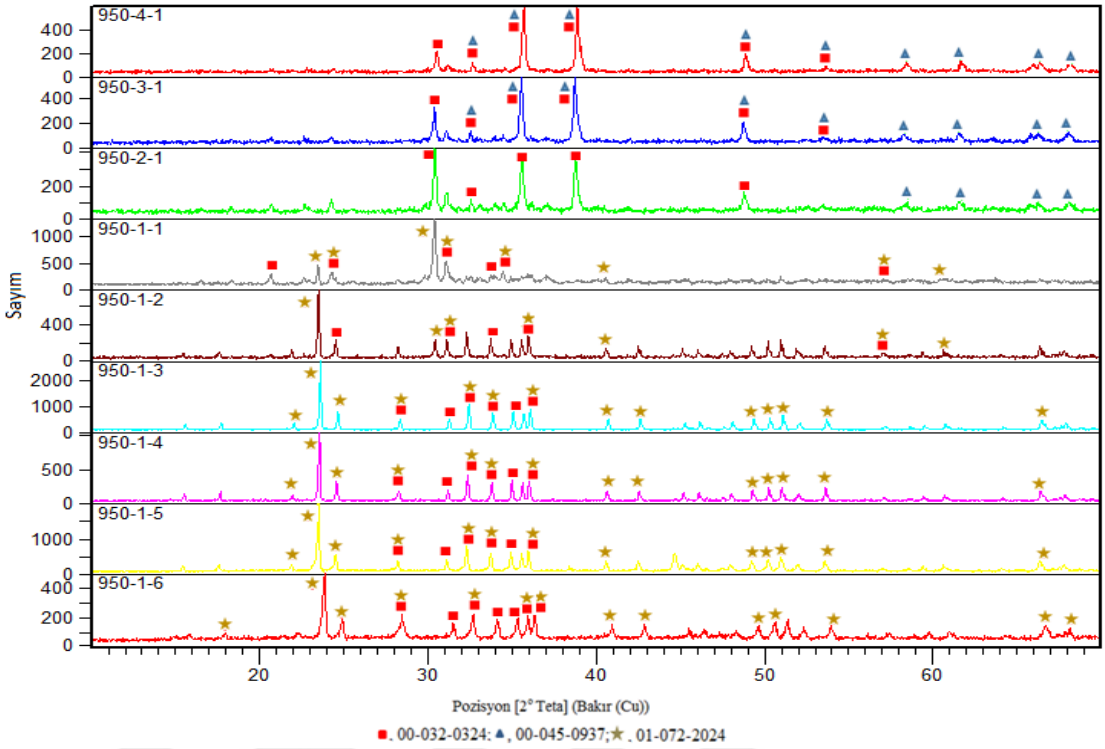
Atmosferin reaksiyon üzerine etkisini incelemek üzere, bakır oksit ve bor oksit ham maddeleri kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar 950°C'de 240 dakikalık reaksiyon süresinde argon gazı ortamında tekrarlanmıştır. Sentez sonucu oluşan bakır borat numunelerinin XRD sonuçları Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5. 8 Bakır oksit ve bor oksit ham maddelerinden Katı-hal yöntemiyle 240 dakikada sentezlenen bakır borat XRD sonuçları

		CuO-B_2O_3								
Atmosfer	**Ürünler**	**04:01**	**03:01**	**02:01**	**01:01**	**01:02**	**01:03**	**01:04**	**01:05**	**01:06**
Argon	CuO	82	75	65	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	54	62	75	68	40	-	-	-	-
	CuB_2O_4	-	-	-	21	80	83	83	82	53

Argon gazı atmosferinde gerçekleşen sentez sonuçları incelendiğinde $Cu_3B_2O_6$ en yüksek XRD skoru 75 ile 02:01 oranında elde edilmiştir. CuB_2O_4 01:03'ten itibaren saf olarak elde edilmiştir ve en yüksek XRD skoru 01:03 ile 01:04 mol oranlarında 83 olarak görülmüştür.

Bakır oksit ve bor oksit ham maddeleri kullanılarak 240 dakikalık reaksiyon süresinde 950°C'de argon gazı ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.27'de verilmiştir.



Şekil 5. 27 CuB 950°C'de argon gazı ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.27 incelendiğinde 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

Reaksiyon süresinin reaksiyon üzerine etkisini incelemek üzere, bakır oksit ve bor oksit ham maddeleri kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar 950°C'de 30 ve 60 dakikalık reaksiyon sürelerinde hava atmosferinde tekrarlanmıştır. Sentezler sonucu oluşan bakır borat numunelerinin XRD sonuçları Çizelge 5.9'da verilmiştir.

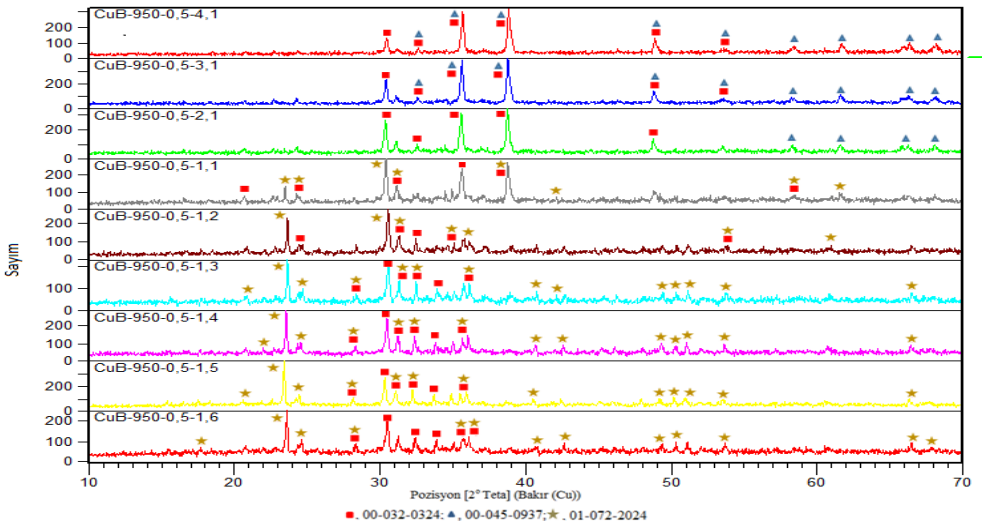
Çizelge 5. 9 Bakır oksit ve bor oksit ham maddelerinden Katı-hal yöntemiyle 30 ve 60 dakikada sentezlenen bakır borat XRD sonuçları

$CuO - B_2O_3$										
Süre (dk)	**Ürünler**	**04:01**	**03:01**	**02:01**	**01:01**	**01:02**	**01:03**	**01:04**	**01:05**	**01:06**
30 dk	CuO	77	77	73	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	3	25	35	32	31	32	30	19	19
	CuB_2O_4	-	-	-	3	22	32	14	30	26
60 dk	CuO	81	78	70	-	-	-	-	-	-
	$Cu_3B_2O_6$	24	-	38	44	41	24	37	19	20
	CuB_2O_4	-	-	-	4	19	34	34	39	20

30 dakika reaksiyon süresi sonucunda $Cu_3B_2O_6$ en yüksek XRD skoru 35 ile 02:01 oranında elde edilirken, CuB_2O_4 için en yüksek XRD skoru 32'dir ve 01:03 oranında sağlanmıştır.

60 dakika reaksiyon sonucunda $Cu_3B_2O_6$ XRD skoru 44 ile 01:01 oranında elde edilirken, CuB_2O_4 için en yüksek XRD skoru 39 ile 01:05 oranında sağlanmıştır.

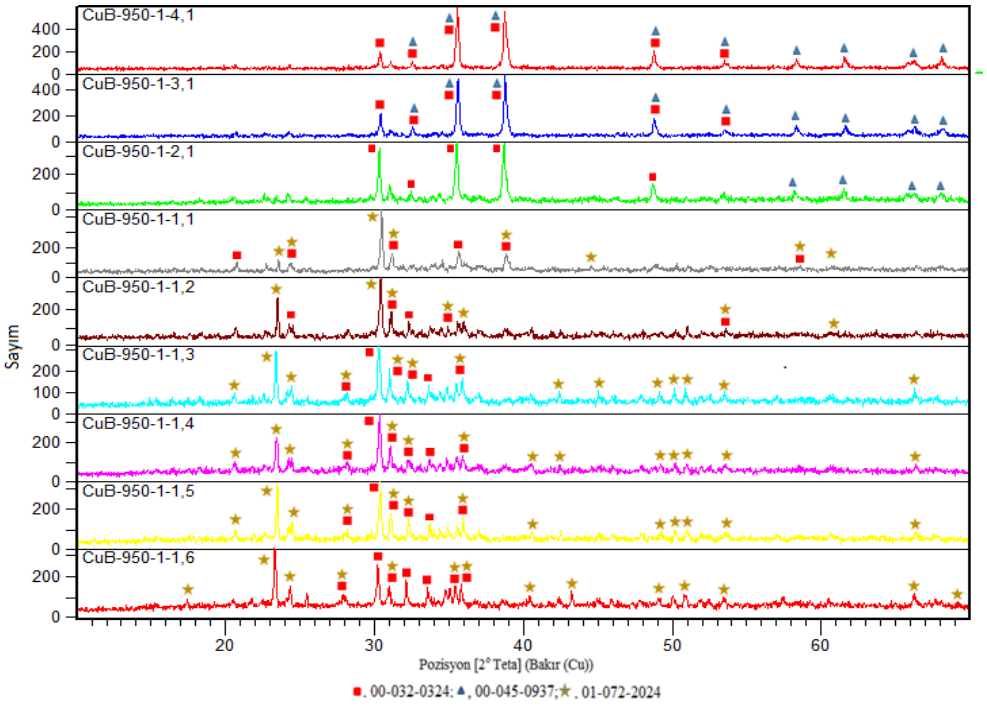
Bakır oksit ve bor oksit ham maddeleri kullanılarak 30 dakikalık reaksiyon süresinde 950°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5. 28 CuB 950°C'de 30 dakikada hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.28 incelendiğinde 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

Bakır oksit ve bor oksit ham maddeleri kullanılarak 60 dakikalık reaksiyon süresinde 950°C'de hava ortamında sentezlenen bakır borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.29'da verilmiştir.



Şekil 5. 29 CuB 950°C'de 60 dakikada hava ortamında sentezlenen numunelerin XRD paternleri

Şekil 5.29 incelendiğinde 24.232°, 30.400°, 31.071°, 33.027° ve 33.903°'de ''00-032-0324'' pdf kodlu bakır borata ($Cu_3B_2O_6$) ait pikler görülmüştür. 23.375°, 24.445°, 32.198°, 33.586°, 34.843°, 35.400°, 35,869° ve 50.870°'de ise ''01-072-2024'' pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) karakteristik pikleri görülmüştür.

5.3 Sentezlenen Numunelerin Verim Hesaplamaları

5.3.1 Ultrasonik Yöntemle Sentezlenen Numunelerin Verim Hesaplamaları

Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemiyle 70°C, 60°C ve 50°C'de 2,5, 5, 10, 15 dakikalık reaksiyon sürelerinde bakır sülfat ve boraks kullanılarak sentezlenen ''00-001-

0472'' pdf kodlu Bakır Borat [$Cu(BO_2)_2$] bileşiğine ait teorik verim hesapları Çizelge 5.10'da verilmektedir.

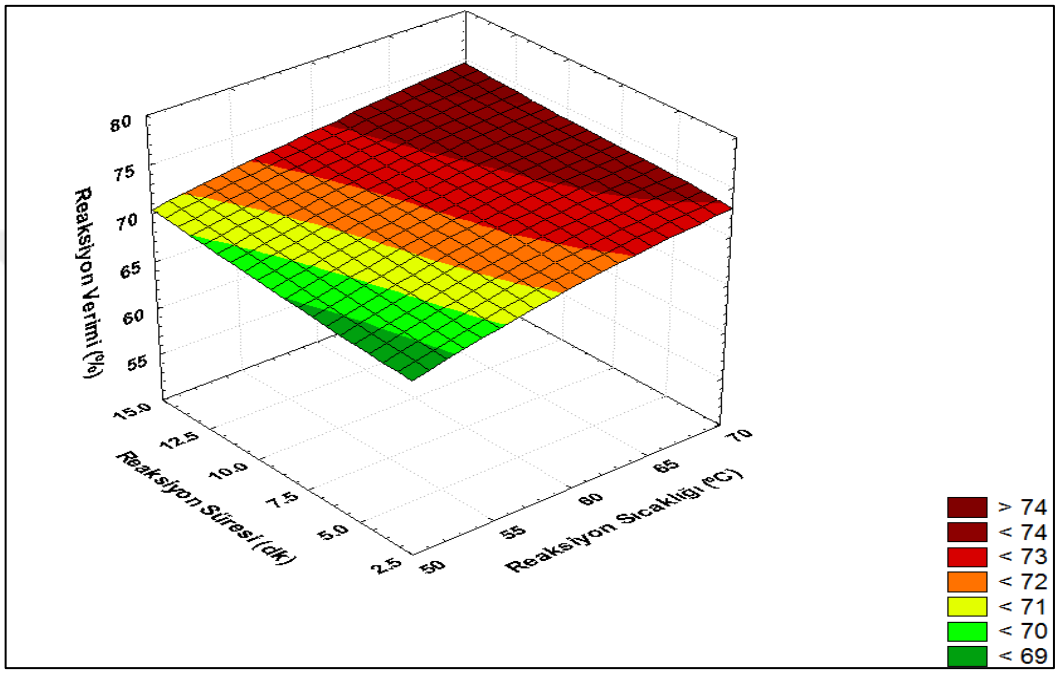
Çizelge 5. 10 Bakır sülfat ve boraks kullanılarak sentezlenen ürünlerin verimleri

Sıcaklık (°C)	**Süre (dk)**	**(Cu:B)**	**[$Cu(BO_2)_2$] Verimi (%)**
70	2,5	3:1	72,8
70	5,0	3:1	73,6
70	10,0	3:1	73,7
70	15,0	3:1	74,6
60	2,5	3:1	71,1
60	5,0	3:1	72,0
60	10,0	3:1	72,2
60	15,0	3:1	72,7
50	2,5	3:1	68,1
50	5,0	3:1	68,2
50	10,0	3:1	69,3
50	15,0	3:1	70,5

Çizelge 5.10'dan görülebileceği üzere 70°C'de en yüksek verimin 74,6 ile 15 dakikalık reakisyon süresinde elde edildiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta en düşük verim ise 72,8 ile 2,5 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir. 60°C'de en yüksek verim 72,7 ile 15 dakikada sağlanırken, en düşük verim 71,1'dir ve 2,5 dakikalık reaksiyon süresinde görülmüştür. 50°C'de en yüksek verim 15 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir ve 70,5'tir. Bu sıcaklıkta en düşük skor ise 68,1 ile 2,5 dakikalık reaksiyon süresinde görülmüştür.

Sonuçlara bakıldığında reaksiyon süresi ve sıcaklığın ürün verimlerine genel olarak pozitif bir etkisi olduğu söylenebilir.

Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin reaksiyon verimi üzerine etkisi Şekil 5.30'da verilmiştir. Ultrasonik yöntemle yapılan sentezlerde reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artışına paralel olarak reaksiyon verimleri de artmıştır. En yüksek verim 70°C'de 15 dakikada elde edilmiştir.



Şekil 5. 30 Reaksiyon süresi-sıcaklığı ve verim ilişkisi (CuB)

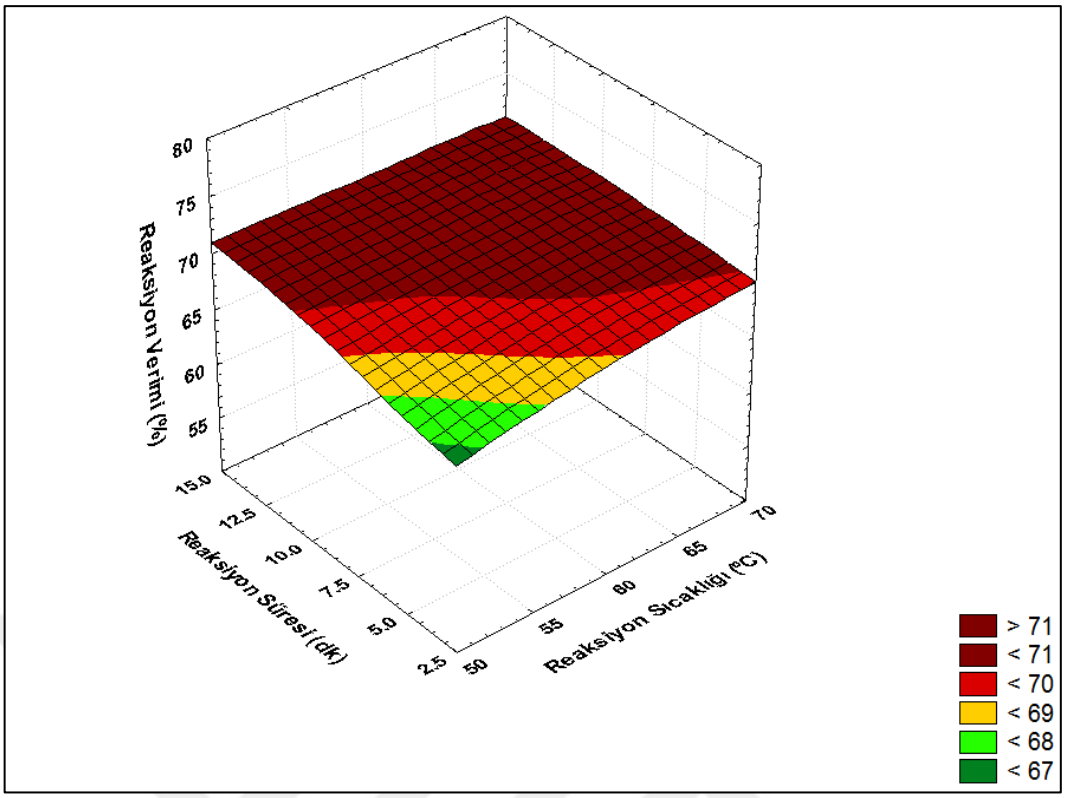
Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemiyle 70°C, 60°C ve 50°C'de 2,5, 5, 10, 15 dakikalık reaksiyon sürelerinde bakır sülfat ve tinkalkonit kullanılarak sentezlenen ''00-001-0472'' pdf kodlu Bakır Borat [$Cu(BO_2)_2$] bileşiğine ait teorik verim hesapları Çizelge 5.11'de verilmektedir.

Çizelge 5. 11 Bakır sülfat ve tinkalkonit kullanılarak sentezlenen ürünlerin verimleri

Sıcaklık (°C)	**Süre (dk)**	**(Cu:B)**	**$[Cu(BO_2)_2]$ Verimi (%)**
70	2,5	3:1	69,9
70	5,0	3:1	70,2
70	10,0	3:1	70,8
70	15,0	3:1	71,1
60	2,5	3:1	68,7
60	5,0	3:1	70,1
60	10,0	3:1	70,4
60	15,0	3:1	70,9
50	2,5	3:1	66,8
50	5,0	3:1	66,9
50	10,0	3:1	70,1
50	15,0	3:1	70,9

Çizelge 5.11 incelendiğinde 70°C'de en yüksek verim 71,1 ile 15 dakikada; en düşük verim ise 69,9 ile 2,5 dakikada görülmüştür. 60°C'de en yüksek verim 70,9 ile 15 dakikada; en düşük verim ise 68,7 ile 2,5 dakikada elde edilmiştir. 50°C'de reaksiyon süresi 15 dakika olduğunda 70,9 ile en yüksek verim sağlanmıştır. Bu sıcaklıkta en düşük verim ise 66,8 ile 2,5 dakikalık reaksiyon süresinde gözlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin reaksiyon verimi üzerine etkisi Şekil 5.31'de verilmiştir. Ultrasonik yöntemle yapılan sentezlerde reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artışına paralel olarak reaksiyon verimleri de artmıştır. En yüksek verim 70°C'de 15 dakikada elde edilmiştir.



Şekil 5. 31 Reaksiyon süresi-sıcaklığı ve verim ilişkisi (CuT)

Hidrotermal, ultrasonik karıştırma yöntemiyle 90°C, 80°C ve 70°C'de 2,5, 5, 10, 15 dakikalık reaksiyon sürelerinde bakır sülfat, sodyum hidroksit ve borik asit kullanılarak sentezlenen ''00-001-0472'' pdf kodlu Bakır Borat [$Cu(BO_2)_2$] bileşiğine ait teorik verim hesapları Çizelge 5.12'de verilmektedir.

Çizelge 5.12 incelendiğinde 90°C'de en yüksek verim 71,5 ile 10 dakikada görülmüştür. 80°C'de en yüksek verim 69,9 ile 15 dakikada; en düşük verim ise 67,2 ile 2,5 dakikada elde edilmiştir. 70°C'de reaksiyon süresi 5 dakika olduğunda 66,6 ile en yüksek verim sağlanmıştır.

Çizelge 5. 12 Bakır sülfat, sodyum hidroksit ve borik asit kullanılarak sentezlenen ürünlerin verimleri

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	(Cu:NaOH:B)	$[Cu(BO_2)_2]$ Verimi (%)
12	2,5	1:2:1	70,3
90	5,0	1:2:1	-
90	10,0	1:2:1	71,5
90	15,0	1:2:1	-
80	2,5	1:2:1	67,2
80	5,0	1:2:1	68,9
80	10,0	1:2:1	69,6
80	15,0	1:2:1	69,9
70	2,5	1:2:1	66,2
70	5,0	1:2:1	66,6
70	10,0	1:2:1	-
70	15,0	1:2:1	-

5.3.2 Katı Hal Yöntemi ile Sentezlenen Numunelerin Verim Hesaplamaları

Reaksiyonlar sonucunda 950°C'de saf olarak elde edilen ''01-072-2024.22 pdf kodlu bakır borat (CuB_2O_4) için teorik olarak verim hesapları yapılmıştır. 950°C borik asitle 240 dakikada sentezlenen CuB_2O_4 verim hesabı Çizelge 5.13'te, 950°C bor oksitle 240 dakikada sentezlenen CuB_2O_4 verim hesabı ise Çizelge 5.14'te sunulmuştur.

Çizelge 5. 13 950°C 240 dakikada borik asitle sentezlenen CuB_2O_4 verimleri

Oran (Cu:B)	**CuB_2O_4 Verimi (%)**
01:03	94,04
01:04	93,40
01:05	99,67
01:06	95,73

Çizelge 5.13'teki sonuçlar değerlendirilecek olursa; 950°C'de 240 dakikalık reaksiyonlar sonucunda en düşük teorik verim 01:04 oranında elde edilmiş ve 93,4 olarak hesaplanmıştır. En yüksek teorik verim ise 01:05 oranında elde edilmiş ve 99,67 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5. 14 950 °C 240 dakikada bor oksitle sentezlenen CuB_2O_4 verimleri

Oran	**CuB_2O_4 Verimi (%)**
01:03	72,99
01:04	68,27
01:05	55,02

Çizelge 5.14'teki sonuçlar değerlendirilecek olursa; 950°C'de 240 dakikalık reaksiyonlar sonucunda en düşük teorik verim 01:05 oranında elde edilmiş ve 55,02 olarak hesaplanmıştır. En yüksek teorik verim ise 01:03 oranında elde edilmiş ve 72,99 olarak hesaplanmıştır.

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan yüksek lisans çalışmasında, Ultrasonik yöntem ve Termal (Katı-Hal) yöntem ile farklı ham maddeler kullanılarak bakır borat sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez için gereken optimum süre, mol oranları ve sıcaklık değerleri tespit edilmiştir.

Sentezlenen numunelerin karakterizasyonları, X-ışını kırınımı (XRD) ile gerçekleştirilmiştir.

Ultrasonik yöntemle bakır sülfat ve boraks, tinkalkonit, borik asit kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde bakır borat bileşikleri sentezlenmiştir. Bakır sülfat ve boraks ile yapılan sentezlerde en yüksek kristal skorlarının 59 ile 60°C 2,5 dk ve 50°C 10 dk koşullarında sentezlenen numunelere ait olduğu görülmüştür. Bakır sülfat ve tinkalkonit ham maddeleri kullanılarak yapılan sentezler sonucunda ise en yüksek bakır borat skoru 70°C sıcaklıkta 15 dakikalık reaksiyonda 64 ile elde edilmiştir. Bakır sülfat, sodyum hidroksit ve borik asit ile yapılan sentezlerde ise en yüksek skor 41 ile 70°C 2,5 dakikada sağlanmıştır.

Katı-hal, yüksek sıcaklık fırını yönteminde bakır oksit-borik asit ve bakır oksit-bor oksit hammaddeleri kullanılarak farklı sıcaklık derecelerinde, hava ortamında ve 240 dakika deney süreleri sonunda susuz bakır borat bileşikleri elde edilmiştir. Bakır oksit-borik asit kullanılarak hava ortamında üretilen ürünlerden $Cu_3B_2O_6$'ya ait en yüksek XRD skoru 850°C'de 81 ile 02:01; CuB_2O_4'e ait en yüksek skor ise 950°C'de 81 ile 01:05 oranında elde edilmiştir. Bu ham maddelerle yapılan sentezlerde 950°C 01:03 mol oranından itibaren CuB_2O_4 saf olarak elde edilmiştir. Bakır oksit-bor oksit kullanılarak

hava ortamında üretilen ürünlerden $Cu_3B_2O_6$'ya ait en yüksek XRD skoru 950°C'de 74 ile 01:02; CuB_2O_4'e ait en yüksek skor ise 900°C'de 88 ile 01:02 oranında elde edilmiştir. Bu ham maddelerle yapılan sentezlerde 950°C 01:03 mol oranından itibaren CuB_2O_4 saf olarak elde edilmiştir.

Bakır oksit-borik asit kullanılarak 950°C'de argon gazı ortamında üretilen ürünlerden $Cu_3B_2O_6$'ya ait en yüksek XRD skoru 78 ile 02:01 CuB_2O_4'e ait en yüksek skor ise 83 ile 01:03 ve 01:05 oranlarında elde edilmiştir. Bu ham maddelerle yapılan sentezlerde 01:02 mol oranından itibaren CuB_2O_4 saf olarak elde edilmiştir.

Bakır oksit-bor oksit kullanılarak 950°C'de argon gazı ortamında üretilen ürünlerden $Cu_3B_2O_6$'ya ait en yüksek XRD skoru 75 ile 02:01 CuB_2O_4'e ait en yüksek skor ise 83 ile 01:03 ve 01:04 oranlarında elde edilmiştir. Bu ham maddelerle yapılan sentezlerde 01:03 mol oranından itibaren CuB_2O_4 saf olarak elde edilmiştir.

Argon gazı atmosferinde üretilen ürünlerin XRD sonuçları karşılaştırıldığında CuB_2O_4 borik asitle yapılan sentezlerde daha düşük mol oranlarında saf olarak elde edilmiştir.

Borik asitle 950°C'de hava atmosferi ve argon atmosferinde sentezlenen ürünlerin XRD sonuçlarına bakıldığında argon atmosferinde sentezlenen ürünlerin kristal skorlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca argon ortamında CuB_2O_4 daha düşük mol oranında saf olarak elde edilmeye başlanmıştır.

Bakır oksit-borik asit kullanılarak 950°C'de hava atmosferinde 30 dakikada üretilen ürünlerden $Cu_3B_2O_6$'ya ait en yüksek XRD skoru 48 ile 02:01 CuB_2O_4'e ait en yüksek skor ise 66 ile 01:03 oranında elde edilmiştir. Bu ham maddelerle yapılan sentezlerde 01:04 mol oranından itibaren CuB_2O_4 saf olarak elde edilmiştir. 60 dakikada üretilen ürünlerden $Cu_3B_2O_6$'ya ait en yüksek XRD skoru 47 ile 02:01 CuB_2O_4'e ait en yüksek skor ise 68 ile 01:04 oranında elde edilmiştir. Bu ham maddelerle yapılan sentezlerde 01:04 mol oranından itibaren CuB_2O_4 saf olarak elde edilmiştir.

Bakır oksit-bor oksit kullanılarak 950°C'de hava atmosferinde 30 dakikada üretilen ürünlerden $Cu_3B_2O_6$'ya ait en yüksek XRD skoru 35 ile 02:01 CuB_2O_4'e ait en yüksek skor ise 32 ile 01:03 oranında elde edilmiştir. Bu ham maddelerle yapılan sentezlerde CuB_2O_4 saf olarak elde edilememiştir. 60 dakikada üretilen ürünlerden $Cu_3B_2O_6$'ya ait en yüksek XRD skoru 44 ile 01:01 CuB_2O_4'e ait en yüksek skor ise 39 ile 01:05 oranında

elde edilmiştir. Bu ham maddelerle yapılan sentezlerde CuB_2O_4 saf olarak elde edilememiştir.

950°C'de hava atmosferinde 30 dakika ve 60 dakikada üretilen ürünlerin XRD sonuçlarına bakıldığında, borik asitle sentezlenen ürünlerin XRD skorlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Aynı zamanda borik asitle yapılan sentezlerde CuB_2O_4 01:04 mol oranından itibaren saf olarak elde edilirken; bor oksitle yapılan sentezlerde CuB_2O_4 saf olarak elde edilememiştir.

Ultrasonik yöntemle bakır sülfat ve boraks, tinkalkonit, borik asit kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenen bakır borat bileşikleri için teorik verim hesapları yapılmıştır. Buna göre; bakır sülfat ve boraks ile yapılan sentezlerde en yüksek $Cu(BO_2)_2$ verimi 70°C'de 15 dakika reaksiyon süresinde %74.6 olarak bulunmuştur. Bakır sülfat ve tinkalkonit ile sentezlenen $Cu(BO_2)_2$ en yüksek verimi 70°C'de 15 dakika reaksiyon süresinde %71.1 olarak hesaplanmıştır. Bakır sülfat, sodyum hidroksit ve borik asit ile sentezlenen $Cu(BO_2)_2$ en yüksek verimi 90°C'de 15 dakika reaksiyon süresinde %71.5 olarak hesaplanmıştır.

Katı-Hal yöntemiyle bakır oksit, bor oksit ve borik asit kullanılarak farklı sıcaklık ve mol oranlarında sentezlenen bakır borat bileşikleri için teorik verim hesapları yapılmıştır. Buna göre; bakır oksit ve borik asit ile 950°C'de 01:03 ile 01:06 mol oranları arasında saf olarak elde edilen CuB_2O_4'e ait en yüksek teorik verim 01:05 mol oranında %99.67 olarak bulunmuştur. Bakır oksit ve bor oksit ile 950°C'de 01:03 ile 01:05 mol oranları arasında saf olarak elde edilen CuB_2O_4'e ait en yüksek teorik verim 01:03 mol oranında %72.99 olarak bulunmuştur.

Ultrasonik yöntemle yapılan sentezlerde reaksiyon sıcaklığı ve süresi arttıkça reaksiyon veriminin arttığı görülmüştür. Boraks ile yapılan sentezlerde reaksiyon verimi tinkalkonitle aynı sıcaklık ve sürelerde yapılan sentezlere göre daha yüksektir.

Katı-Hal yöntemiyle aynı şartlarda borik asitle gerçekleştirilen sentezlerde CuB_2O_4 verimi bor oksitle gerçekleştirilen sentezlere göre daha yüksektir. Ayrıca borik asitle yapılan sentezlerde CuB_2O_4 daha geniş bir mol oranı aralığında saf olarak elde edilmiştir.

Ultrasonik yöntem ile Katı-Hal yöntemi karşılaştırıldığında ultrasonik yöntemde daha düşük sıcaklık ve sürelerde çalışılması sebebiyle Katı-Hal yöntemine göre maliyet açısından daha avantajlıdır.

KAYNAKLAR

[1] Petrakovski, G.A, Pankrats, A.I., Popov, M.A., Balaev, A.D., Velikanov, D.A., Vorotynov A.M. ve Sablina K.A., (2002). "Magnetic Properties Of Copper Metaborate CuB_2O_4", Low Temp. Phys. 28: 606-612.

[2] Snure, M. R. ve Tiwari, A., (2007). "$CuBO_2$: A p-type Transparent Oxide", Applied Physics Letters, 91: 1-4.

[3] Snure, M. R. (2009). Transparent Conducting Oxides And Their Applications, Doktora Tezi, The University of Utah, Utah, USA.

[4] Neumair, S.C., Kaindl, R., Hoffmann, R.D. ve Huppertz, H., (2012). "The New High Pressure Borate Hydrate Cu3B6O12· H2O", Solid State Sciences, 14: 229-235.

[5] Zhu, C., Li, W., Nai, X., Zhu, D., Guo, F. ve Song, S., (2012). "Preparation of Copper Aluminum Borate Whiskers Via Flux Method", Cryst. Res. Technol., 47 (1): 73 – 78 .

[6] Udod, L.V., Sablina, K.A., Pankrats, A.I., Vorotynov, A.M., Velikanov, D.A., Petrakovskii, G.A. ve Bovina, A.F., (2003), "Synthesisand Magnetic Properties of Crystalline and Amorphous CuB2O4", Inorganic Materials, 39 (11): 1172-1180.

[7] Hu, Z.S.,Dong, J.X., Chen, G.X. ve Lou, F., (2008). "Preparation of Nanometer Copper Borate With Supercritical Carbon Dioxide Drying", PowderTechnology, 102 (1999): 171-176.

[8] Özder, E., (2013). Bigadiç Bor İşletmesi Endüstri Atıklarının Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

[9] Akın, D., (2008). Kırka Bor Mineralinin Kimyasal Metod ile Nikel Kaplanarak Kompozit Malzeme Üretimi ve Mekaniksel Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

[10] DPT, (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Diğer Madenler Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

[11] Topçu, C., (2013). Bor Seçici Elektrot Geliştirilmesi, Toprak ve Su Numunelerinde Bor Ölçümü için Uygulanması, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[12] Baran, P., (2014). Atık Sulardan Bor Gideriminde Modifiye Doğal Kil Minerallerinin Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[13] Geugten R. P., (1981). "Determination Of Boron In River Water With Flameless Atomic Absorption Spectrometry (Graphite Furnace Technique)", Fresen J. Anal. Chem., 3061 (1981): 13-14.

[14] WHO, (2008). World Health Organization Annual Report 2008, Geneva.

[15] Nable, R.,O., Banuelos, G.S., ve Paull, J.G., (1997). "Boron Toxicity", Plant and Soil, 193 (1997): 181-198.

[16] Argust P., (1998). "Distribition of Boron in Environment", Biol. Trace. Elem. Res., 66: 1-3.

[17] UNEP, (2010). United Nations Environment Programme Report 2009, Nairobi.

[18] Eti Maden işletmeleri Genel Müdürlüğü, (2013). Bor Sektör Raporu 2012, Ankara.

[19] DPT, (2008). Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor, Soda Külü, Krom Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

[20] Ay, E., (2006). Bazı Magnezyum Boratlı Bileşiklerin Katı-Hal Kimyasal Yöntemlerle Sentezlenmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

[21] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, (2010). Bor Sektör Raporu 2009, Ankara.

[22] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, (2011). Bor Sektör Raporu 2010, Ankara.

[23] Commision of the European Communities, (2007). Towards A Low Carbon Future, A European Strategic Energy Technology Plan (Set-Plan), Brussels.

[24] Industrial Minerals, (2009a). Borates' Tile Target: Industrial Minerals, No: 501, 67.

[25] Industrial Minerals, (2008b). Technical Ceramics Take Off: Industrial Minerals, No: 495, 66.

[26] U.S. Geological Survey, (2010). Mineral Commodity Summaries 2009, USA.

[27] Eti Holding A.Ş., (2003). Boron Karbid, Boron Nitrit, Ferroboron, Emaye ve Sır, Tekstil Cam Elyafı, Çinko Borat Ön Fizibilite Raporu, Ankara.

[28] Moores, S., (2010). "Minerals for the digital age", Industrial Minerals, 513: 42-44.

[29] Ceradyne Inc., Boron products, https://www.ceradyneboron.com, 17 Eylül 2016.

[30] Blanchette R. A., ve Biggs, A., R., (1992). Defense Mechanisms Of Woody Plants Against Fungi, Spinger-Verlag, Berlin.

[31] Rio Tinto Borates Company, http://www.borax.com/wood/products2.html, 18 Eylül 2016.

[32] Çiçek, B., (2013). Development of Glass-Ceramics from Combination of Industrial Wastes with Boron Mining Waste, Doktora Tezi, Bologna Üniversitesi, Bologna.

[33] Yılmaz, A., (2005). Magnezyum ve Bakır Boratların Sentez ve Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[34] Şir, N. E., (2014). Sol-Jel Yöntemiyle Metal Borat Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[35] Schubert, D.M., Alum, F., Visi, M.Z. ve Knobler, C.B., (2003). "Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate, Zn[B3O4(OH)3]", Chemistry of Materials, 15: 866-871.

[36] Eltepe, H.E., (2004). The Development of Zinc Borate Production Process, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.

[37] Habashi, F., (1997). Handbook Of Extractive Metallurgy, Volume II: Primary Metals, Secondary Metals, Light Metals, Wiley, Weinheim, Germany.

[38] Kokkoros, P.A., ve Rentzeperis, P.J., (1958). "The Crystal Structure of The Anhydrous Sulphates of Copper and Zinc", Acta Cry, 11: 361-364.

[39] Poslü, K., ve Çebi, H., (2001). "Özel Bor Kimyasalları ve Bor Dünyasındaki Gelişmeler", TMMOB Madencilik Bülteni, 62: 25-28.

[40] Kuratieva ,N. V., Mikhailova, D., ve Ehrenberg, H., (2009). "A New Polymorph of $Cu_3B_2O_6$", Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 65: 85-86.

[41] Kıpçak, S. A., (2013). Çeşitli Magnezyum Ve Bor Kaynaklarından Farklı Yöntemler İle Yapay Magnezyum Borat Üretimi Ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[42] Ayçiçek, R. ve Alp, S. (2015). Bakır Borat Bileşiklerinin Katı-Hal Yöntemiyle Sentezlenmesi, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sibel KAVCI

Doğum Tarihi ve Yeri : 18/10/1990 - İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : sibelkavci@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y.Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lise	Sayısal	Beşiktaş Sakıp Sabancı Anadolu Lisesi	2008

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015	BRP Kimya	Kalite Kontrol/Ar-Ge Uzmanı

YAYINLARI

Bildiri (Uluslararası)

1. Kavci, S., Senberber, F. T., Kipcak, A. S., Derun, E. M. ve Piskin, S., (2014). "Ultrasonic Synthesis of Copper Borates at 70°C", CHEMTECH'14: Chemical Technologies and Chemical Engineering Conference, 23-25 October 2014, Istanbul.

Bildiri (Ulusal)

1. Dur, F., Kavci, S., Kipcak, A.S., Baran Acarali, N., Moroydor Derun, E., Tugrul, N. ve Piskin S., (2013). "Çinko ve Magnezyum Boratların Aynı Ortamda 90°C'de Hidrotermal Yöntem ile Üretimi", 2. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK-2), 4-6 Mayıs 2013, Ankara.