

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

**MAGNEZYUM KLORÜR VE ÇEŞİTLİ BOR KAYNAKLARINDAN
HİDROTERMAL VE MİKRODALGA YÖNTEMİ İLE MAGNEZYUM BORAT
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

PELİN GÜRSES

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

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

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAGNEZYUM Klorür ve Çeşitli Bor Kaynaklarından
Hidrotermal ve Mikrodalga Yöntemi İle Magnezyum Borat
Sentezi ve Karakterizasyonu**

Pelin GÜRSES tarafından hazırlanan tez çalışması 03.10.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi



ÖNSÖZ

“Magnezyum Klorür ve Çeşitli Bor Kaynaklarından Hidrotermal ve Mikrodalga Yöntemi ile Magnezyum Borat Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tez konumu çalışmama olanak sağlayan, lisans çalışmalarımız sonrası beni tekrar öğrencisi olarak kabul eden, lisans ve yüksek lisans öğrenimi boyunca değerli fikirleri ve yardımları ile bana yol gösteren, meslek hayatımın başlangıcında hoşgörüsü ve sabrı ile her zaman yanımda olan değerli tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN’A,

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için laboratuvar imkânlarını bana sunan, engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve katkılarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN’E,

Yapılan deneysel çalışmaların her aşamasında destek ve yardımları ile birlikte tüm bilgilerini ve önerilerini benimle paylaşan ve sabrı ile bana yol gösteren hocam Sayın Arş. Gör. Dr. A. Seyhun KIPÇAK’A,

Analizlerimde ve deneysel çalışmalarda bana destek olan arkadaşlarımdan Kimya Yüksek Mühendisleri Meral YILDIRIM ve Fatma Tuğçe ŞENBERBER ile Kimya Mühendisi Kübra KUNT’A,

Tez çalışmam boyunca manevi destekleri ile yanımda olan Mercedes Benz Türk Otobüs Geliştirme bölümüne,

Hayatımın her aşamasında arkamda olup maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren anneme, babama, anneanneme ve dedeme teşekkürlerimi bildiririm.

Ağustos, 2013

Pelin GÜRSES

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.1.1 Magnezyum	1
1.1.2 Magnezyum Oksit	2
1.1.3 Magnezyum Klorür	2
1.1.4 Bor	3
1.1.5 Dünyada ve Türkiye’de Bor Minerallerinin Durumu	5
1.1.6 Türkiye’deki Bor İşletmeleri.....	7
1.1.6.1 Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü	8
1.1.6.2 Emet Bor İşletme Müdürlüğü.....	8
1.1.6.3 Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü	8
1.1.6.4 Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü.....	8
1.1.6.5 Kırka Bor İşletme Müdürlüğü	8
1.1.7 Bor Mineralleri ve Kullanım Alanları.....	9
1.1.8 Bor Minerallerinin Sınıflandırılması	11
1.1.8.1 Sodyum Boratlar	11
1.1.8.2 Sodyum - Kalsiyum Boratlar	12
1.1.8.3 Kalsiyum Boratlar	12
1.1.8.4 Kalsiyum - Magnezyum Boratlar	13
1.1.9 Kristal Sulu Magnezyum Boratlar	13
1.1.10 Susuz Magnezyum Boratlar.....	15

1.1.11	Klor İçerikli Magnezyum Boratlar.....	15
1.1.12	Magnezyum Boratların Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	16
1.1.13	Magnezyum Boratların Üretim Yöntemleri	16
1.1.14	Tez Çalışması Kapsamında Literatüre Yapılan Katkılar.....	21
1.2	Tezin Amacı	21
1.3	Hipotez.....	22
BÖLÜM 2		
DENEYSEL YÖNTEM.....		23
2.1	Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması	23
2.2	Magnezyum Borat Sentezi	26
2.2.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	26
2.2.2	Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi.....	28
2.2.2.1	Ön Denemeler	29
2.2.2.2	MgCl ₂ .6H ₂ O, MgO ve H ₃ BO ₃ Kullanılarak Gerçekleşen	30
2.3	Sentezlenen Magnezyum Boratların Karakterizasyon Çalışmaları	31
BÖLÜM 3		
DENEYSEL SONUÇLAR		33
3.1	Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları.....	33
3.2	Sentezlenen Ürünlerin XRD Sonuçları.....	40
3.2.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	40
3.2.1.1	MgCl ₂ .6H ₂ O - Borik Asit (Mc-H).....	41
3.2.1.2	MgCl ₂ .6H ₂ O - Bor Oksit (Mc-B).....	43
3.2.2	Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi.....	46
3.2.2.1	Ön Denemeler	46
3.2.2.2	MgCl ₂ .6H ₂ O, MgO ve H ₃ BO ₃ Kullanılarak Gerçekleşen	50
3.3	Sentezlenen Magnezyum Boratların FT-IR Sonuçları.....	57
3.3.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	57
3.3.2	Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi.....	59
3.3.2.1	Ön denemeler	59
3.3.2.2	MgCl ₂ .6H ₂ O, MgO ve H ₃ BO ₃ Kullanılarak Gerçekleşen	62
3.4	Sentezlenen Magnezyum Boratların Raman Sonuçları	64
3.4.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	64
3.4.2	Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi.....	65
3.4.2.1	Ön Denemeler	65
3.4.2.2	MgCl ₂ .6H ₂ O, MgO ve H ₃ BO ₃ Kullanılarak Gerçekleşen	66
3.5	Sentezlenen Magnezyum Boratların B ₂ O ₃ Analizleri	68
3.5.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	68
3.5.2	Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi.....	70
3.6	Sentezlenen Magnezyum Boratların SEM Görüntüleri.....	70

3.6.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	70
3.6.1.1	MgCl ₂ .6H ₂ O - Borik Asit (Mc-H).....	70
3.6.1.2	MgCl ₂ .6H ₂ O - Bor Oksit (Mc-B).....	75
3.6.2	Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi.....	78
BÖLÜM 4		
SONUÇ ve ÖNERİLER		80
4.1	XRD Skor Model Grafikleri	80
4.1.1	Mc-H - Admontit - Mkalisterit	80
4.1.2	Mc-B - Admontit - Mkalisterit.....	81
4.2	Verim Hesapları.....	82
4.2.1	Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi	82
4.2.2	Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi.....	83
4.3	Yöntemlerin Karşılaştırılması, Sonuç ve Öneriler	83
KAYNAKLAR.....		85
EK-A		
FT-IR SPEKTRUMLARI		94
EK-B		
RAMAN SPEKTRUMLARI		98
EK-C		
SEM GÖRÜNTÜLERİ		102
ÖZGEÇMİŞ.....		104

SİMGE LİSTESİ

kV	Kilovolt
μm	Mikrometre
mA	Miliamper
nm	Nanometre

KISALTMA LİSTESİ

B	Bor Oksit
BEI	Geri Şaçınımlı Elektron Dedektörü (Back Scattered Electron)
dk	Dakika
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
H	Borik asit
M	Magnezyum Klorür
Mc	Magnezyum Klorür Hekzahidrat
MgBH	Magnezyum Borat Hidrat
Mo	MgO
pdf	XRD Mineral Kodu (Powder Diffraction File)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınım Cihazı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1	a. Magnezyum metali, b. Magnezyumun kullanıldığı otomobil parçası 1
Şekil 1. 2	Dünyadaki önemli bor yatakları 5
Şekil 1. 3	Dünya bor pazar pay dağılımı..... 6
Şekil 1. 4	Türkiye’de bor minerallerinin çıkarıldığı başlıca yerler 7
Şekil 1. 5	a. Kernit, b. Boraks 11
Şekil 1. 6	a. Üleksit, b. Probertit 12
Şekil 1. 7	a. Kolemanit, b. Pandermit 13
Şekil 1. 8	Hidroborasit 13
Şekil 1. 9	a. Pinnoit, b. Kurnakovit, c. İnderit 15
Şekil 1. 10	Mikrodalga ısıtma sistemi 18
Şekil 2. 1	a. Retsch agat havan, b. Fritsch elek sarsma makinesi 23
Şekil 2. 2	Protherm marka, PLF 120/7 model fırın 24
Şekil 2. 3	X-ışını kırınım cihazı (XRD)..... 24
Şekil 2. 4	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 25
Şekil 2. 5	a. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi cihazı (FT-IR), b. Raman cihazı 25
Şekil 2. 6	Saf su artıma cihazı..... 26
Şekil 2. 7	Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntem adımları 27
Şekil 2. 8	a. Manfredi OL57 hidrolik pres b. Pellet haline getirilmiş numuneler.... 28
Şekil 2. 9	Mikrodalga fırını içerisindeki numuneler 29
Şekil 2. 10	Reaksiyon sonrası elde edilen ürünler 30
Şekil 2. 11	a. Mikrodalga fırını içerisindeki numuneler b. Havanda öğütülmüş numune 31
Şekil 2. 12	Titrasyon işlemi gerçekleştirilmiş numuneler 32
Şekil 3. 1	MgCl ₂ .6H ₂ O tuzunun XRD paterni 34
Şekil 3. 2	Kalsine edilmiş magnezyum klorür XRD paterni 34
Şekil 3. 3	Magnezyum oksit XRD paterni 35
Şekil 3. 4	Bor oksit ve borik asidin XRD paternleri..... 35
Şekil 3. 5	Bor oksit ve borik aside ait FT-IR spektrumları 36
Şekil 3. 6	Sodyum hidroksite ait FT-IR spektrumu 36
Şekil 3. 7	MgCl ₂ .6H ₂ O tuzuna ve magnezyum klorüre ait FT-IR spektrumu..... 37
Şekil 3. 8	Bor oksit ve borik aside ait Raman spektrumları 37
Şekil 3. 9	Magnezyum okside ait Raman spektrumu..... 38

Şekil 3. 10	Borik aside ait SEM görüntüleri (a. 1000 büyütme, b. 5000 büyütme)	38
Şekil 3. 11	Bor oksite ait SEM görüntüleri (a. 1000 büyütme, b. 5000 büyütme)	38
Şekil 3. 12	MgCl ₂ .6H ₂ O tuzuna ait SEM görüntüleri (a. 1000 büyütme, b. 5000 büyütme)	39
Şekil 3. 13	Magnezyum oksite ait SEM görüntüleri (a. 1000 büyütme, b. 5000 büyütme)	39
Şekil 3. 14	Mc-H ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	41
Şekil 3. 15	Mc-H ile 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	42
Şekil 3. 16	Mc-H ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	43
Şekil 3. 17	Mc-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	44
Şekil 3. 18	Mc-B ile 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	44
Şekil 3. 19	Mc-B ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri.....	45
Şekil 3. 20	MgCl ₂ .6H ₂ O ve H ₃ BO ₃ ile 1:2 oranında 270W güç ile sentezlenen..... ürünlerin XRD paternleri, pdf # "00-046-1212", Corundum, Al ₂ O ₃	46
Şekil 3. 21	MgCl ₂ ve H ₃ BO ₃ ile 1:2 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	47
Şekil 3. 22	MgCl ₂ ve H ₃ BO ₃ ile 1:4 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (2 - 10 dakika)	50
Şekil 3. 23	Set ₁ : Mc-H ile 360W, 1:1:8 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	52
Şekil 3. 24	Set ₂ : Mc-H ile 180W, 1:1:8 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri	53
Şekil 3. 25	Set ₃ : Mc-H ile 360W, 15 saniyede sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (1:1:2 - 1:1:14)	54
Şekil 3. 26	Set ₄ : Mc-H ile 360W, 15 saniyede sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (1:1:8 - 3:2:8)	55
Şekil 3. 27	Set ₅ : 360W, 1:1:8 oranında yıkama sonrası elde edilen birinci paralelin XRD paterni	56
Şekil 3. 28	Mc-H varlığında 80°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları	57
Şekil 3. 29	Mc-B varlığında 90°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları	58
Şekil 3. 30	MgCl ₂ .6H ₂ O ve H ₃ BO ₃ ile 1:2 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları	59
Şekil 3. 31	MgCl ₂ ve H ₃ BO ₃ ile 1:2 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları	60
Şekil 3. 32	MgCl ₂ ve H ₃ BO ₃ ile 1:4 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları	61
Şekil 3. 33	Set ₁ : Mc-H ile 360W, 1:1:8 oranındaki sentez ürünlerin FT-IR spektrumları	62
Şekil 3. 34	Set ₂ : Mc-H ile 180W, 1:1:8 oranındaki sentez ürünlerin FT-IR spektrumları	63
Şekil 3. 35	Mc-H varlığında 100°C'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları	64

Şekil 3. 36	Mc-B varlığında 100°C'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları	65
Şekil 3. 37	MgCl ₂ ve H ₃ BO ₃ ile 1:4 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları	66
Şekil 3. 38	Set ₁ : Mc-H ile 360W, 1:1:8 oranındaki sentez ürünlerin Raman spektrumları	67
Şekil 3. 39	Set ₃ : Mc-H ile 360W, 15 saniyedeki sentez ürünlerin Raman spektrumları	68
Şekil 3. 40	Mc-H varlığında 80°C'de 120 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme).....	71
Şekil 3. 41	Mc-H varlığında 80°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme).....	72
Şekil 3. 42	Mc-H varlığında 90°C'de 30 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme).....	73
Şekil 3. 43	Mc-H varlığında 90°C'de 60 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme).....	74
Şekil 3. 44	Mc-H varlığında 100°C'de 30 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme).....	75
Şekil 3. 45	Mc-B varlığında 80°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme).....	76
Şekil 3. 46	Mc-B varlığında 90°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme).....	77
Şekil 3. 47	Mc-B varlığında 100°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme).....	78
Şekil 3. 48	Mc-Mo-H varlığında 360W 1:1:8 mol oranında 15 saniyede sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme)	79
Şekil 4. 1	Mc-H varlığında sentezlenen a. admontit b. mkalisterit.....	81
Şekil 4. 2	Mc-B varlığında sentezlenen a. admontit b. mkalisterit.....	81
Şekil A. 1	Mc-H varlığında 90°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları	95
Şekil A. 2	Mc-H varlığında 100°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları	95
Şekil A. 3	Mc-B varlığında 80°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları	96
Şekil A. 4	Mc-B varlığında 100°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları	96
Şekil A. 5	Mc-H ile 360W 15 saniyede sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları (Set ₃ , Set ₄ , Yıkama sonrası-Set ₅)	97
Şekil B. 1	Mc-H varlığında 80°C'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları	95
Şekil B. 2	Mc-H varlığında 90°C'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları	95
Şekil B. 3	Mc-B varlığında 80°C'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları	100

Şekil B. 4	Mc-B varlığında 90°C'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları	100
Şekil B. 5	Mc-H ile 360W 15 saniyede sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları (Set ₂ , Set ₄ , Yıkama sonrası-Set ₅)	101
Şekil C. 1	Mc-H varlığında 90°C'de 120 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme)....	103
Şekil C. 2	Mc-H varlığında 90°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 10000, b. 10000, c. 20000 büyütme).....	103

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1. 1	Magnezyum klorür heksahidratın özellikleri..... 3
Çizelge 1. 2	Borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri..... 4
Çizelge 1. 3	Dünya bor rezervlerinin miktarları 6
Çizelge 1. 4	Eti Maden bor rezervlerinin miktarları..... 7
Çizelge 3. 1	Hammaddelerin XRD sonuçları 33
Çizelge 3. 2	FT-IR ATR inorganik kütüphane sonuçları 36
Çizelge 3. 3	Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi sentez ürünlerinin XRD sonuçları..... 40
Çizelge 3. 4	MgCl ₂ ve H ₃ BO ₃ ile 1:2 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları..... 47
Çizelge 3. 5	MgCl ₂ ve H ₃ BO ₃ ile 1:4 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları..... 49
Çizelge 3. 6	MgCl ₂ .6H ₂ O, MgO ve H ₃ BO ₃ kullanılarak gerçekleşen sentezler 51
Çizelge 3. 7	4 paralel olarak sentezlenen ürünlerin yıkama sonrası XRD skorları 56
Çizelge 3. 8	Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin B ₂ O ₃ sonuçları..... 69
Çizelge 3. 9	Katı-Hal, mikrodalga yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin B ₂ O ₃ sonuçları..... 70
Çizelge 4. 1	Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin verimleri 82
Çizelge 4. 2	Sentezlenen ürünlerin verimleri..... 83

**MAGNEZYUM Klorür ve Çeşitli Bor Kaynaklarından
Hidrotermal ve Mikrodalga Yöntemi İle Magnezyum Borat
Sentezi ve Karakterizasyonu**

Pelin GÜRSES

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

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

Doğada farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren ve sayısı 230'un üzerinde farklı bor minerali mevcut olup bunlardan ticari öneme sahip olanların başlıcaları; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, borasit, szaybelittir.

Toplam bor rezervinin 1.2 milyar ton olduğu dünyada, %72.5'lik payı ile Türkiye bor rezervleri açısından en zengin ülkedir. Ülkemizde bilinen bor yatakları Eskişehir (Kırka), Balıkesir (Bigadiç), Bursa (Kestelek) ve Kütahya (Emet) civarında bulunmaktadır. Türkiye, tinkal ve kolemanit bor mineralleri açısından zengin olmasına rağmen ticari açıdan önemli bir bor minerali olan magnezyum borat yönünden fakirdir.

Yapısal özellikleri açısından çok iyi ısıl ve mekanik özellik gösteren magnezyum boratlar dünyada Çin'de yer altından madensel yöntemlerle veya deniz suyundan elde edilen çift tuzun dönüşümüyle sentezlenmektedir.

Yüksek elastik katsayısı, paslanmaya karşı direnci ve yüksek ısı direnci sayesinde magnezyum borat mineralleri seramik endüstrisi, deterjan bileşimleri, süper-iletken malzeme üretimleri, hidrokarbon katalizörleri, sürtünmeyi azaltıcı katkı ve yağları üretiminde yaygın şekilde kullanılmaktadır. İçerdikleri yüksek bor oranından dolayı nötron ve gama radyasyonuna karşı malzeme üretimlerinde de kullanım alanı mevcuttur.

Yapay magnezyum borat mineralleri reaktantların fiziksel özellikleri ve sentezin gerçekleştiği ortam özellikleri göz önünde bulundurulduğunda temel olarak iki farklı yöntem ile gerçekleştirilebilir. Magnezyum ve bor kaynağı olarak kullanılacak reaktiflerin genellikle saf suyun kullanıldığı sıvı ortamda düşük sıcaklıklarda reaksiyon vermelerine ve parametrelerin kolaylıkla kontrolüne olanak sağlayan hidrotermal yöntem, özellikle boratların sentezi için uygulanabilir. Termal yöntem ya da katı-hal sentezinde ise magnezyum ve bor kaynakları hava ortamında yüksek sıcaklık fırınında reaksiyona girerler.

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasında magnezyum borat minerallerinin magnezum klorür heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), magnezyum oksit (MgO), sodyum hidroksit ($NaOH$), borik asit (H_3BO_3) ve bor oksit (B_2O_3) reaktifleri kullanılarak hidrotermal, manyetik karıştırma ve katı-hal, mikrodalga yöntemleri kullanılarak sentezlenmesi hedeflenmiştir.

DeneySEL çalışmalar sonucunda; hidrotermal yöntem, manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum borat bileşikleri sırası ile "01-076-0540" XRD pdf kodlu admontit [$MgO(B_2O_3)_3 \cdot 7(H_2O)$] ve "01-070-1902" XRD pdf kodlu mkalisterit [$Mg_2(B_6O_7(OH)_6)_2 \cdot 9(H_2O)$] olarak bulunmuştur. Katı-hal, mikrodalga sentez deneylerinde ise "01-076-0539" XRD pdf kodlu magnezyum borat hidrat [$MgO(B_2O_3)_3 \cdot 6(H_2O)$] minerali ve "00-036-0381" XRD pdf kodlu karlit [$Mg_7(BO_3)_3(OH,Cl)_5$] klorlu magnezyum borat minerali sentezlenmiştir.

Sentezlenen magnezyum borat minerallerinin FT-IR ve Raman spektrumları birbirlerine benzemekle birlikte magnezyum borat bileşiklerine ait karakteristik bantlar hem kızılötesi hem de görünür bölgede elde edilmiştir. Bor oksit analiz sonuçları literatür değerleri ile uygunluk göstermiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde mikro boyutta minerallerin dışında nano boyutta minerallerin de elde edildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum borat, hidrotermal, mikrodalga, XRD

**MAGNESIUM BORATE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION FROM
MAGNESIUM CHLORIDE AND DIFFERENT BORON SOURCES BY
HYDROTHERMAL AND MICROWAVE METHOD**

Pelin GÜRSES

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Emek MOROYDOR DERUN

More than 230 boron minerals, including boron trioxide (B_2O_3) contents in different compositions, are found in nature. Tincal, colemanite, kernite, ulexite, boracite and szaibelyite are the most known and commercially important boron minerals.

Within the 1.2 billion tons total amount of world's boron reserves, 72.5% of which is present in our country, Turkey is known as the richest country in terms of boron reserves. There are superior boron reserves at around Eskisehir (Kirka), Balikesir (Bigadic), Bursa (Kestelek) and Kutahya (Emet). Despite owning the biggest portion of reserves of tincal and colemanite minerals, commercially important magnesium borate reserves are in rather short supply in Turkey.

Due to their strong thermal and mechanical properties, magnesium borates are obtained mainly through mining from the subterranean or synthesized from the sea water with double salt transformation in China.

Owing to their useful properties like higher elastic coefficient, corrosion and thermal resistance, there are a lot of usage areas of magnesium borates such as ceramic industry, composition of detergents, production of super-conduction materials and catalyst of hydrocarbons. What is more, thanks to its boron content, magnesium

borate minerals can be used in production of neutron and gamma radiation antiwear materials.

Artificial magnesium borate mineral synthesis takes place fundamentally in two ways in the case of considering the physical properties of reactants and properties of reaction medium. In hydrothermal method, magnesium borates crystals can be produced in an aqueous medium with the aid of heat. Taking advantage of low temperatures during the reaction time and controlling the parameters quite easily, make this method applicable for borate minerals synthesis. Whereas, in the thermal method, with the aid of high temperature furnace, magnesium and boron sources are reacted in air atmosphere to obtain magnesium borate minerals.

In this study, the synthesis of magnesium borate minerals are aimed with hydrothermal, magnetic stirring and solid-state, microwave method using magnesium chloride hexahydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), magnesium oxide (MgO), sodium hydroxide (NaOH), boric acid (H_3BO_3) and boron trioxide (B_2O_3).

From the results of the experiments, it is found that "01-076-0540" XRD pdf coded admontite [$\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$] and "01-070-1902" XRD pdf coded mcallisterite [$\text{Mg}_2(\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6)_2 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$] minerals are synthesized from the hydrothermal, magnetic stirring method. From the solid-state, microwave method "01-076-0539" XRD pdf coded, magnesium borate hydrate [$\text{MgO}(\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$] and "00-036-0381" XRD pdf coded karlite [$\text{Mg}_7(\text{BO}_3)_3(\text{OH},\text{Cl})_5$] are synthesized.

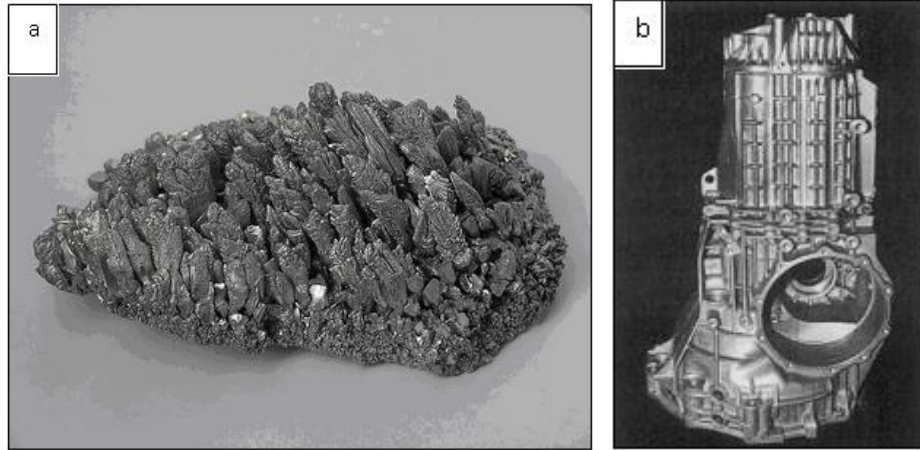
Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Raman spectrum results of the synthesized magnesium borate minerals corresponded to each other and showed the characteristic peaks of magnesium borates at both infra red and visual regions. The B_2O_3 contents are found in mutual agreement with the literature values. From the Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis, not only micron sized particles, but also nano sized particles are obtained.

Keywords: Magnesium borate, hydrothermal, microwave, XRD

1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Magnezyum

Gümüş beyazlığındaki rengi ile magnezyum (Mg), bilinen en hafif metallere biri olmasıyla birlikte toprakta en çok bulunan elementler içinde 8. sırada yer almaktadır. Periyodik cetvelin II A grubundaki toprak alkali magnezyum metali çoğunlukla magnezit ($MgCO_3$) ve dolomit ($MgCa(CO_3)_2$) bileşikleri halinde bulunurken; magnezyum klorür, magnezyum sülfat ve magnezyum silikat bileşikleri halinde de bulunmaktadır [1], [2].



Şekil 1. 1 a. Magnezyum metali, b. Magnezyumun kullanıldığı otomobil parçası [1], [2]

Yüksek tepkime gücü ile demir ya da çelikten yapılmış toprak altı boru hatlarının tanklarının ve ısıtma kazanlarının korunmasında demir ya da çeliğe negatif yük verilerek, magnezyum tabakalar yardımıyla pozitif kutup oluşturulur. Yavaş çözünen bu

oluşum klor iyonlarının olası varlığında negatif iyonlu kimyasal bileşikler oluşturur; bu şekilde demir ve çeliğin aşınması önlenir.

Magnezyum, ateşe dayanıklılık özelliğiyle, erimeyen astarların ve yanmaz kâğıtların yapımında kullanılmaktadır. Alüminyuma oranla üç kat hafif olduğundan ve diğer elementlerle oluşturduğu alaşımlar daha dayanıklı malzemeler ortaya çıkardığından dolayı havacılık endüstrisinde (gövde, iniş takımları, motor parçaları), makine endüstrisinde, silah endüstrisinde (füzelerde) ve hafif araç gereç endüstrisinde (antenler, güç devreleri, fotoğraf makineleri) oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır. Magnezyumun özgül ağırlığının düşük olması ve bileşiklerinin işlenebilir olması metalin kullanımını daha da arttırmaktadır [1-6].

1.1.2 Magnezyum Oksit

En önemli endüstriyel magnezyum bileşeni olarak kabul edilen magnezyum oksit (MgO/magnezya), ham olarak madenden çıkarılan manyezitin gerekli işlemlerden geçirilmesi ile elde edilirken; tam pişirilmiş magnezya (DBM), kostik kalsine magnezya (CCM) ve fused magnezya (FM) gibi değişik magnezyum oksit türleri ise pişirme proseslerine tabi tutulmak suretiyle üretilir [2].

Çelik ve refrakter sanayi başta olmak üzere sıcak su kazanlarında ve su borularında, sofrta tuzlarında nemlenmeyi önleyici olarak magnezyum oksit kullanılmaktadır. Kozmetik endüstrisiyle eczacılık sektörü de magnezyum oksidin uygulama alanları arasındadır [5].

1.1.3 Magnezyum Klorür

Genellikle tuzlu su veya deniz suyunun ekstraksiyonundan elde edilen magnezyum klorür kimyasal bileşiği, $MgCl_2$ formülü ile gösterilmektedir. Magnezyum klorür hidratları suda olduğu gibi alkolde de çözünür. Çizelge 1.1'de magnezyum klorür heksahidratın ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) 20°C'deki genel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1. 1 Magnezyum klorür heksahidratın ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) $20^\circ C$ 'deki özellikleri [7]

Molekül ağırlığı (g/mol)	203.3
Yoğunluğu (g/cm^3)	1.569
Erime noktası ($^\circ C$)	714
Kaynama noktası ($^\circ C$)	1412
Suda çözünürlüğü (g/100 mL)	157
pH (50 g/l, H_2O)	4.5 - 7.0

$MgCl_2$ 'ün çoğunlukla yol stabilizasyonu amacıyla kullanılmasının haricinde, çakıl ve kil parçacıklarının yol yüzeyinden ayrılmaması ve su absorplama özelliğinden dolayı yolun kurumasını engellediği de bilinmektedir. Kış aylarında sıvı magnezyum klorür kuru yol zeminine yağıştan önce veya ıslak yol zeminine donma noktasından önce püskürtülerek buzun veya karın birbirine yapışması ve yola bağlanması engellenir. Buzlanma engelleyici olarak kullanıldığında magnezyum klorürün korozivitesi çözeltiliye eklenen diğer kimyasallarla düşürülebilmektedir. Magnezyum klorür ayrıca delme ve öğütme çarklarında, magnezyum metal üretiminde, ateş geçirmezlik ajanlarında, tekstil ve kâğıt üretiminde, dezenfektanlarda, yangın söndürücüler ve seramiklerde, yağ/gaz endüstrisinde, bağlayıcı ajan olarak, hayvan yemlerinde, gübre ve atık su işlenmesinde de kullanılmaktadır [7]. Çimento yapımında ise magnezyum oksit ile karıştırılarak ürünün sert ve dayanıklı olması amaçlanmaktadır [2].

1.1.4 Bor

B kimyasal sembolü ile gösterilen ve periyodik cetvelin IIIA grubunun metal olmayan tek elementi olan bor, atom numarası 5, atom kütlesi 10.8 g/mol olan metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Tabiatta bulunma oranları sırası ile %19.1 - %20.3 ve %79.7 - %80.9 ve kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur. Gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi sarımsı kahverengi iken; amorf durumda ise toz halde ve koyu kahverengidir.

Tabiatta serbest olarak bulunmayan bor, yeryüzünde toprakta ortalama 10 - 20 ppm, deniz suyunda 0.5 - 9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01 - 1.5 ppm aralığında yaygın olarak bulunan bir elementtir [8], [9].

Kimyasal olarak silisyum ve karbona yakın olan borun kimyasal aktifliği saflığına, kristal yapısına ve sıcaklığına bağlıdır [10]. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken oda sıcaklığında yarı iletken olan kristalin bor kolay reaksiyona girmez ve kimyasal olarak inert olup kaynamakta olan HF ve HCl'ye karşı dirençlidir [8], [11]. Yüksek sıcaklıkta ise su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur [12].

Çizelge 1. 2 Borun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri [13], [14]

Molekül ağırlığı (g/mol)	10.811
Yoğunluğu (g/cm ³) (300K'de)	2.349
Erime noktası (°C)	2076
Kaynama noktası (°C)	3927
Sertlik derecesi (Mohs)	9.3
Vickers Sertlik (MNm ⁻²)	49000
Isı kapasitesi J/mol.K (25°C'de)	11.087
Buharlaştırma ısı (kJ/mol)	489.7

Saflığı %50'den fazla olup koyu renkli ve yanıcı özellik gösteren elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay Lussac Thenard ve İngiliz Kimyacı Sir Humphry Davy tarafından aynı zamanda elde edilmiştir [15]. Fakat borun kullanımı tarihte daha da eskiye dayanmaktadır. Borun M.Ö. 300 yıllarından kalan Çin seramiklerinde ve Babil uygarlığı zamanından önce altın dökümü için ergitici olarak ve Mısırlılarca mumyalamada kullanıldığı, 13. yüzyılın sonlarında boraksın Tibet'ten Avrupa'ya getirildiği ve bu tarihlerde boraks lehimleme ve sırlama malzemesi olarak kullanılmaya başlandığı bilinmektedir. Arapçada boraks anlamına gelen "baurach" sözcüğüne 2000

yıl öncesinden kalan eski İran ve Arabistan'daki el yazmalarında rastlanılmaktadır ve 875 yılında ise Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç elde etmişlerdir. Sanayi hammaddesi olarak ilk boraks madenciliği ise 1852 yılında Şili’de başlamıştır [16], [17].

1.1.5 Dünyada ve Türkiye’de Bor Minerallerinin Durumu

Dünyadaki önemli bor yatakları Kaliforniya, Güney Amerika’da yer alan “And Kemerini”, Türkiye’nin de yer aldığı “Güney - Orta Asya Orojenik Kemerini” ve Rusya’nın içinde bulunduğu 4 ana bölgede toplanmıştır [18-20].



Şekil 1. 2 Dünyadaki önemli bor yatakları [18]

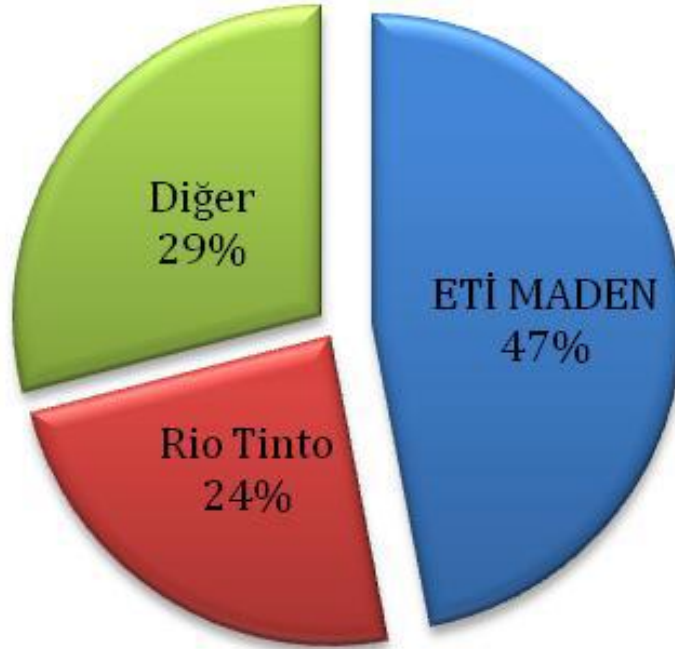
Dünyadaki toplam bor rezervinin 1.2 milyar ton olduğu ve bu rezervin %72.5’sinin Türkiye’de bulunduğu bilinmektedir [21], [22]. Dünya bor rezervlerinin miktarları Çizelge 1.3’te gösterilmektedir.

Fiili olarak üretilen yaklaşık 4.46 milyon ton (2.06 milyon ton B_2O_3) borun ise %47 payı Türkiye’ye ait iken; Kuzey Amerika %23.9, Güney Amerika %17.2; Asya ise %11.9’lük bölgesel bazda dağılıma sahiptir [20].

Dünya bor talebinin %47’sinin Eti Maden, %24’ünün RT Borax, %29’unun da diğer üreticiler tarafından karşılandığı tahmin edilmektedir (Şekil 1.3) [20].

Çizelge 1. 3 Dünya bor rezervlerinin miktarları [20]

Ülkeler	Toplam rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Dağılım (%)
Türkiye	935,800	72.5
A.B.D	80,000	6.2
Rusya	100,000	7.7
Çin	47,000	3.6
Arjantin	9,000	0.7
Bolivya	19,000	1.5
Şili	41,000	3.2
Peru	22,000	1.7
Kazakistan	15,000	1.2
Sırbistan	22,000	1.7
TOPLAM	1,290,800	100



Şekil 1. 3 Dünya bor pazar pay dağılımı [20]

1.1.6 Türkiye'deki Bor İşletmeleri

Türkiye'de önemli bor yatakları Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır [23]. Rezerv açısından tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) en fazla Kırka'dan çıkarılırken, diğer önemli bor minerali olan kolemanit yatakları ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te kolemanit yanında zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında Çizelge 1.4'te verilmektedir. [24-26].

Çizelge 1. 4 Eti Maden bor rezervlerinin miktarları [20]

Cevher	Toplam (ton)
Emet (kolemanit)	1,794,246,347
Kırka (tinkal)	841,326,769
Bigadiç (kolemanit - üleksit)	637,130,678
Kestelek (kolemanit)	5,623,063
Toplam	3,278,326,857



Şekil 1. 4 Türkiye'de bor minerallerinin çıkarıldığı başlıca yerler [27]

1.1.6.1 Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü

Kestelek yatağı Bursa'ya bağlı Mustafa Kemalpaşa ilçesinin 27 km güneydoğusunda bulunmaktadır. Kestelek'te yalnızca kolemanit, bir adet açık ocaktan üretilmektedir [25].

1.1.6.2 Emet Bor İşletme Müdürlüğü

Kütahya ilinin güneybatısındaki Emet ilçesinde kurulmuştur. Türkiye'nin bor mineralleri rezervinin önemli bir bölümünü oluşturan Kütahya - Emet yatağındaki kolemanit Hisarcık ve Espey Açık işletmelerinde üretim sonrası yine buralardaki konsantratörlerde zenginleştirilerek satışa hazır hale getirilmektedir. Az miktarsa üleksit ve hidroborasit yatağı da Emet bünyesinde bulunmaktadır [25], [27].

1.1.6.3 Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü

1998 Haziran ayında üretime başlayan işletmede halen 3 adet açık ocakta kolemanit ve üleksit ve ender olarak tunellit cevherleri elde edilmektedir. Çıkarılan cevherler konsantratör tesisinde işlenip konsantre hale getirildikten sonra satılmaktadır [25], [28].

1.1.6.4 Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü

2005 Kasım ayında devreye alınan tesisteki bor oksit üretimi ile birlikte Bandırma tesislerinde boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, borik asit, sodyum perborat monohidrat ve sodyum perborat tetrahidrat ürünlerinin üretimi yapılmaktadır [29].

1.1.6.5 Kırka Bor İşletme Müdürlüğü

Dünyanın en büyük rezervlerinden biri olan Kırka - Sarıkaya Boraks yatağı 1950 - 1960 yılları arasında bulunmuş olup; 1968 yılında yapılan arama sondajlarında, Kırka sodyum tuzu cevherinin Kaliforniya'da bulunan tinkal - razorit - kernit cevherinin benzeri olduğu tespit edilmiştir. Tesis Eskişehir'in 70 km. güneyindeki Kırka'nın 4.5 km. batısında kurulmuştur [25]. Az miktardaki kolemanit, üleksit ve diğer borat mineralleri ile birlikte bulunan esas bor minerali borakstır [27], [30].

1.1.7 Bor Mineralleri ve Kullanım Alanları

Doğada saf olarak bulunmayan bor, yapısı bakımından oksijenle bağ kurmaya elverişli olduğundan dolayı çok sayıda değişik oksijen bileşiği meydana getirebilir. Bor üç oksijen ile çevrelenerek bir üçgen veya dört oksijen ile bağlanarak bir dört yüzlü oluşturur. Bu B - O üçgenleri ve dörtyüzlüleri köşe paylaşarak polinükleer anyonları oluştururlar. Polianyonlar ise değişik borat minerallerini meydana getirmek üzere çeşitli biçimlerde birleşirler. Borun bu özelliğinden dolayı bugüne kadar tespit edilen 230 değişik minerali bulunmaktadır [31], [32].

Bor ürünleri kimyasal, fiziksel yapısı ve bölgelere göre değişiklik göstermesi ile birlikte 500'den fazla alanda kullanılabilir. Başlıca kullanım alanları şöyle sıralanabilir [33-38]:

- Cam endüstrisi: dünyada bor kullanımının %42'si cam endüstrisinde gerçekleşmektedir. Genleşmeyi düşüren ve ısı şoklarına karşı dayanımı artıran bor oksit; borosilikat camlar, tekstil cam elyafı ve yalıtım cam elyafının önemli bir bileşiğidir.
- Seramik endüstrisi: seramik sanayisinde bor mineral ve ürünleri çoğunlukla seramik sırası ve porselen emaye yapımında kullanılmaktadır.
- Temizleme ve beyazlatma endüstrisi (deterjan): bor bileşiklerinin, bakteri öldürücü, su yumuşatıcı ve ağartıcı özellikleri sayesinde deterjan sanayinde kullanım alanı bulunmaktadır.
- İnşaat ve çimento sanayi: %80'i inşaat sektöründe kullanılan perlit, ısı iletkenlik değerinin çok düşük olması, hafifliği, kullanılabilirliği ve işlenebilirliği kolaylığı, ısıya dayanımı gibi birçok avantajları sayesinde inşaat sektöründe ideal bir yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır.
- Yanmayı önleyici/geciktirici malzemeler: çinko boratlar, borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat gibi çözünen boratlar selülozik malzemelerde işlenerek kullanılır; bu şekilde tutuşma ve alev yayılmasının önüne geçilmesi hedeflenmektedir.

- Nükleer sanayi: paslanmaz borlu çelik (%5B), nötron soğutucu olarak atom reaktörlerinde; reaktör kontrol çubuklarında, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak bor bileşenleri kullanılmaktadır.
- Enerji sektörü: element halindeki bor, yüksek yanabilirliği sebebiyle motor yakıtı veya motor yakıtı katkı maddesi olarak kullanılabilir. Borun hidrojen üretim, depolama ve yakıt pili olarak da kullanımı mevcuttur.
- Metalürji ve makine endüstrisi: boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada; bor ise alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır.
- ilaç ve sağlık: beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yardımcı olması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır.
- Tarım: çok az miktardaki bor bitkilerin gelişmesine yardımcı olması sebebi ile gübrelere katılır.
- Savunma sanayi: jet ve roket motorlarının iç parçalarında, askeri ve zırhlı araçlarda sertlik ve dayanıklılık sağladığı için zırh plakaların yapımında, tanklar, helikopterler, zırhlı yeleklerde kullanılmaktadır.
- Tekstil sektörü: yanmayı geciktirici - önleyici selülozik malzemeler, tekstil boyalarına katılmaktadır.
- Kimya sanayi: bazı kimyasalların indirgenmesinde ve elektrolitik işlemlerde kullanımı mevcuttur.
- Patlayıcı maddeler: havai fişek yapımında kullanılmaktadır.
- Fotoğrafçılık ve görüş sistemleri: sağlamlık artırması sebebi ile kamera, mercek ve dürbün imalatında kullanılmaktadır.

1.1.8 Bor Minerallerinin Sınıflandırılması

Doğada bulunan boratların dışında laboratuarda da sentezlenen metal boratların sınıflandırılması, kristal yapılarına ve kristal yapılarındaki karmaşık bor - oksijen polianyonlarına göre yapılmaktadır. Bu boratlar monoboratlar veya poliboratlar olarak adlandırılabilir (Diborat, $B_2O_4^{2-}$; metaborat, $(BO_2)_n^{n-}$; triborat, $B_3O_n^{6-2n}$). Bazı boratlar faydalı özelliklere sahiptir. Örneğin düşük sıcaklık fazında baryum metaborat ($BaBO_2$) saf kristali çok iyi bir optik materyaldir. $Li_2B_4O_7$ tek kristali piezo elektriği için hareket haberleşmesinde kullanılmıştır ve kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) ferroelektrik özelliklere sahiptir [39], [40]. Alüminyum boratlar ise güçlendirilmiş mekanik özellikleri ve yüksek sıcaklıklara gösterdikleri direnç ile iyi bilinen seramik malzemelerdir [41].

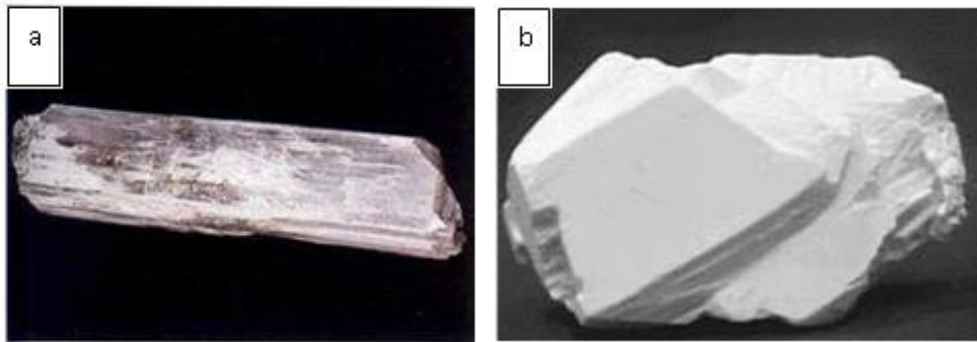
1.1.8.1 Sodyum Boratlar

➤ Kernit (Razorit) ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95 ve B_2O_3 içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Naborat kütlesinin alt kısımlarındadır. Dünyada ise Arjantin ve ABD' de bulunur [42].

➤ Boraks (Tinkal) ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2 - 2.5, özgül kütlesi 1.7, B_2O_3 içeriği %36.5'tir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir - Kırka yataklarından üretilmektedir [42].



Şekil 1. 5 a. Kernit, b. Boraks [43]

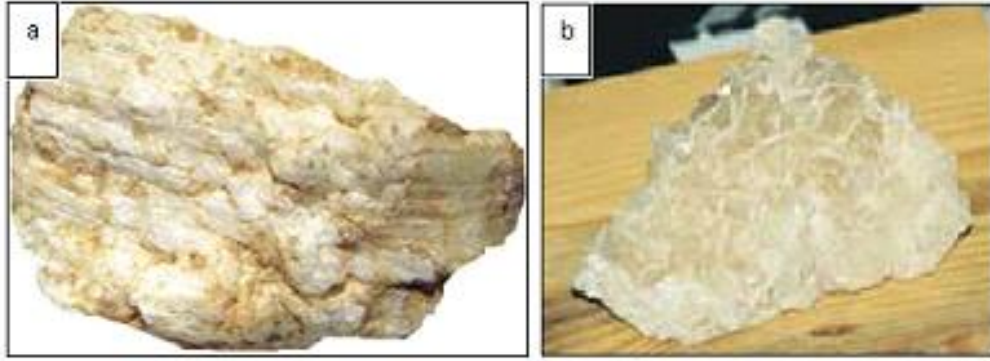
1.1.8.2 Sodyum - Kalsiyum Boratlar

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

Tabiatta karnabahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir. B_2O_3 içeriği %43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır [42].

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

Kirli beyaz, açık sarımsı renklerde olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B_2O_3 içeriği %49.6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak; Doğanlar, İğdeköy bölgesinde de kalın tabakalı olarak oluşmuştur [42].



Şekil 1. 6 a. Üleksit [44], b. Probertit [43]

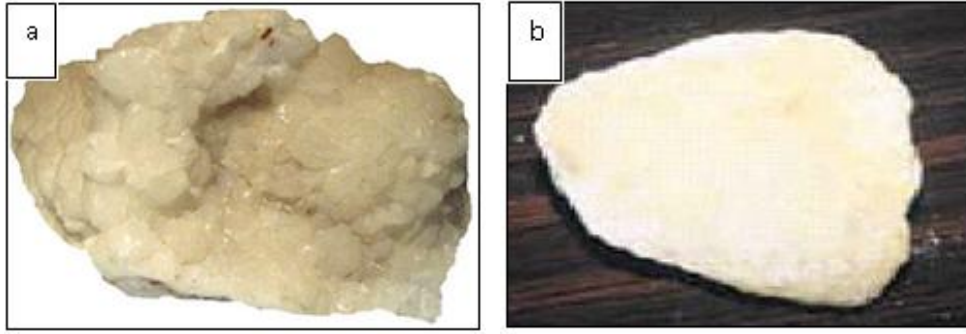
1.1.8.3 Kalsiyum Boratlar

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

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4 - 4.5, özgül ağırlığı 2.42'dir. B_2O_3 içeriği %50.8'dir. Suda yavaş, HCl asitte hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, dünyada ABD'de bulunur [42].

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

Beyaz renkte ve yekpare olarak teşekkül etmiş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49.8'dir [42].



Şekil 1. 7 a. Kolemanit [44], b. Pandermit [43]

1.1.8.4 Kalsiyum - Magnezyum Boratlar

➤ Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50.5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki impüritelere bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklere (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur; fakat kolemanite göre daha serttir. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur [47].



Şekil 1. 8 Hidroborasit [43]

1.1.9 Kristal Sulu Magnezyum Boratlar

➤ Pinnoit ($\text{Mg}(\text{BO}_2)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Bir magnezyum metaborat hidratı olan pinnoit ilk defa Saksonya'da Stassfurt tuz yataklarında bulunmuştur. Kristal sistemi tetragonaldir. Sertliği 3.5, yoğunluğu 2.27 - 2.29 g/cm^3 'tür. Camsı parlaklık gösterir. Yeşilimsi veya kükürt sarısı renktedir. Pinnoit %24.19 MgO, %0.23 Fe, %0.40 Cl, %42.68 B_2O_3 , %32.50 H_2O içerir. Saksonya'da

Stassfurt tuz yataklarında üst "kainit" ($\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tabakaları arasında, doğal borasit ile birlikte bulunur. Ayrıca Almanya'da Anhalt ve Aschersleben'de bulunduğu bilinmektedir. Bol miktarda bulunmadığından önemli bir endüstriyel değeri yoktur [45].

➤ **Kurnakovit ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$)**

Toplu kristaller olarak bulunur. İsmi kendisini bulan Rus mineralog N.S. Kurnakov'dan almıştır. Kristal sistemi monoklinikdir. Sertliği 3, yoğunluğu 1.85 g/cm^3 'tür. Beyaz renktedir ve camsı parlaklık gösterir. Magnezyum borat hidratı olup, kimyasal analizi %15.46 MgO, %37.58 B_2O_3 , %47.09 H_2O içerir. Suda erimez, sıcak asitlerde erir. Kazakistan'da Inderboraks yataklarında bulunur [46], [48].

➤ **Paternoyit ($\text{MgB}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)**

İsmi, bulucusu İtalyan kimyageri, Emanuele Paterno'dan almıştır. Sicilya'da Monte Sambuco tuz yataklarında Blödit ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tabakaları arasında ufak yumrular halinde bulunur. Ticari önemi olmayan bir bor mineralidir. Yoğunluğu 2.11 g/cm^3 'tür. Beyaz renkte ve saydamdır. Magnezyum borat hidratı olup, kimyasal bileşimi %1.08 Na_2O , %10.93 MgO, %66.02 B_2O_3 , %1.06 SO_3 , %2.35 Cl, %19.16 H_2O şeklindedir [45].

➤ **İnderit ($2\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$)**

İsmi bulunduğ u Kazakistan'daki Inder borasit yataklarından almaktadır. Kristal sistemi triklinikdir. Yumru agregatlar halinde bulunur. Sertliği 3, yoğunluğu 1.86 g/cm^3 'tür. Camsı parlaklık gösterir. Kristalleri renksiz ve saydamdır. Agregatları beyazdır. Magnezyum borat hidratı olup kimyasal bileşimi %14.34 MgO, %35.60 B_2O_3 ve %48.20 H_2O 'dur. 600°C 'de ergir. Soğuk ve sıcak suda erimez; seyreltik sıcak asitlerde erir [45].

➤ **Admontit ($\text{Mg}(\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)**

İlk defa Avusturya'da üretilen admontit minerali (OH-) gruplarına sahip olduğu için genellikle alçı yataklarında bulunur. Mohs skalasına göre 2 - 3 sertliği olan Admontit mineralinin kristal sistemi monoklinik; görünüşü ise camsı parlaklıkta ve saydamdır [2], [49].

➤ **Mkalisterit ($\text{Mg}_2(\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)**

Trigonal kristal yapısına sahip olan mkalisterit mineralinin sertliği 2.5'tur. Kimyasal bileşiminde %53 B_2O_3 , %10 MgO, ve %37 H_2O bulunmaktadır [50].

➤ **Hungchaoite**($MgB_4O_5(OH)_4 \cdot 7H_2O$)

İlk defa 1940 yılında sentezlenen Hungchaoite mineral kristal sistemi triklinik, sertliği 2.5 ve yoğunluğu 2.242 g/cm^3 'tür [51].



Şekil 1. 9 a. Pinnoit, b. Kurnakovit, c. İnderit [13]

1.1.10 Susuz Magnezyum Boratlar

➤ **Kotoit** ($Mg_3(BO_3)_2$)

Kore'de Suan yakınlarındaki Hol Kol madeninde bulunan minerale ismi, bulucusu Bundjiro Koto (Japon jeoloğu) anısına verilmiştir. Kristal sistemi ortorombiktir. Sertliği 6.5, yoğunluğu 3.10 g/cm^3 'tür. Camsı parlaklık verir. Bir magnezyum ortoborat olup, %62.78 MgO ve %35.20 B_2O_3 içerir. Hol Kol madeninde granit dolomit yatağında bir kontakt zon minerali olarak bulunur. Nadir bulunan bir mineraldir [52], [53].

1.1.11 Klor İçerikli Magnezyum Boratlar

➤ **Borasit** ($Mg_3B_7O_{13}Cl$)

Kristal sistemi ortorombik olan borasit sert kristal veya yumuşak beyaz kütle halinde Almanya, Rusya, Bolivya ve Çin'deki bor madenleri ve göl yataklarından çıkarılır. Sertliği 7 - 7.5, yoğunluğu ise $2.91 - 3.1 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Diğer bor minerallerine göre %62.2 gibi çok yüksek B_2O_3 yüzdesine sahip olması borasit mineralinin önemini bir hammadde olarak arttırmaktadır [2].

➤ **Shabinit** ($Mg_5(BO_3)(Cl, OH)_2 \cdot 4H_2O$)

Monoklinik kristal sistemli shabinit minerali kar beyazı rengindedir ve yarı saydam görünümlüdür. 1980 yılında Rusya'da bulunduktan sonra mineral yapısı incelendiğinde sertlik değerinin 3; B_2O_3 içeriğinin %8, MgO içeriğinin ise %50.20 olduğu belirlenmiştir [54], [55].

➤ **Karlit ($Mg_7(BO_3)_3(OH,Cl)_5$)**

Beyaz - çok açık yeşil renginde ipeksi parlaklıktaki karlit minerali Avusturya'da keşfedilmiş olup Batı Almanya'da jeoloji alanında çalışmalar yapan Prof. Dr. Franz Karl onuruna adlandırılmıştır. Ortorombik kristal sistemli karlit mineralinin sertliği 5.5'tir. Bileşiminde %22.92 B_2O_3 ve %58.90 MgO bulunmaktadır. Bozunma $700^\circ C$ 'de, erime ise $1345^\circ C$ 'de başlar. Eriyik $1500^\circ C$ 'den oda sıcaklığına soğutulduğunda periklase, kotoit ve triklinik kristal sistemli $Mg_2B_2O_5$ kimyasal formüllü magnezyum borat mineraline kristalize olmaktadır [56].

1.1.12 Magnezyum Boratların Özellikleri ve Kullanım Alanları

Çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş veya doğal olarak elde edilen farklı kompozisyonlarda çok sayıda magnezyum borat bileşiği bulunmaktadır.

Yapay olarak üretilen magnezyum boratlar, $MgO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$, $MgO_3 \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$, $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot nH_2O$, $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot nH_2O$ gibi çeşitli bileşimlerde olabilmekte ve özelliklerine bağlı olarak farklı kullanım alanları bulabilmektedirler [57], [58].

Yüksek ısıya ve korozyona karşı direnci, yüksek mekanik gücü, yalıtım ve yüksek elastik katsayısı sayesinde magnezyum borat mineralleri, başlıca seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Bunun dışında; süper iletken magnezyum diborür üretiminde, aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı olarak yağ katkılamada, metal yüzeyleri için yalıtkan kaplama üretiminde, ısıya duyarlı renk değiştirici mürekkep yapımında, korozyon önleyici katkı olarak boyalarda, kontak lens yıkama sularında, deterjan bileşimlerinde, alev geciktiricilerde ve elektro - indirgen ya da destek malzemesi olarak plastik üretiminde uygulama alanları bulunmaktadır [59-64].

1.1.13 Magnezyum Boratların Üretim Yöntemleri

Doğada bulunan çeşitli magnezyum borat minerallerinin dışında laboratuarda sentezlenen boratlar mevcuttur. Yapay olarak sentezlenen magnezyum boratlar Çin'de bulunan tuzlu göllerden kolayca kazanılabilen $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ çift tuzundan yapılan sentezler ile magnezyum ve bor içeren bileşiklerden yapılan sentezler olmak üzere başlıca iki bölümde incelenebilir [57], [58].

Yapay magnezyum borat mineralleri ise reaktantların fiziksel özellikleri ve sentezin gerçekleştiği ortam özellikleri göz önünde bulundurulduğunda temel olarak iki farklı yöntem ile gerçekleştirilebilir [65]. Magnezyum ve bor kaynağı olarak kullanılacak reaktiflerin genellikle saf suyun kullanıldığı sıvı ortamda düşük sıcaklıklarda reaksiyon vermelerine ve parametrelerin kolaylıkla kontrolüne olanak sağlayan hidrotermal yöntem, özellikle boratların sentezi için uygulanabilir [66]. Termal yöntem ya da katı-hal sentezinde ise magnezyum ve bor kaynakları hava ortamında yüksek sıcaklık fırınında reaksiyona girerler [67].

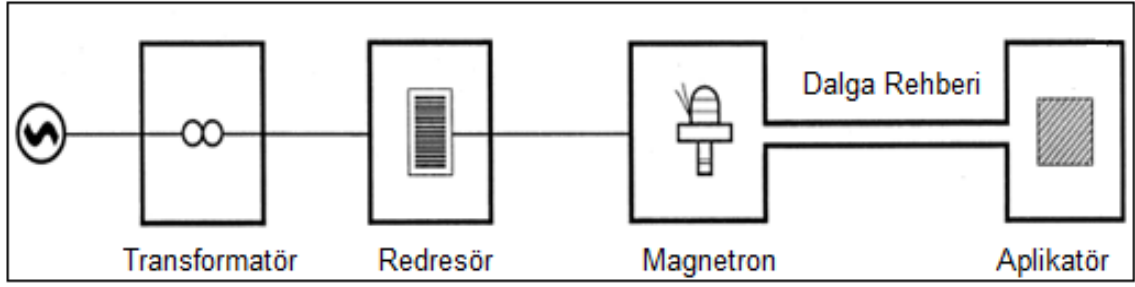
Diğer magnezyum borat üretim proseslerine kıyasla, hidrotermal yöntem, çekirdeklenmenin kontrolü sayesinde yüksek kristallenme derecesi ve yüksek saflıkta homojen nanokristal oluşumuna ve çözelti bileşenlerin daha kolay kontrolüne olanak sağlamaktadır. Sentez sırasındaki düşük reaksiyon sıcaklıkları ise enerji ve dolayısı ile maliyet tasarrufuna yol açtığından dolayı hidrotermal teknoloji magnezyum borat üretiminde son 10 yılda gelişen bir metod olarak yerini almıştır [68-70].

Katı-hal kimyası alanında bileşiklerin sentezi amacıyla ısıtma ve reaksiyon yöntemi olarak mikrodalga enerjiden de faydalanılmaktadır. Mikrodalgaların en önemli karakteristik özelliği, partikülleri bütünüyle ve derinliklerine nüfuz ederek ısıtmasıdır. Isı materyalin içinde oluşturulduğundan ortamın ısınması için enerji ve zaman harcanmaz [71], [72].

Mikrodalga prosesinde enerji materyallere direkt olarak elektromanyetik alan ile molekül/iyon etkileşimi sayesinde iletilirken; geleneksel termal proseslerde enerji materyallere ısının iletim, taşınım veya ışınım yolu ile transfer edilir [73].

Şekil 1.10'da da adımları sırası ile gösterilen mikrodalga ısıtma sistemi dört temel kısım ile yapılmaktadır. Bunlar güç uygulayıcı, mikrodalgaların üretildiği magnetron, hedef malzemenin ısıtılması için aplikatör (örn. fırın) ve jenaratörden gelen mikrodalgaları aplikatöre ileten dalga rehberidir [74].

Mikrodalga prosesinin diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında birçok avantajı bulunmaktadır. Daha kısa reaksiyon süresi sebebi ile enerji maliyetinin azalması, geliştirilmiş ürün kalitesi, daha kısa sürede yüksek enerji tüketim kapasitesi, proses adımlarının kontrolüne uygun olması gibi parametreler mikrodalga enerji ile magnezyum borat üretimini avantajlı kılmaktadır [75-77].



Şekil 1. 10 Mikrodalga ısıtma sistemi [74]

Hidrotermal yöntemin ve mikrodalga, katı hal yönteminin uygulandığı magnezyum borat minerallerinin sentez çalışmaları literatürde özellikle son yıllarda artış göstermiştir:

Wang vd. nano boyutta magnezyum borat sentezlemek amacıyla magnezyum kaynağı olarak magnezyum nitrat heksahidrat ($MgNO_3 \cdot 6H_2O$), bor kaynağı olarak boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) kullanarak hidrotermal yöntem ile üretim gerçekleştirmiştir. Üretilen magnezyum borat kristallerini $100^\circ C$ 'de vakum altında 4 saat boyunca kurutmuş ve kurutulan ürünü $700^\circ C$ 'lik yüksek sıcaklık fırınında 2 saat bekleterek ürünün nano boyutta olması sağlamıştır [78].

Kumari vd. magnezyum kaynağı olarak magnezyum nitrat heksahidrat ($MgNO_3 \cdot 6H_2O$), bor kaynağı olarak sodyum bor hidrat ($NaBH_4$) kullanarak hidrotermal yöntem ile magnezyum bor hidrat üretimi gerçekleştirmişlerdir. $MgNO_3 \cdot 6H_2O$ ve $NaBH_4$ reaktiflerinin sulu ortamda karıştırılmasının ardından karışım teflon otoklavda $200^\circ C$ 'de 24 saat boyunca tutularak magnezyum bor hidrat üretilmiştir. Sentezin gerçekleştirilmesinden sonra XRD, SEM analizleri yapılarak magnezyum borat nano yapılarının morfolojisi incelenmiştir [79].

Zhihong ve Mancheng, $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ ve borik asidi kullanarak, $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ sentezini gerçekleştirmiştir [80].

Zhihong ve Mancheng yaptıkları diğer çalışmada çalışmada yeni bir magnezyum borat türü olan β - $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 17H_2O$ 'u $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ tuzundan $0^\circ C$ 'de borik asit çözeltisinde faz transferi metoduyla üremişlerdir. XRD, TG, FT-IR ve Raman analizleri ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve ürünün termodinamik özellikleri araştırılmıştır [81].

Zhu vd. $MgBO_2(OH)$ nano çubukları üretmek amacıyla $NaOH$, $MgCl_2$ ve H_3BO_3 reaktiflerini kullanmışlardır. Oda koşullarında bu 3 reaktifin karıştırılmasının ardından karışım 18 saat boyunca $240^\circ C$ 'de tutulmuştur. Gerekli süzme, kurutma vb. işlemlerinin ardından $0.5 - 9 \mu m$ uzunluğunda ve $20 - 70 nm$ çapında $MgBO_2(OH)$ nano çubuklarının üretimi gerçekleştirilmiştir [82].

Zhu vd. yaptıkları çalışmada hidrotermal metot kullanarak 150 litrelik paslanmaz çelik otoklavda magnezyum klorür heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), borik asit (H_3BO_3), sodyum hidroksit ($NaOH$) hammaddelerinden $200^\circ C$ 'de 2 saat süren reaksiyonla boyutları $0.3 - 0.5 \mu m$ arasında değişen $MgBO_2(OH)$ nano kristallerini üretmişlerdir. Hidrotermal olarak sentezlenen $MgBO_2(OH)$ kristallerinden termal metotla $700^\circ C$ 'de 6 saat sonunda yüksek kristallikte $Mg_2B_2O_5$ elde etmişlerdir [83].

Dou vd., magnezyum oksit (MgO), H_3BO_3 ve H_2O 'dan oluşan reaktifleri yüksek basınçlı bir reaktörde hidrotermal metotla reaksiyona tabi tutarak farklı B_2O_3/MgO oranları içeren magnezyum boratlar üretmiştir. Bu amaçla reaktif karışım $20^\circ C$ 'den $150^\circ C$ 'ye ısıtılmış ve $150^\circ C$ 'de 6 - 11 saat tutulmuştur. Ardından behere alınan karışımda 1 - 2 saat oda sıcaklığında tutulduktan sonra magnezyum heksaborat kristallerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada farklı B_2O_3/MgO molar oranı, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı gibi faktörlerin üretime etkilerini incelenmesi amaçlanmıştır [84].

Körük ve Girgin sodyum borat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ve magnezyum sülfatın ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) hidrotermal koşullardaki reaksiyonları sonucu magnezyum borat bileşiklerini elde etmiştir. B/Mg molar oran, pH, reaksiyon süresi ve çöktürme sıcaklığı gibi parametrelerin üretim üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu B/Mg molar oranının $3.60 - 4.80$ ve çöktürme sıcaklığının $5^\circ C$ olduğu koşulların optimum olduğu ortaya konmuştur [85].

Zhu vd. tarafından gerçekleştirilen magnezyum borat hidroksit $MgBO_2(OH)$ nano çubukları üretim çalışmasında $4:3:2$ mol oranında $NaOH:MgCl_2 \cdot 6H_2O:H_3BO_3$ hammaddeleri kullanılmıştır. Oda koşullarında bırakılan karışım daha sonra otoklavda 18 saat boyunca $240^\circ C$ 'de tutulmuştur. Süzme, yıkama ve $60^\circ C$ 'de 6 saat vakumlama işlemlerinin ardından $0.5 - 3 \mu m$ uzunluğunda ve $20 - 50 nm$ çapında $MgBO_2(OH)$ nano çubuklarının üretimi gerçekleştirilmiştir [86].

Şenberber vd. MgO ve B₂O₃ kullanarak, 80°C ve 30 - 240 dakika arasında hidrotermal ortamda manyetik karıştırma kullanarak sentez çalışmalarını gerçekleştirmiş ve reaksiyon süresinin üretime olan etkisini incelemiştir [87].

Kıpçak vd. hidrotermal metodla magnezyum borat ürettikleri çalışmada magnezyum kaynağı olarak altın üretim tesisinin atığı olan magnezyumu, bor kaynağı olarak ise bor oksiti kullanmıştır. XRD, FT-IR analizleri yapılarak dört farklı reaksiyon süresinde (30, 60, 120, 240 dk.) çalışarak üretilen magnezyum borat bileşiklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir [88].

Kıpçak 1:6 (Mg:B) mol oranında gerçekleştirdiği çalışmalarında magnezyum kaynağı olarak magnezyum oksidi, bor kaynağı olarak borik asit ve bor oksidi reaktif olarak kullanmıştır. Reaksiyon sıcaklıkları sırası ile 80°C, 90°C ve 100°C, reaksiyon süreleri ise 30, 60, 120 ve 240 dakika seçilmiştir. Hidrotermal yöntem, manyetik karıştırma ile sentezlenen magnezyum borat bileşikleri sırası ile "01-076-540" XRD pdf kodlu admontit [MgO(B₂O₃)₃.7(H₂O)], "01-070-1902" XRD pdf kodlu mkalisterit [Mg₂(B₆O₇(OH)₆)₂.9(H₂O)] ve "01-073-0638" XRD pdf kodlu magnezyum bor hidrat [MgB₆O₇(OH)₆.3(H₂O)] olarak bulunmuştur [89].

Güler vd. yaptıkları çalışmada 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 oranlarında Mg(NO₃)₂.6H₂O:B₂O₃ ve Mg(NO₃)₂.6H₂O:H₃BO₃ kullanarak 2.45GHz frekanslı 750W gücündeki mikrodalga enerji yardımı 10 dakika reaksiyon süresi ile magnezyum borat üretimi gerçekleştirmeyi amaçlamıştır. Elde edilen ürünlerin XRD analiz sonucunda amorf yapıda oldukları belirlenmiştir [90].

Ay yaptığı çalışmada mikrodalga yöntemle Mg(NO₃)₂.6H₂O: B₂O₃ reaktiflerini molce 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, olarak alıp öğütmüş; ardından karışımı 10 dakika, 700W mikrodalga enerjisi ile reaksiyona tabi tutmuştur. Sentez sonrası elde edilen numunelerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir [91].

Kurtuluş ve Güler mikrodalga enerji yöntemi ile metal boratlı bileşiklerin sentezlenmesi için çalışmalatını yürütmüşler ve 750W güçteki mikrodalga fırın kullanılmışlardır [92].

Möröydor vd. çalışmasında mikrodalga sentezi yöntemi ile 270W güçte 6, 8, 10 ve 12 dakikalık reaksiyon sürelerinde magnezyum oksit (MgO) ve borik asit (H₃BO₃) reaktiflerini kullanarak kristal magnezyum borat mineralleri sentezlemiştir [93].

1.1.14 Tez Çalışması Kapsamında Literatüre Yapılan Katkılar

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen hidrotermal ve mikrodalga yöntem deneyleri kullanılarak hazırlanan çalışmalar uluslararası arenalarda sunulmuştur [94], [95].

Kıpçak vd. yaptıkları çalışmada magnezyum klorür heksahidrat, sodyum hidroksit ve borik asit kullanarak, 80°C ve 30 - 240 dakika arasında hidrotermal ortamda sentez çalışmalarını gerçekleştirmiş ve reaksiyon sonrası ürünleri 40°C'de kurutmuşlardır. XRD sonuçları, farklı iki kristal suya sahip magnezyum borat minerallerinin sentezlendiğini göstermiştir [94].

Kıpçak vd. çalışmalarında mikrodalga sentezi yöntemi ile 270W güçte magnezyum klorür heksahidrat ve borik asit reaktiflerini kullanarak kristal magnezyum borat mineralleri elde etmiş; mikrodalga yöntemi ile de kristal halde magnezyum borat mineral sentezinin gerçekleştirilebileceğini ispatlamışlardır [95].

1.2 Tezin Amacı

Enerji maliyetini göz önünde bulundurarak yüksek sıcaklık fırın metodu yerine literatürde de son yıllarda sıkça kullanılan hidrotermal metot ile magnezyum borat mineral eldesi amaçlanmıştır.

Bugüne kadar hidrotermal yöntem ile sentezlenen magnezyum borat mineralleri ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde çalışmalarda ortak noktanın yüksek sıcaklık (>100°C) ve uzun reaksiyon süreleri olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple tez çalışmasındaki ilk hedef düşük sıcaklık ve daha kısa zamanda kristal magnezyum borat minerallerinin elde edilip; süre ve dolayısı ile enerji tasarrufu sağlamaktır. Literatürdeki çalışmalarda genellikle hammadde olarak Çin'de bulunan tuzlu göllerden kazanılan $2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ çift tuzu ile reaksiyonlar yürütülmüştür. Bu hammaddenin genellikle Çin'de yapılan araştırmalarda kullanıldığı göz önüne alındığında daha kolay tedarik edilebilen ve optimum sonucu veren magnezyum kaynağının bulunması amaçlanmış ve literatürdeki diğer uygulamalar incelenmiştir. Hidrotermal yöntemde magnezyum kaynağı yanında gerekli olan bor kaynağı için son ürün üzerindeki etkiyi gözlemek amacıyla farklı bor reaktifleri kullanılmıştır. İkinci hedef ise belirlenen

parametreler ile yüksek dönüşümlü ve saf ürün elde edip magnezyum boratların sentezine bilimsel katkı sağlamaktır.

Hidrotermal yöntem gibi birçok avantajı bulunan mikrodalga prosesinin kullanılarak magnezyum borat mineral üretiminin gerçekleştirildiği çalışmalara literatürde çok nadir rastlanılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalarda gözlemlenen amorf yapıdaki oluşumdan yola çıkılarak sertliği diğer magnezyum borat minerallerine göre kısmen daha fazla olan klorlu magnezyum borat minerallerinin sentezlenmesi ve literatürde belirlenen bu boşluğu tamamlamak üçüncü hedef olarak amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Özellikle endüstride magnezyum boratlı bileşiklerin diğer bor minerallerine göre gerek hafif ve yüksek mukavemet özellikler göstermesi; gerekse yüksek ısı direnci ve izolasyon malzemesi olarak kullanılmasından dolayı bu bileşiklerin ekonomik yönden sentezi büyük önem kazanmaktadır.

Türkiye'deki bor rezervleri incelendiğinde genel dağılımda magnezyum borat minerallerinin ve minerallerin üretim çalışmalarının azınlıkta kaldığı görülmektedir. Ülkemizde bor rezervlerinin zenginliği de göz önünde bulundurulduğunda bor içerikli yeni teknolojik tip materyallerin sentezlenmesi endüstriyel anlamda mineral çeşitliliği bakımından büyük katkılar sağlayacaktır. İçerdikleri bor oranının da yüksek olmasından dolayı ticari açıdan önem taşıyan magnezyum borat minerallerinin en uygun yöntem ile ekonomik şekilde sentezlenmesi tezin temel amaçlarından birini oluşturmaktadır.

Gerçekleştirilen yüksek lisans çalışmasında iki farklı yöntem ve ürün morfolojisi üzerindeki etkilerin incelenmesine olanak sağlayan değişik reaksiyon parametreleri ile reaksiyonların gerçekleştirilmesinin ardından istenen kalitedeki magnezyum borat minerallerinin sentezlenmesi ve elde edilen ürünlerin XRD, FT-IR, RAMAN ve SEM analiz yöntemleri ile karakterizasyon çalışmalarının verilmesi hedeflenmektedir.

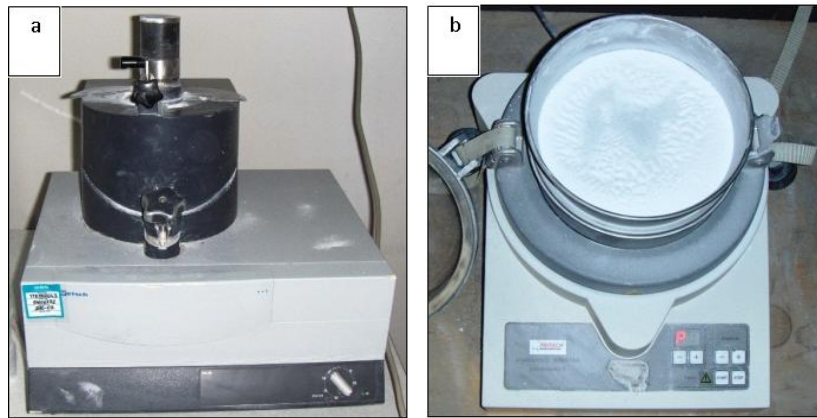
Sentez sonrası iki farklı yöntemin verim hesabı yapılacak ve üretilen minerallerin ticari önemlerinin belirlenebilmesi sağlayan B₂O₃ analizleri gerçekleştirilip; elde edilen veriler karşılaştırılacaktır.

DENEYSEL YÖNTEM

2.1 Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması

Yürütülen deneysel çalışmalarda sodyum hidroksit (NaOH), bor kaynağı olarak bor oksit (B_2O_3), borik asit (H_3BO_3) ve magnezyum kaynağı olarak magnezyum klorür heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), kalsine edilmiş magnezyum klorür ($MgCl_2$), magnezyum oksit (MgO) kullanılmıştır.

Bor kaynakları EtiBank Bandırma Bor ve Asit Fabrikasından temin edilmiş ve sırasıyla kırma, öğütme ve eleme aşamalarından geçirilerek tane boyutu $75\mu m$ altı olacak şekilde deneysel çalışmalara hazırlanmıştır. Hammadde olarak kullanılacak bor kaynaklarının hazırlanması sırasında kullanılan cihazlar Şekil 2.1’de sunulmuştur [96].

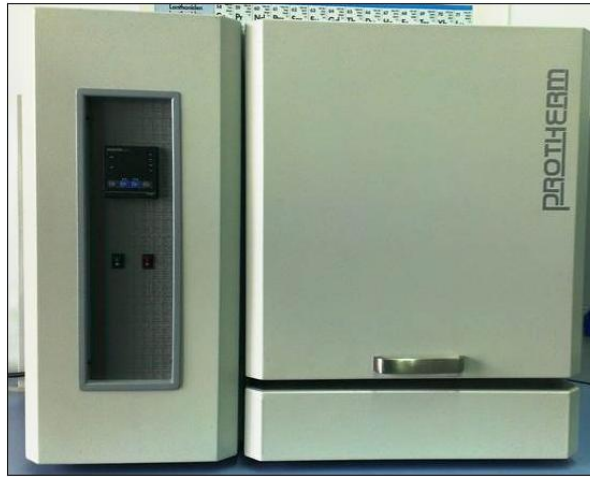


Şekil 2. 1 a. Retsch agat havan, b. Fritsch elek sarsma makinesi

Magnezyum kaynağı olarak kullanılan magnezyum oksit (MgO) %99.3 saflıkta; magnezyum klorür heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ve hidrotermal sentez yönteminde

kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) Sigma - Aldrich ve Merck Kimyasalları'ndan % 99.9 saflıkta temin edilmiş ve herhangi bir önışleme tabi tutulmadan deneylerde kullanılmıştır.

Bir diğer magnezyum kaynağı olarak kullanılacak olan kalsine edilmiş magnezyum klorür, magnezyum klorür heksahidrattan ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) laboratuvarlarımızda Protherm marka PLF 120/7 model fırında $250^\circ C$ 'de 4 saat süre ile kalsine edilmiştir (Şekil 2.2) [97].



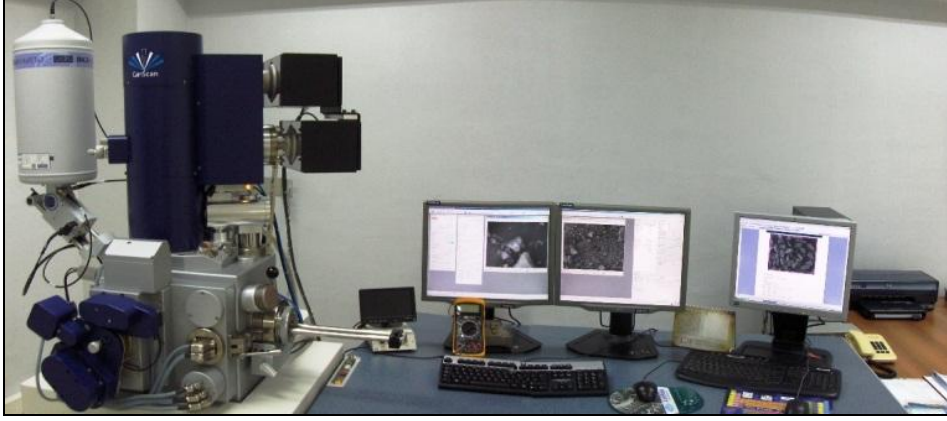
Şekil 2. 2 Protherm marka, PLF 120/7 model fırın

Sentezlerde kullanılacak hammaddelerin kimlik tespitleri Philips Pananalytical X-ışını Kırınım (XRD) cihazında 45kV ve 40mA parametrelerinde Cu-K α tüpünde elde edilen X-ışınlarıyla yapılmıştır (Şekil 2.3) [98].



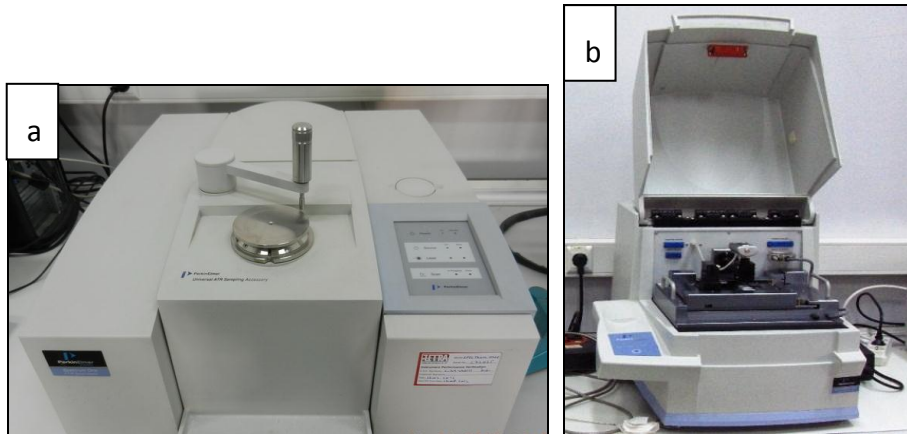
Şekil 2. 3 X-ışını kırınım cihazı (XRD)

CamScan Apollo 300 marka Field-Emission Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak 20kV'de gerçekleştirilen analizler ile hammaddelerin yüzey yapıları incelenmiştir (Şekil 2.4). Geri Saçılmalı Elektron (Back Scattering Electron - BEI) cihazı detektör olarak seçilmiş ve analizler 5000, 10000, 20000 kat büyütme oranları ile yürütülmüştür.



Şekil 2. 4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Perkin Elmer marka Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi cihazına bağlı zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) aparatı (Şekil 2.5a) ile tarama sayısı 4 ve çözünürlüğü 4 cm^{-1} olarak $1800 - 650 \text{ cm}^{-1}$ ölçüm aralığında, kızıl ötesi bölge altında hammaddelerin kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir [99]. Raman spektroskopi tekniği ile de Perkin Elmer Brand Raman Spektroskopi (Şekil 2.5b) cihazında 4s deney süresi ve 4 deney sayısı ile $1800 - 250 \text{ cm}^{-1}$ ölçüm aralığında analizler gerçekleştirilmiş ve görünür bölge altında hammaddelerin kendilerine ait özel bandları tespit edilmiştir [100].



Şekil 2. 5 a. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopi cihazı (FT-IR), b. Raman cihazı

2.2 Magnezyum Borat Sentezi

2.2.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

Gerçekleştirilecek deneyler öncesi en iyi verim ve XRD skorunun alınabileceği mol oranlarının belirlenebilmesi için farklı parametreler (sıcaklık, hammadde, mol oranı) ile ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Ön denemelerde hammadde olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, MgO , $NaOH$, B_2O_3 ve H_3BO_3 kullanılmış olup, bu hammaddeler farklı mol oranlarında ve farklı sıcaklık - reaksiyon süre kombinasyonlarında sentez reaksiyonlarına tabi tutulmuştur.

Yapılan her deneme sonrası sonuçlar gözden geçirilmiş ve en optimum sonuçlar veren hammaddeler ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $NaOH$ ve H_3BO_3) farklı mol oranlarında tekrar denenmiş ve deney setlerinin, XRD skorunda en iyi sonuç alınan 1:1:8 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O:NaOH:H_3BO_3$) mol oranı ile yürütülmesine karar verilmiştir. Reaksiyon süreleri 30, 60, 120, 240 dakika olarak dört farklı değerde seçilmiş ve 3 farklı sıcaklık (80, 90, 100°C) ile çalışılarak bu değişen koşulların ürün morfolojisine ve reaksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Deneylerde sıvı ortam olarak saf su kullanılmış ve saf su Şekil 2.6'da gösterilen "Human Power I+" marka su arıtma sistemi tarafından sağlanmıştır.

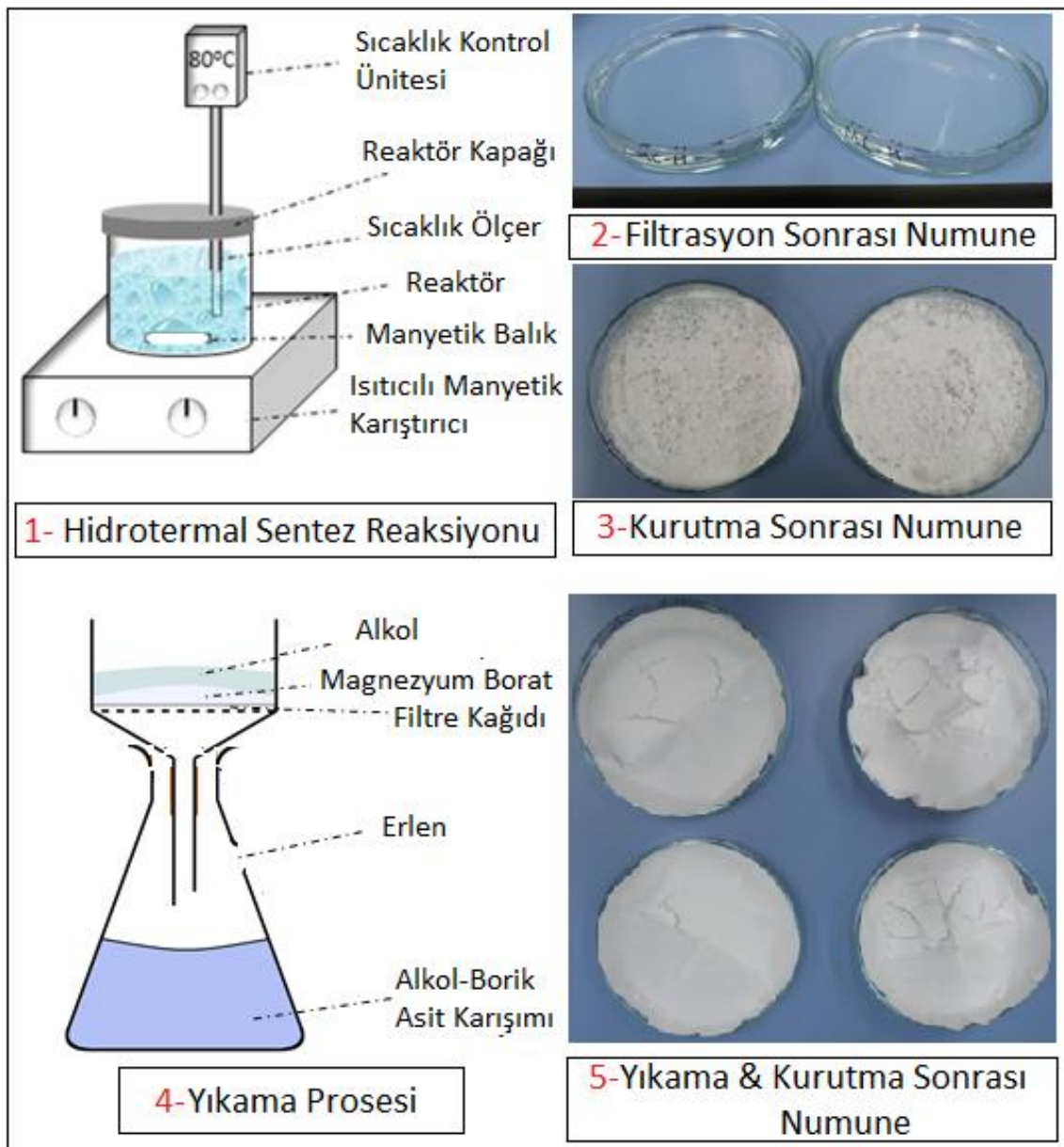


Şekil 2. 6 Saf su arıtma cihazı

Reaksiyona başlamadan önce bor kaynağı olarak kullanılacak bileşik (H_3BO_3 veya B_2O_3) 100ml'lik saf su içerisinde çözdürülmüş ve reaksiyon sıcaklığına kadar manyetik karıştırıcıli reaktörde tutulmuştur. İstenen reaksiyon sıcaklığı sıcaklık ölçer kontrol

ünitesi ile elde edildikten sonra magnezyum klorür hekzahidrat ve sodyum hidroksit reaktöre eklenmiş ve reaksiyon süresi başlatılmıştır. Deney süresince termokupl kullanılarak deney sıcaklığı otomatik kontrol ünitesi ile sabit tutulmuş ve izotermal ortamda reaksiyonun tamamlanması amaçlanmıştır.

Reaksiyon süresi tamamlandığında ürünlere magnezyum bileşen fazlasının uzaklaştırılması için süzme işlemi uygulanıp; filtre kâğıdından geçen sıvı kısım beher içerisinde 40°C'lik etüvde bekletilmiştir. Bu işlemin uygulanmasının nedeni bünyedeki suyun buharlaşıp magnezyum borat minerallerinin kristallenmesini sağlamaktır.



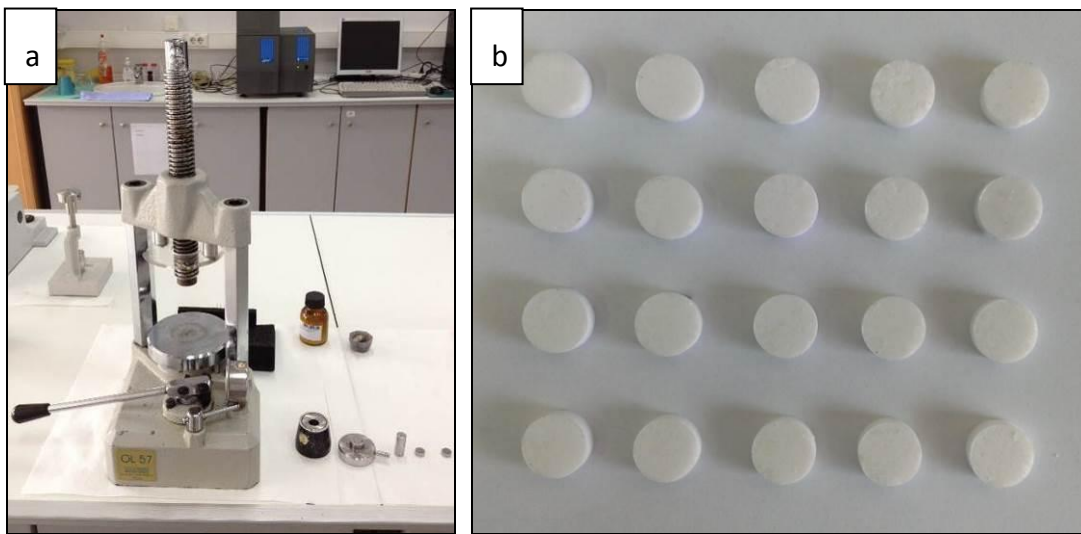
Şekil 2. 7 Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntem adımları

Kristallenen magnezyum borat %96'lık etil alkolde, reaksiyon magnezyum boratla beraber yeni ürün olarak oluşan sodyum klorürün (NaCl) uzaklaştırılması için yıkanmış ve ek olarak reaksiyona girmeyen borik asitten ayrılmıştır. Filtre kâğıdı üzerinde kalan magnezyum borat minerallerinin yıkama yapılan etil alkolden ayrılması için numune tekrar 40°C'de etüvde kuruyana kadar bekletilmiştir. Kuruma sonrası seramik havanda öğütülen numuneler analiz için hazır hale getirilmiştir [101]. Reaksiyon şeması ve uygulanan adımlar Şekil 2.7'de gösterilmektedir.

2.2.2 Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi

Magnezyum borat mineral sentezlenmesi için kullanılan diğer metod katı-hal mikrodalga fırın yöntemidir. Hidrotermal metotta olduğu gibi uygun parametrelerin belirlenmesi için $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, MgO , H_3BO_3 ve B_2O_3 hammaddelerinin farklı kombinasyonlarda, mol oranlarında, reaksiyon süresi ve reaksiyon gücünde kullanıldığı ön denemeler gerçekleştirilmiştir.

Mol oranlarının önceden belirlendiği tartımları alınan hammaddeler beherde homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra reaksiyon verimini artırmak için Manfredi marka OL57 model pres cihazında 100 bar basınç altında 2 dakika boyunca tutulmuş ve pellet haline getirilmiştir [100]. Şekil 2.8a'da pres cihazı, Şekil 2.8b'de pelletlenmiş reaksiyona hazır numuneler gösterilmektedir.



Şekil 2. 8 a. Manfredi OL57 hidrolik pres b. Pellet haline getirilmiş numuneler

2.2.2.1 Ön Denemeler

İlk ön denemede 1:2 oranında ($MgCl_2 \cdot 6H_2O:H_3BO_3$) hammaddeler pellet haline getirilip iç yüzeyleri alümina toz ile kaplanmış seramik krozelere yerleştirilmiş ve mikrodalga fırında 270W güç ile 2, 4 ve 6 dakikalık reaksiyona tabii tutulmuştur. Şekil 2.9'da fırın haznesine kroze içerisinde yerleştirilmiş numuneler görülmektedir.



Şekil 2. 9 Mikrodalga fırını içerisindeki numuneler

XRD analiz verilerine göre sentezlenen ürün, krozenin kaplanması için kullanılan alümina içerdiğinden dolayı denemelere kroze yerine saat camı ile devam edilmiştir.

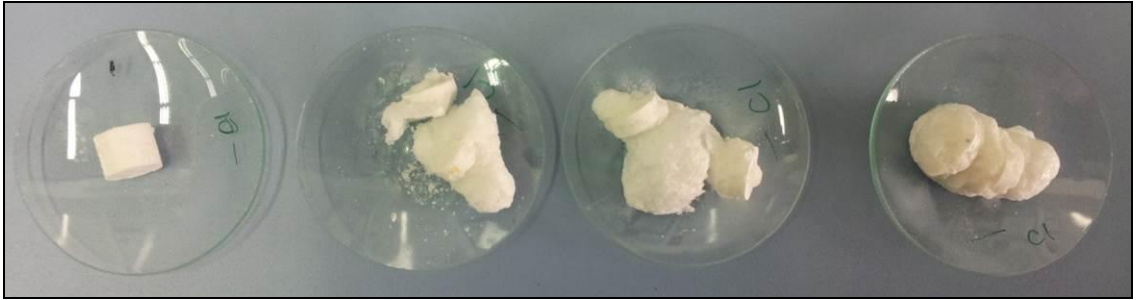
Devam edilen ön deneme çalışmalarında reaktan olarak H_3BO_3 , ürün morfolojisi ve reaksiyon verimi üzerindeki etkisi görmek için kalsine edilmiş $MgCl_2$ kullanılmıştır. Hammaddeler 1:2 oranında 270W güçte, 2, 4 ve 6 dakika süre ile saat camı üzerinde reaksiyona tabii tutulmuştur. Reaksiyon sonrası elde edilen ürün havanda öğütülüp analize hazır hale getirilmiştir.

Bu deney seti sonrası elde edilen ürünün kristal yapısının tam olmaması sebebi ile deneme çalışmalarına devam edilmiştir. Reaktanlar bir önceki deneme ile aynı olacak şekilde farklı mol oranında (1:4; Mg:B) seçilmiş, homojen olarak karıştırılan hammaddelere peletleme işlemi yerine saat camı üzerinde yaklaşık 1ml saf su katılarak bulamaç yöntemi ile karıştırma işlemi uygulanmıştır. Bulamaç işlemi sonrası karışım 270W güç ile 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 ve 20 dakika boyunca mikrodalga fırında reaksiyona tabii tutulmuştur. Sentez sonrası elde edilen ürün etanol ile yıkanmış ve kuruması için 40°C'de etüvde bekletilmiştir. Kuruma sonrası öğütülen ürün karakterizasyon analizlerine hazır hale getirilmiştir.

Gerçekleştirilen XRD sonuçlarına göre ön denemelere devam edilmiş ve aşağıda belirtilen farklı reaksiyon parametreleri ile deneyler yürütülmüştür:

- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{MgO}:\text{H}_3\text{BO}_3$; [1:4:1]; 270W; 2, 4, 6, 8, 10, 12 dk;
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{MgO}:\text{H}_3\text{BO}_3$; [1:4:1]; 360W; 1, 2, 3, 4, 5, 6 dk;
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{MgO}:\text{H}_3\text{BO}_3$; [2,5: 2,5:1], [1,5:3,5:1]; 270W - 6dk; 360W - 3dk;
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{MgO}:\text{B}_2\text{O}_3$; [2,5:2,5:0,5], [1,5:3,5:0,5]; 270W - 6dk; 360W - 3dk;
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{MgO}:\text{B}_2\text{O}_3$; [2,5:2,5:0,5], [2,5:2,5:1], [2,5:2,5:2], [2,5:2,5:4], [2,5:2,5:8], [2,5:2,5:12], [2,5:2,5:16], [2,5:2,5:20]; 270W - 6dk; 360W - 3dk;
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{MgO}:\text{B}_2\text{O}_3$; [1:2:16], [2:1,5:16], [3:1:16], [4:0,5:16]; 270W - 6dk;
- $\text{MgO}:\text{H}_3\text{BO}_3$; [1:8]; 360W - 1, 2, 3, 4 dk;

Şekil 2.10'da sentez reaksiyonu sonrası elde edilen ürünler gösterilmektedir.



Şekil 2. 10 Reaksiyon sonrası elde edilen ürünler

2.2.2.2 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO ve H_3BO_3 Kullanılarak Gerçekleşen Sentezler

Yapılan ön denemeler sonrası tüm XRD sonuçları değerlendirilmiş ve en iyi kristal skorlarından yola çıkılarak deney parametreleri 360W reaksiyon gücü ve 1:1:8 oranındaki $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{MgO}:\text{H}_3\text{BO}_3$ reaktanları olarak seçilmiştir. Birinci set sentez reaksiyonları 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 ve 240 saniye süresinde gerçekleştirilmiştir.

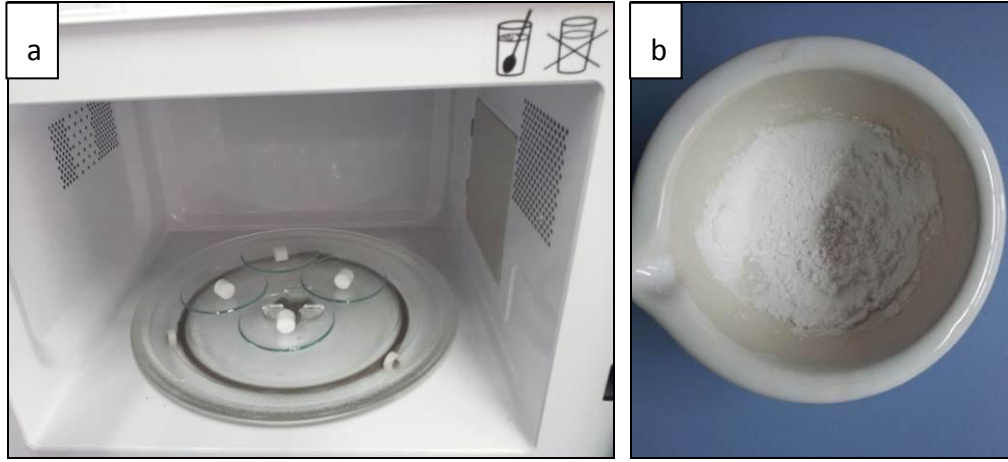
Reaksiyon gücünün ürün morfolojisi üzerindeki etkisini gözlemlemek için 270W güç ile aynı hammadde ve mol oranları ile ikinci set deneyleri yürütülmüştür. Reaksiyon süresi ise 60, 120, 180, 240 ve 300 saniye olarak belirlenmiştir.

Birinci ve ikinci set deneyleri sonrası elde edilen en iyi kristal skoru olan 1:1:8 değerinden yola çıkılarak, üçüncü sette mol oranı magnezyum klorür heksahidrat ve

magnezyum oksit için sabit tutulup; borik asit için uygun mol oranı taraması gerçekleştirilmiştir. Belirlenen mol oranları ise ($MgCl_2 \cdot 6H_2O : MgO : H_3BO_3$) 1:1:2; 1:1:4; 1:1:6; 1:1:10; 1:1:12; 1:1:14'tür.

Üçüncü set sonrası belirlenen en iyi kristal skoruna karşılık gelen mol oranı için (1:1:8) dördüncü deney setinde borik asit mol oranı sabit tutulup; reaksiyona giren diğer reaktanların miktarı değiştirilmiştir. Reaksiyonlar 360W güçte ve 15 saniye süre ile 1:2:8; 1:3:8; 2:1:8; 2:3:8; 3:2:8 mol oranları için gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen tüm deney setleri sonrası belirlenen en iyi kristal skorlu 1:1:8 mol oranındaki ürün için B_2O_3 analizlerinin gerçekleştirilebilmesi amacı ile 4 paralel olacak şekilde reaksiyonlar tekrarlanmıştır. Ürün eldesi sonrası numuneler %96'lık etil alkol ile yıkayıp reaksiyona girmeyen borik asitlerden ayrılmış; 40°C'lik etüvde kurutulmuş ve havanda öğütülüp karakterizasyon ve B_2O_3 analizine hazırlanmıştır. Şekil 2.11a'da mikrodalga fırınına yerleştirilmiş numuneler; Şekil 2.11b'de ise kuruma sonrası havanda öğütülmüş numune verilmiştir.



Şekil 2. 11 a. Mikrodalga fırını içerisindeki numuneler b. Havanda öğütülmüş numune

2.3 Sentezlenen Magnezyum Boratların Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen magnezyum borat numunelerinin karakterizasyonları XRD, FT-IR, Raman teknikleri kullanılarak yapılmıştır. XRD analizleri 45kV ve 40mA parametrelerinde $Cu-K\alpha$ tüpünde elde edilen X-ışınlarıyla 2θ aralığı $10^\circ - 60^\circ$ seçilerek gerçekleştirilmiştir. FT-IR ve Raman analizleri "Hammaddelerin Temini ve Tanımlanması" kısmında belirtilen parametreler ile gerçekleştirilmiştir.

Bünyelerinde bulundukları B_2O_3 miktarı ile ticari değerleri ölçülen magnezyum borat minerallerinin B_2O_3 içeriğini saptamak için analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası sentezlenen magnezyum borat minerallerinden 1 gr alınmış ve 5 ml %37'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde çözdürülen karışım daha sonra saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Aynı adımlar takip edilerek referans olarak kullanılacak borik asit çözeltisi hazırlanmıştır. NaOH çözeltisi ile doldurulan büret yardımıyla referans çözelti ve hazırlanan magnezyum borat çözeltileri titre edilerek B_2O_3 analizleri gerçekleştirilmiş ve minerallerin içerdiği B_2O_3 miktarları belirlenmiştir [89].



Şekil 2. 12 Titrasyon işlemi gerçekleştirilmiş numuneler

Son olarak, ürünlerin yüzey özelliklerini incelemek amacı ile Taramalı Elektron Mikroskop analizleri CamScan Apollo 300 field-emission (SEM) analiz cihazı ile yürütülmüştür. 20kV'de gerçekleştirilen analizlerde Geri Saçılmalı Elektron (Back Scattering Electron - BEI) cihazı detektör olarak seçilmiş ve 5000, 10000, 20000 oranlarında büyütme yapılarak 10000 büyütmede tane boyutu analizi gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 3

DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları

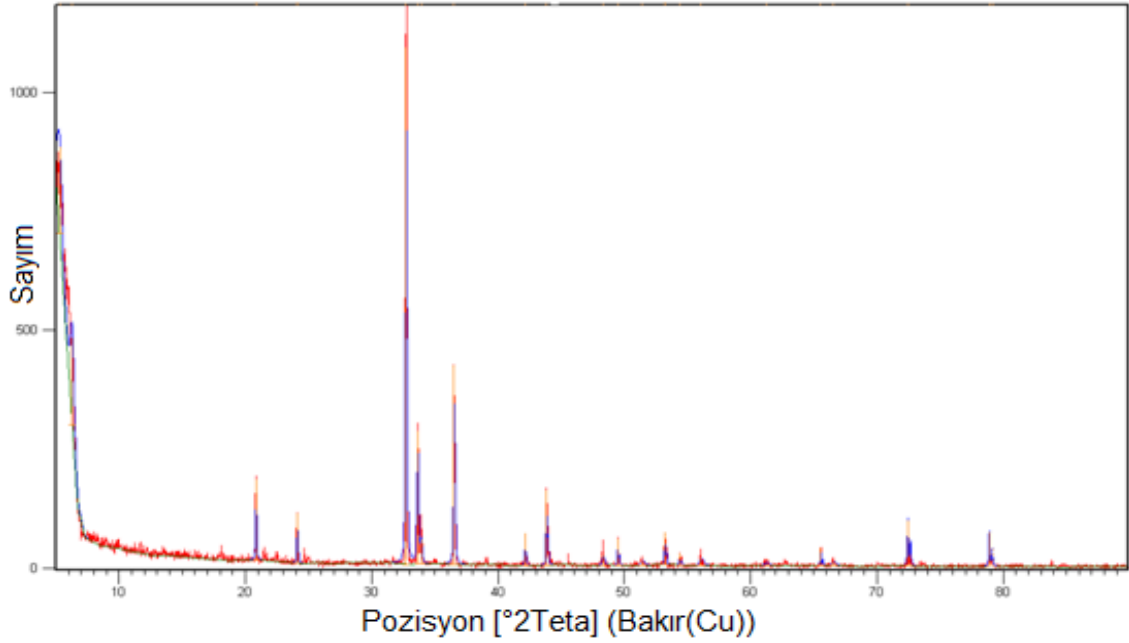
Sentezlerde kullanılan hammaddelerin XRD sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Hammaddelerin XRD sonuçları

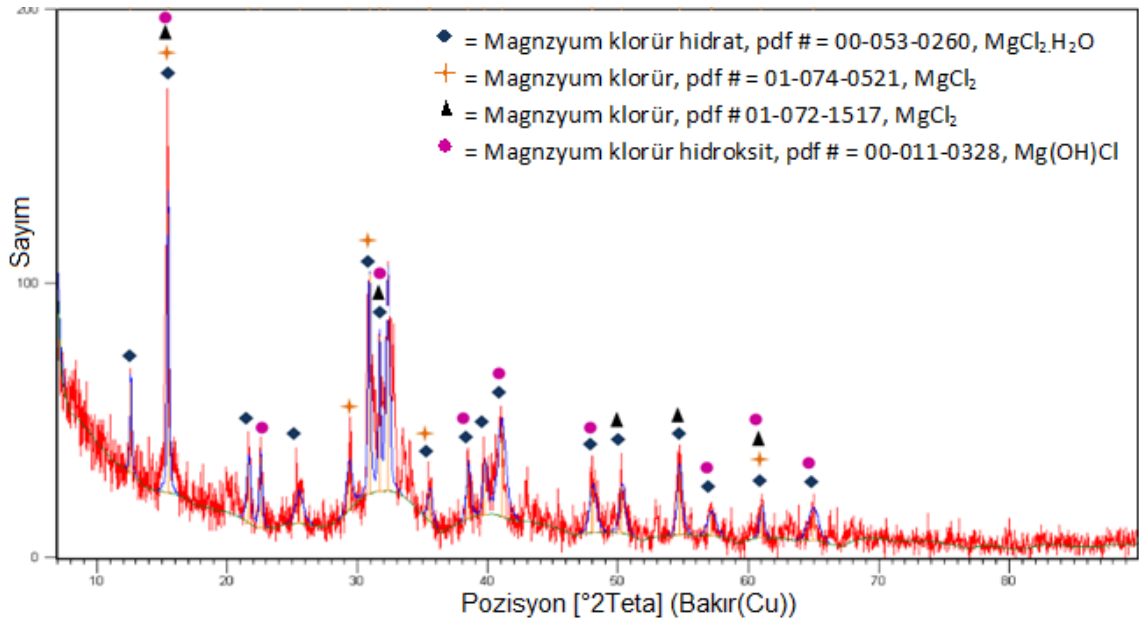
Hammadde	Pdf #	Mineral ismi	Mineral formülü
Magnezyum oksit	01-077-2179	Periklase	MgO
Magnezyum klorür heksahidrat	01-077-1268	Bischofite, syn	MgCl ₂ .6H ₂ O
Borik asit	01-073-2158	Sassolit	H ₃ BO ₃
Bor oksit	00-006-0297	Bor oksit	B ₂ O ₃
	01-088-2485	Bor oksit	B ₂ O
Kalsine magnezyum klorür	01-074-0521	Magnezyum klorür	MgCl ₂
	01-072-1517	Magnezyum klorür	MgCl ₂
	00-053-0260	Magnezyum klorür hidrat	MgCl ₂ .H ₂ O
	00-011-0328	Magnezyum klorür hidroksit	Mg(OH)Cl

Magnezyum kaynağı olarak kullanılan MgCl₂.6H₂O’ye ait XRD paterni Şekil 3.1’de, kalsine edilmiş MgCl₂ ve magnezyum oksit XRD patternleri sırası ile Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’teki gibidir. Bor kaynağı olarak kullanılan bor oksit ile borik asitin XRD paternleri ise

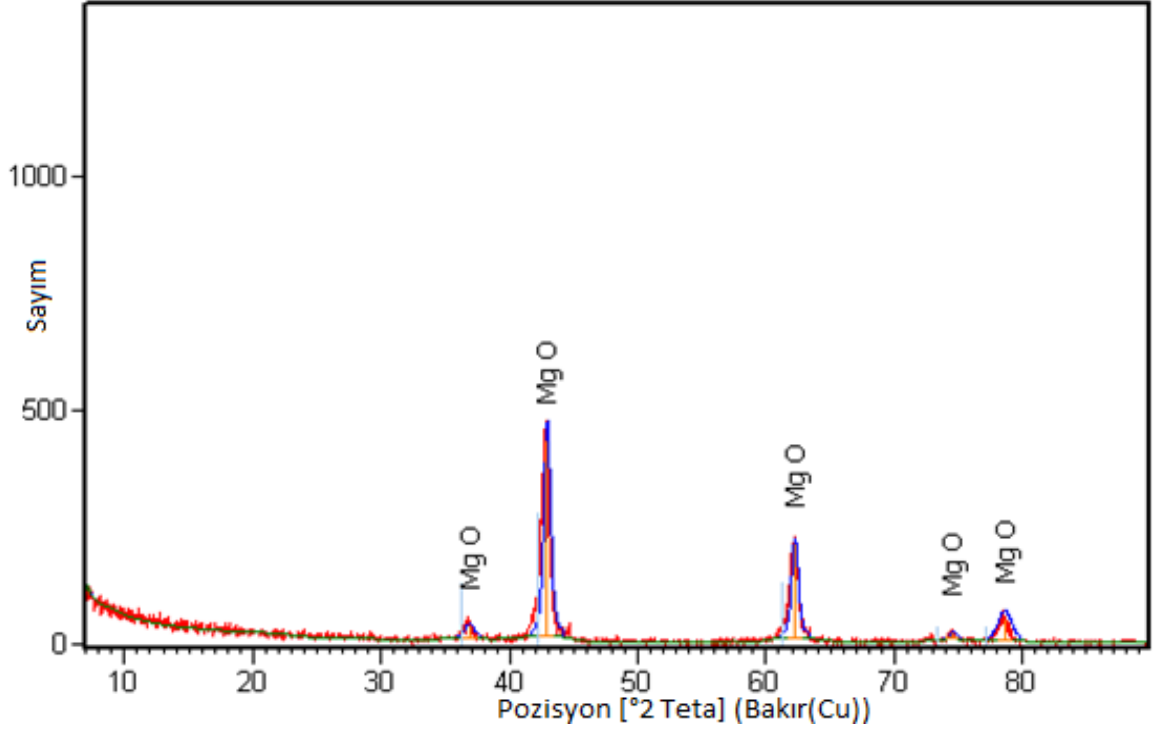
Şekil 3.4'te yer almaktadır. Buna göre; magnezyum klorür heksahidratın "01-077-1268" referans kodu ile "bischofite,syn"; magnezyum oksitin ise "01-077-2179" referans kodu ile "periklase" içerdiği belirlenmiştir. Bor kaynaklarının XRD sonuçlarına göre borik asitin "01-073-2158" numaralı "sassolit" ve "00-006-0297" ile "01-088-2485" kodları ile farklı molekül formüllerine sahip "bor oksit" içerdiği belirlenmiştir [102], [103].



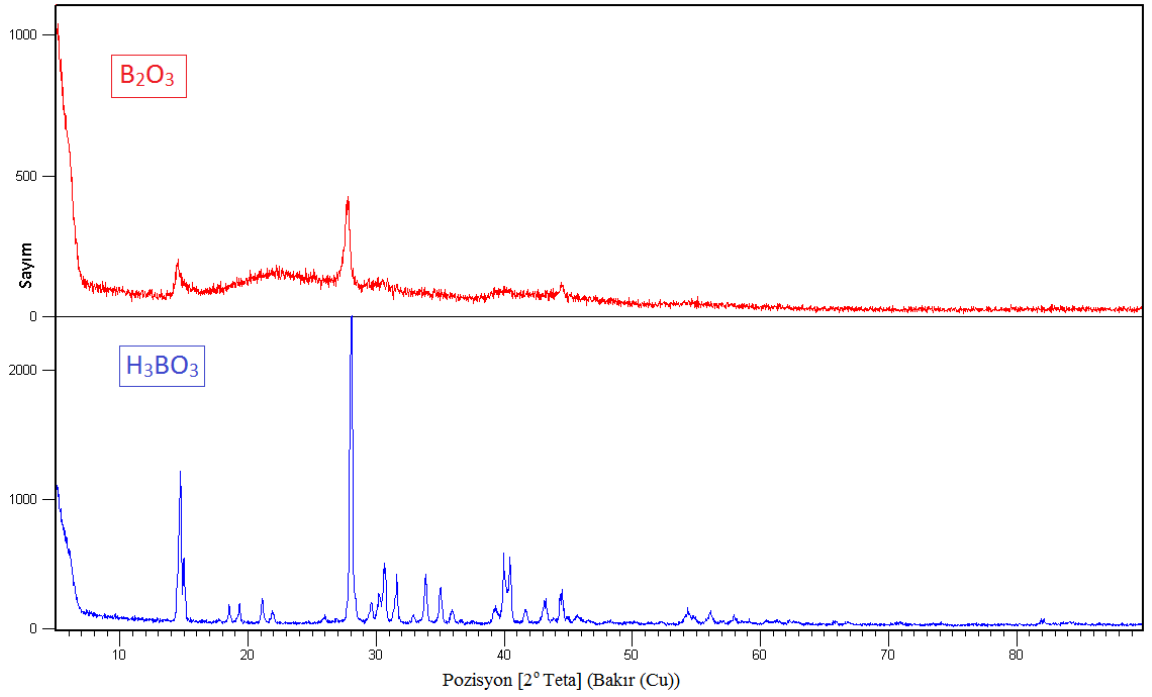
Şekil 3. 1 MgCl₂.6H₂O tuzunun XRD paterni



Şekil 3. 2 Kalsine edilmiş magnezyum klorür XRD paterni



Şekil 3. 3 Magnezyum oksit XRD paterni



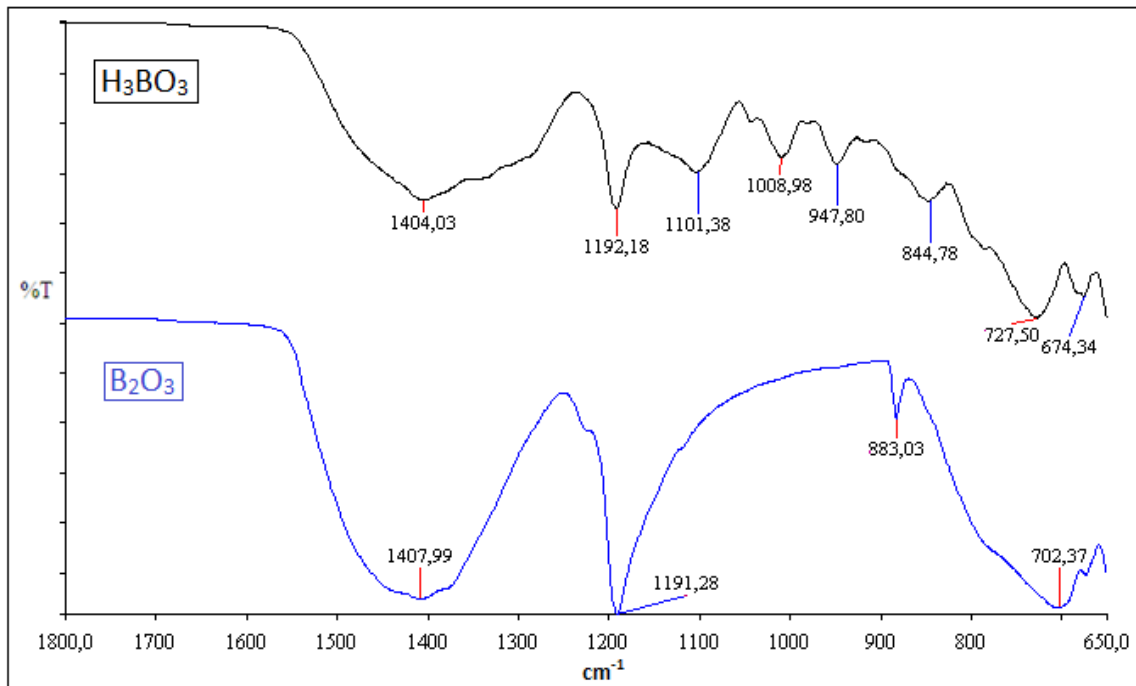
Şekil 3. 4 Bor oksit ve borik asidin XRD paternleri

Hammaddelerin FT-IR spektrumları Şekil 3.5 ile Şekil 3.7 arasında ve Raman spektrumları ise Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde

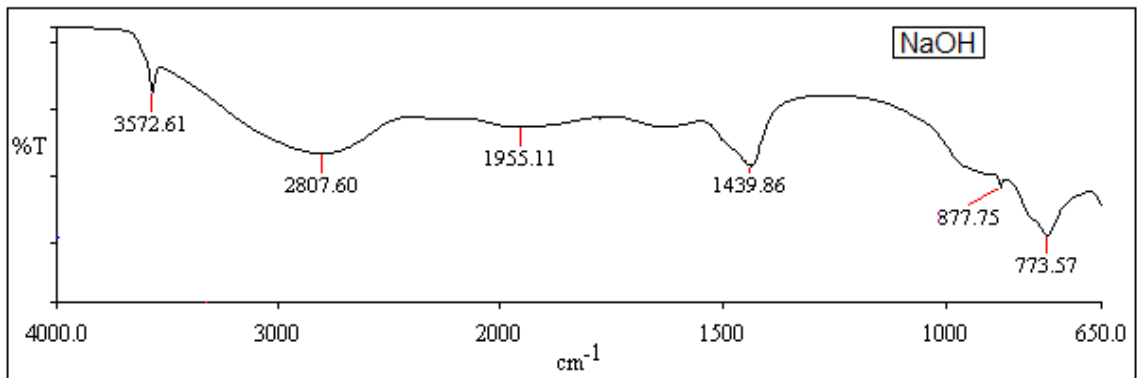
hammadelerin karakteristik piklerine rastlanmıştır. Ek olarak spektrumlar FT-IR inorganik kütüphane dataları ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Çizelge 3.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 3. 2 FT-IR ATR inorganik kütüphane sonuçları

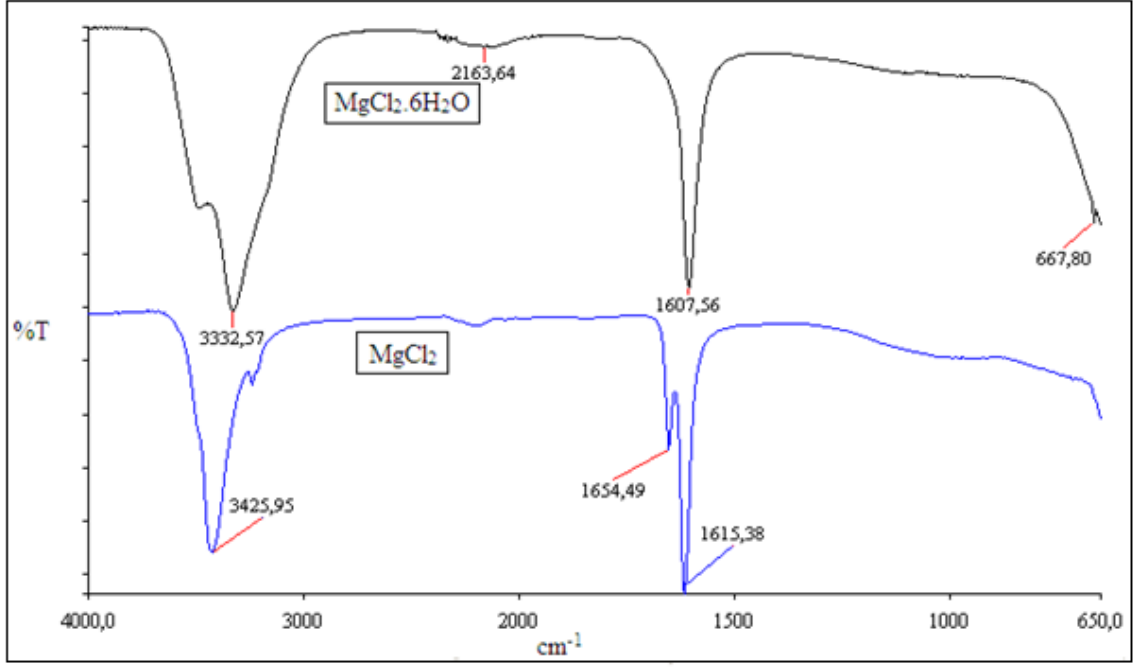
Skor	Kütüphane kodu	Mineral ismi	Mineral formülü
0.704	Al0031	Borik asit	H_3BO_3
0.864	Al0084	Magnezyum klorür heksahidrat	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
0.941	Al0086	Magnezyum oksit	MgO



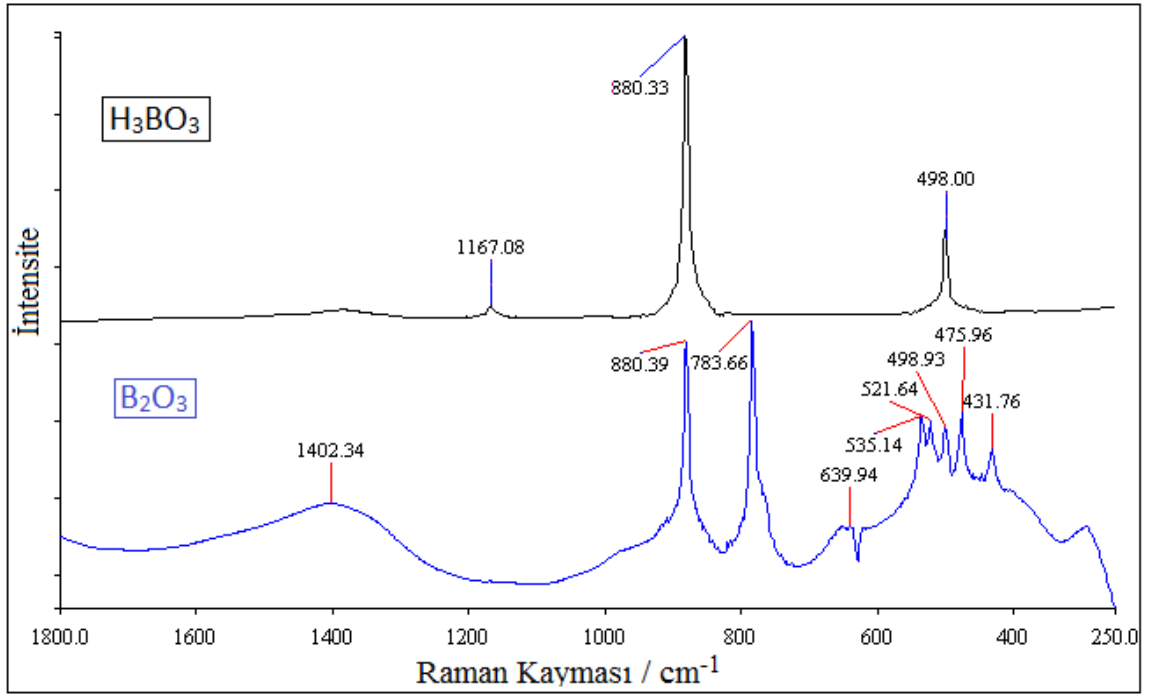
Şekil 3. 5 Bor oksit ve borik aside ait FT-IR spektrumları



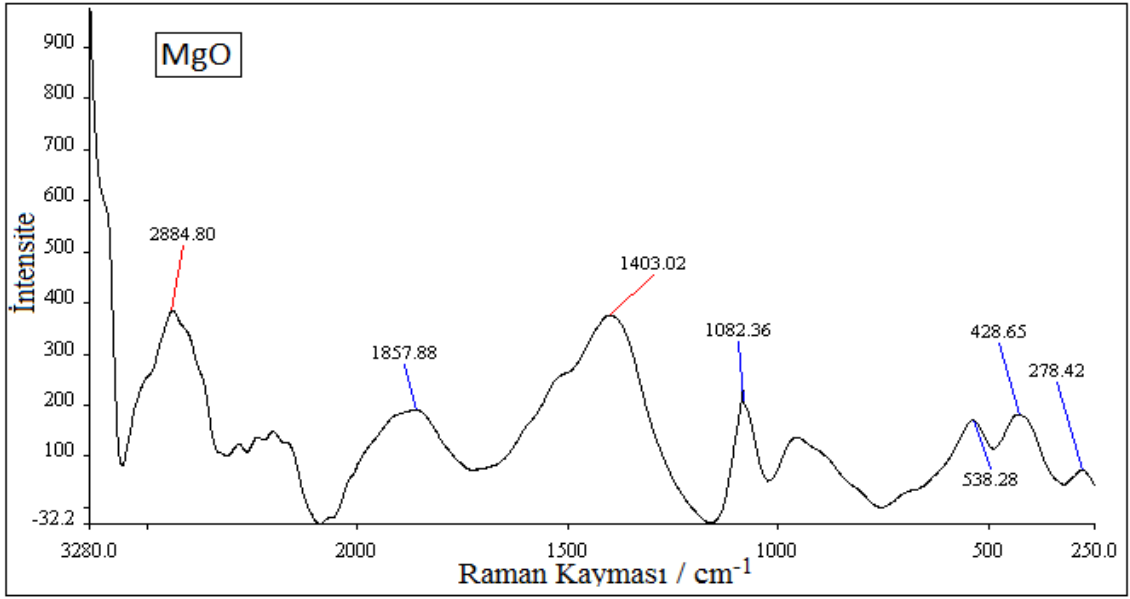
Şekil 3. 6 Sodyum hidroksite ait FT-IR spektrumu



Şekil 3. 7 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzuna ve magnezyum klorüre ait FT-IR spektrumu

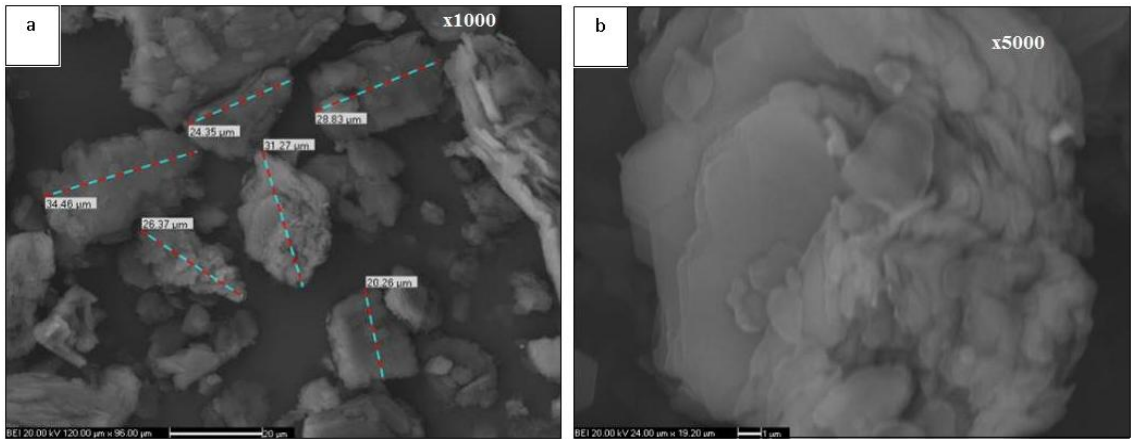


Şekil 3. 8 Bor oksit ve borik aside ait Raman spektrumları

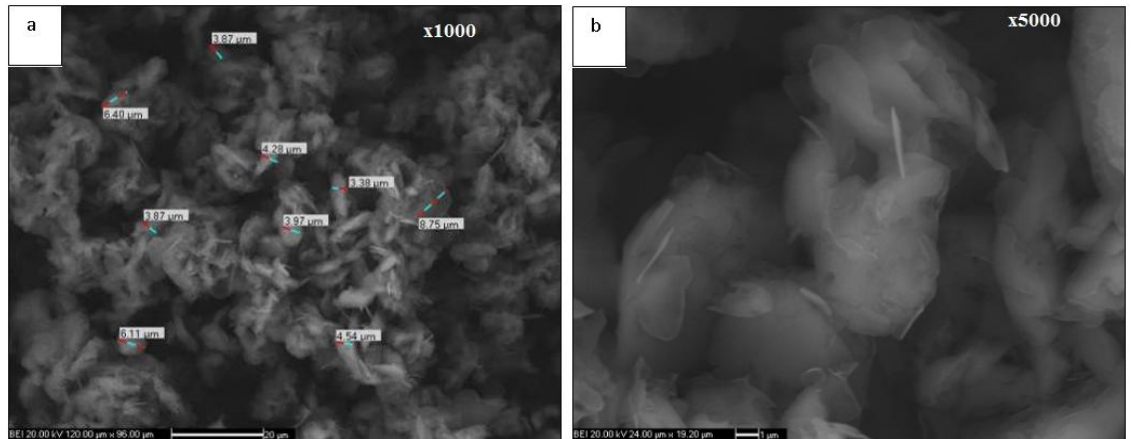


Şekil 3. 9 Magnezyum okside ait Raman spektrumu

Borik asit ve bor oksite ait SEM görüntüleri Şekil3.10 ve Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3. 10 Borik aside ait SEM görüntüleri (a. 1000 büyütme, b. 5000 büyütme)

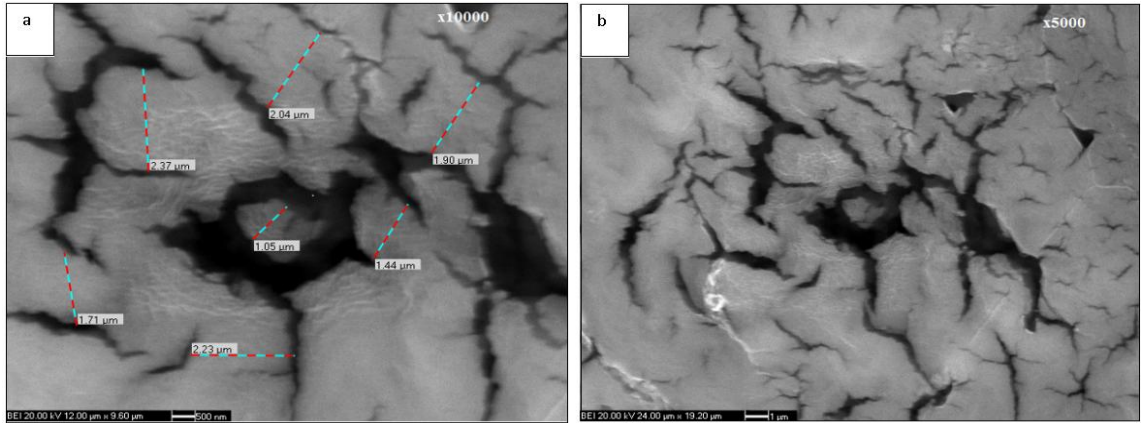


Şekil 3. 11 Bor oksite ait SEM görüntüleri (a. 1000 büyütme, b. 5000 büyütme)

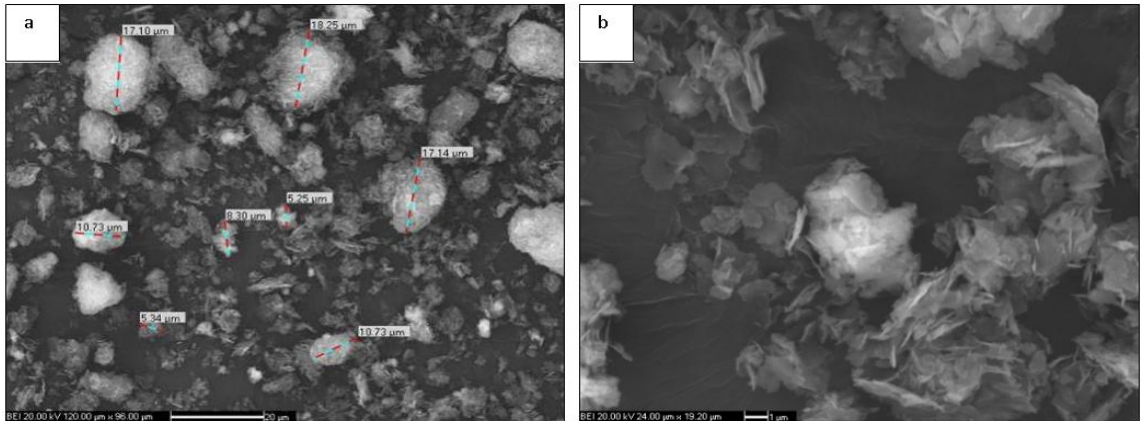
Hammaddelerin SEM görüntüleri 1000 ve 5000 büyütme oranlarında çekilmiş olup 1000 büyütme oranı için tanecik boyutu ölçülmüştür.

Deneylerde kullanılan borik asitin tane boyutu mikron seviyesinde olup tane boyut dağılımı 25 - 35 μm olarak ölçülmüştür. Katmanlı ve beyaz renktedir. Bor oksit ise borik asite göre daha küçük tane boyutludur ve pürüzlü bir yapıya sahiptir.

Magnezyum klorür heksahidrat ve magnezyum oksite ait SEM görüntüleri ise Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'teki gibidir. Deneysel çalışmalarda kullanılan $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu beyaz ve yassı, mikron boyutunda tanelere sahip iken magnezyum oksit SEM görüntülerinde ince taneler yanında iri tanelere de sahip olduğu, diğer bir deyişle yapının uniform olmadığı görülmüştür. Ayrıca iki magnezyum kaynağının SEM görüntüleri karşılaştırıldığında magnezyum oksit taneciklerinin tane boyut dağılımı 5 - 20 μm iken; magnezyum klorür heksahidrat taneciklerinin tane boyutu 1 - 3 μm arasında değişiklik göstermektedir.



Şekil 3. 12 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzuna ait SEM görüntüleri (a. 1000 büyütme, b. 5000 büyütme)



Şekil 3. 13 Magnezyum oksite ait SEM görüntüleri (a. 1000 büyütme, b. 5000 büyütme)

3.2 Sentezlenen Ürünlerin XRD Sonuçları

3.2.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

Farklı sıcaklık ve sürelerde hidrotermal manyetik karıştırma metoduyla gerçekleştirilen sentez sonucu oluşan ürünlere ait XRD kristal skor karşılaştırması Çizelge 3.3'te verilmiştir. Reaksiyonlar sonucunda sentezlenen ürünler yedi mol su içeren “admontit” ve dokuz mol su içeren “mkalisterit” magnezyum borat mineralleridir.

Çizelge 3. 3 Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi sentez ürünlerinin XRD sonuçları

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	XRD Kristal Skorları			
		Mc-H ^a		Mc-B ^b	
		◆	●	◆	●
80	30	40	83	58	73
	60	5	86	59	69
	120	-	83	70	51
	240	-	90	67	76
90	30	-	83	70	41
	60	-	91	45	10
	120	-	91	50	10
	240	-	89	53	78
100	30	-	89	33	46
	60	60	86	53	27
	120	20	89	45	51
	240	36	84	55	44

a: MgCl₂.6H₂O, NaOH ve H₃BO₃ varlığında gerçekleşen reaksiyonlar

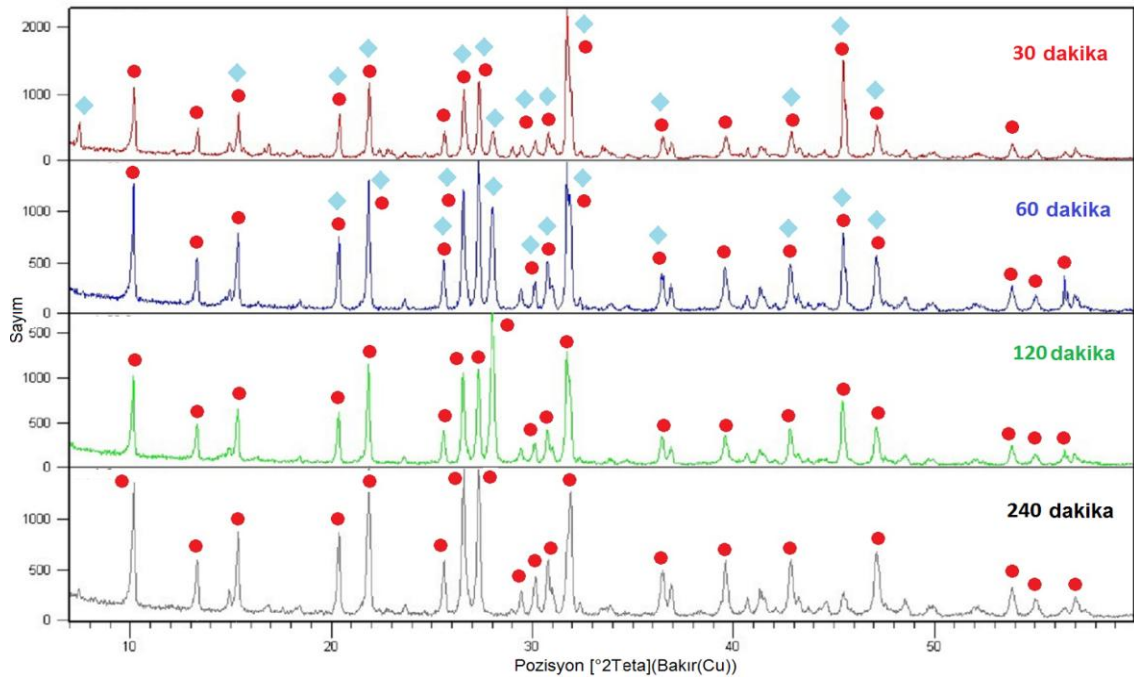
b: MgCl₂.6H₂O, NaOH ve B₂O₃ varlığında gerçekleşen reaksiyonlar

◆ = Admontit, pdf # = 01-076-0540, MgO(B₂O₃)₃.7(H₂O)

● = Mkalisterit, pdf # = 01-070-1902, Mg₂(B₆O₇(OH)₆)₂.9(H₂O)

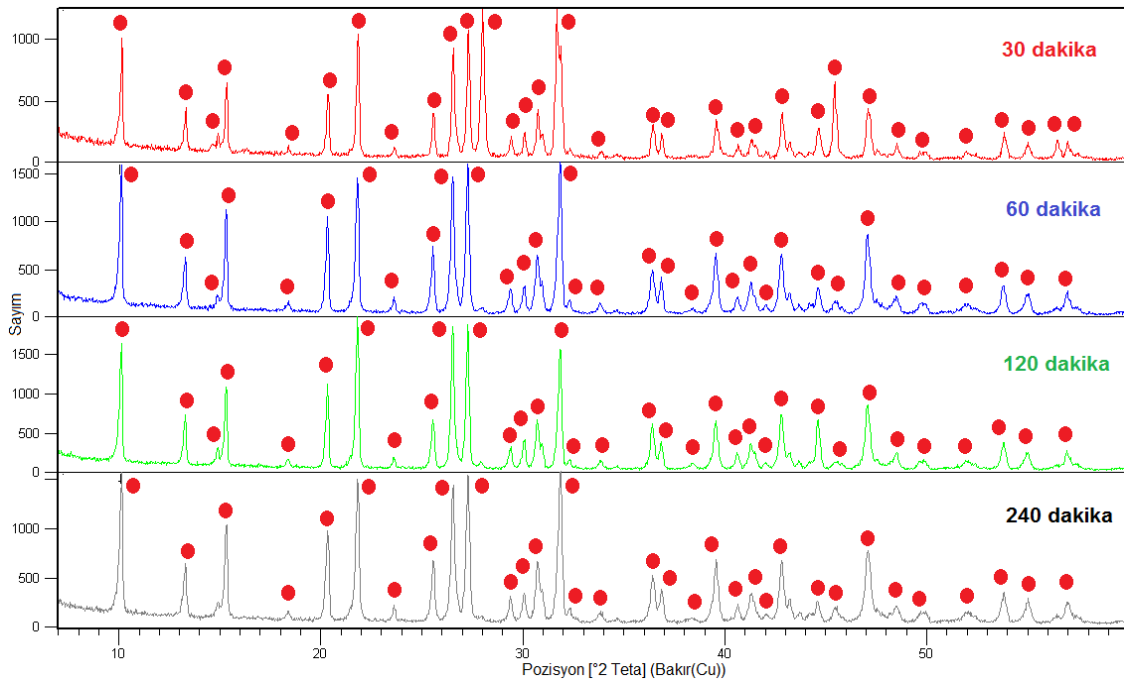
3.2.1.1 MgCl₂.6H₂O - Borik Asit (Mc-H)

Farklı reaksiyon sürelerinin ürünün kristal yapısı üzerindeki değişimlerin belirlenmesi amacı ile yürütülen deneylerde 80°C için tüm reaksiyon sürelerinde (30, 60, 120 ve 240 dakika) mkalisterit kristal faz oluşumu gözlemlenmiştir. 30 dakikalık reaksiyon boyunca yapıda mkalisterit ve admontit kristal fazları birlikte gözlenirken reaksiyon süresi 60 dakikaya çıkarıldığında yine iki fazın yapıda birlikte bulunduğu; fakat ana kristal fazın mkalisterit olduğu belirlenmiş ve yapıdaki admontit minerallerinin mkalisterit minerallerine dönüştüğü gözlenmiştir. Söz konusu durum XRD sonuçlarında mkalisterit skorunun artması, bunun yanında admontit skorunun gözle görülür bir şekilde azalması ile de açıklanabilir. 60 dakika süreli reaksiyonun XRD patterninde pik şiddetlerinin önemli ölçüde artması kristallenme derecesinin bu reaksiyon süresinde arttığını kanıtlamaktadır. Reaksiyon süresi 120 dakikaya çıkarıldığında yapıda bulunan admontit fazı tümü ile mkalisterit fazına dönüşmüş ve mkalisterit dışında hiçbir kristal fazın gözlenmediği saf kristal yapı elde edilmiştir. 240 dakikalık reaksiyon süresinde ise 120 dakikalık reaksiyondaki gibi saf kristal yapı gözlenmiş olup pik şiddetinin en yüksek seviyeye ulaştığı ve mkalisterit skorunun arttığı belirlenmiştir. Bu olgu ile kristalleşmenin daha fazla ve sentezlenen üründeki kristal çekirdek boyutunun daha büyük olduğu kanıtlanmıştır. Ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.14'te gösterilmektedir.



Şekil 3. 14 Mc-H ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

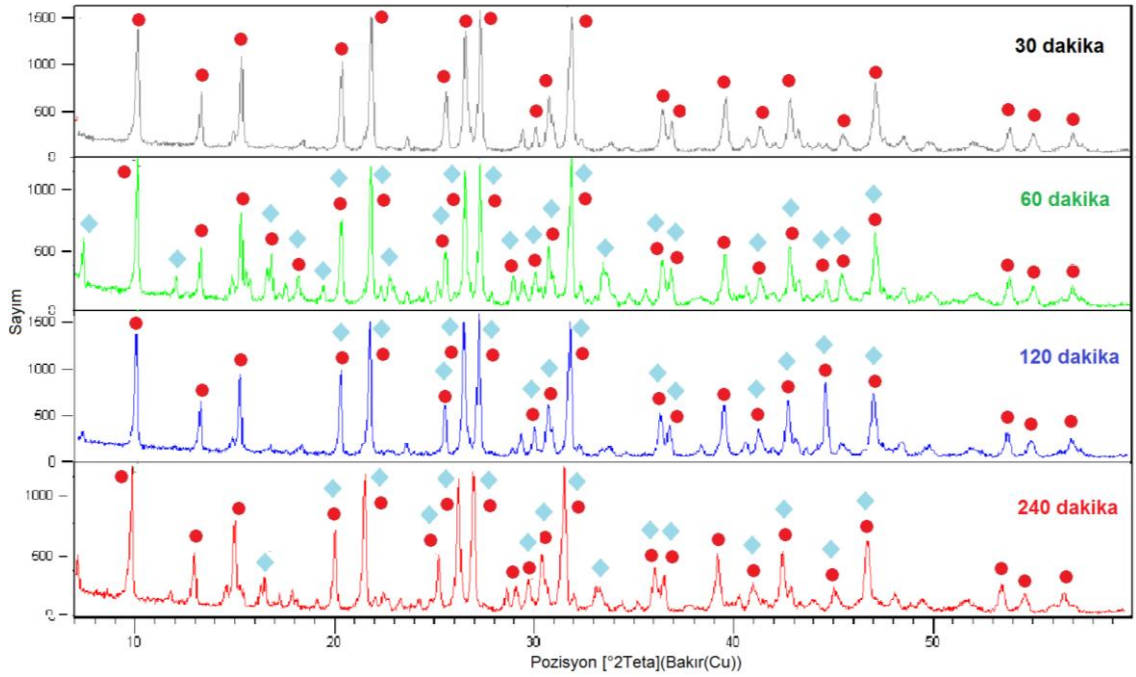
Sıcaklık ve zaman etkileşiminin değerlendirildiği 90°C'deki deney serisi sonuçlarında reaksiyon süresinin değiştirilmesi ile kristal formun korunduğu mkalisterit fazı elde edildiği gözlemlenmiştir. Tüm reaksiyon süreleri sonrası sentezlenen ürünlerin mineralojik yapı karşılaştırıldığında mineral tipi açısından temel olarak farklılık yoktur; fakat difraktogram üzerinden pik şiddetleri karşılaştırıldığında sentezlenen ürünlerin mineral içerik miktarları açısından farklar mevcuttur. 60 ve 120 dakikalık reaksiyon sürelerinin pik şiddetlerine bakıldığında rahatlıkla bu reaksiyon sürelerinde sentezlenen ürünlerin kristal derecelerinin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. En düşük skorlu ürün ise 30 dakikalık reaksiyon sonrası elde edilmiştir. 240 dakikalık deneyde ise mkalisterit skoru beklenenin aksine düşüş göstermiştir (Şekil 3.15).



Şekil 3. 15 Mc-H ile 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

100°C'de gerçekleştirilen sentezlerde toplam 4 reaksiyon süresi sonrası yapıda önemli değişiklikler gözlemlenmiştir. 30 dakikalık reaksiyon sonrası yapının saf kristal yapısında olduğu ve kristal skorun 90°C - 240 dakikalık reaksiyon sonucunda elde edilen kristal skor ile aynı olduğu belirlenmiştir. Süre arttıkça patternden de görüldüğü gibi mkalisterit faza ilave olarak admontit kristal fazının karışımında sentezlendiği ortaya çıkmıştır. 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda saf halde bulunan mkalisteritin bir kısmının admontite dönüştüğü belirlenmiştir. Reaksiyon süresinin 120 dakikaya

çıkartılması ile mkalisterit skoru artmış; yapıdaki diğer faz olan admontit skorunun azaldığı ortaya çıkmıştır. 120 dakikada elde edilen mkalisterit kristal skoru ile 30 dakikada elde edilen mkalisterit kristal skor değerleri aynıdır; fakat 30 dakikalık reaksiyon süresi sonrası sentezlenen ürünün saf olduğu göz ardı edilmemelidir. 240 dakika süren son deneyde ise mkalisteritin bir kısmının admontite dönüştüğü belirlenirken; mkalisterit kristal skorunda azalma, admontit kristal skorunda ise artış ortaya çıkmıştır. Kristal yapıda sözü edilen bu değişiklikler Şekil 3.16'da gösterilen XRD paternindeki pik şiddetlerindeki farklılıklardan da rahatlıkla gözlenebilmektedir.

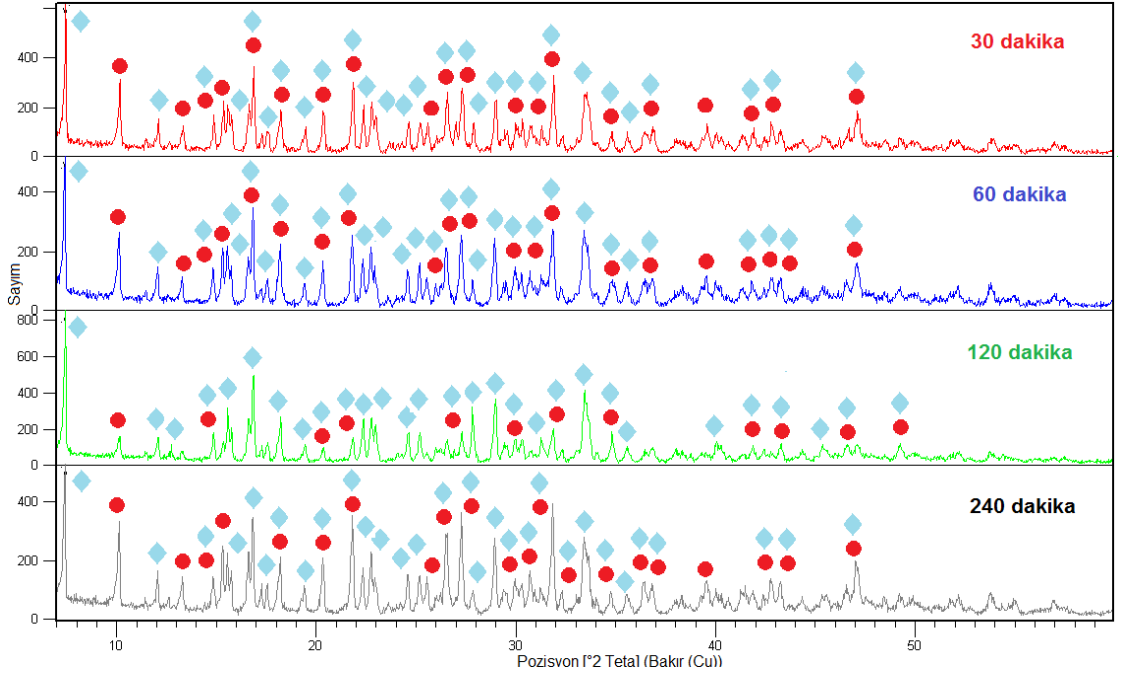


Şekil 3. 16 Mc-H ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3.2.1.2 MgCl₂.6H₂O - Bor Oksit (Mc-B)

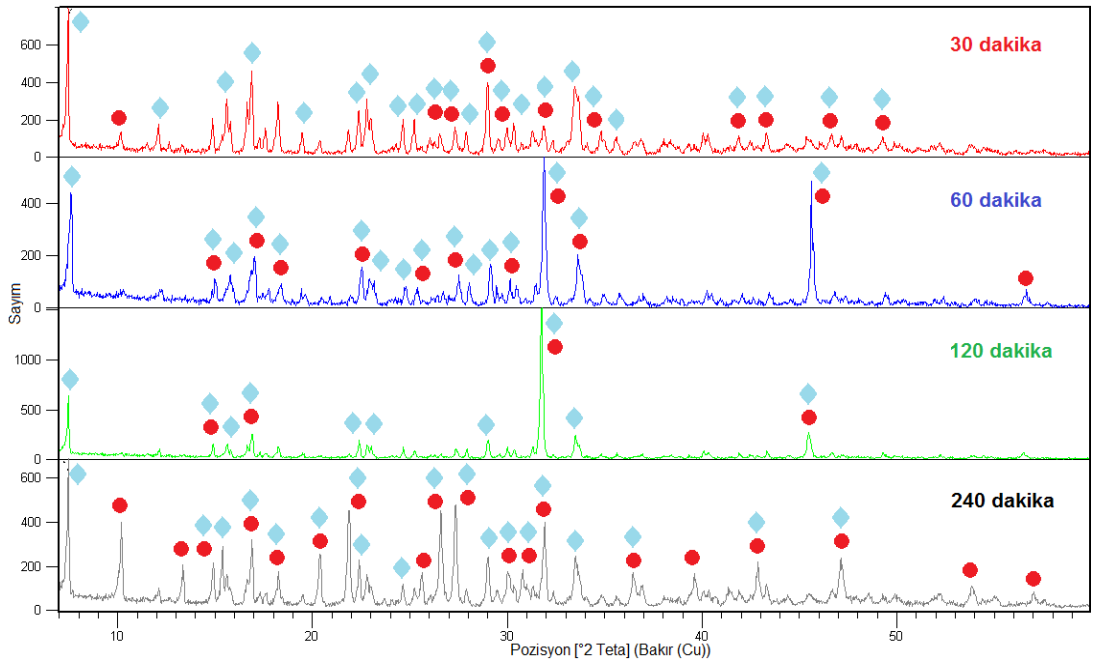
80°C'de MgCl₂.6H₂O, NaOH ve B₂O₃ ile yürütülen reaksiyonların tümünde admontit ve mkalisterit minerallerinin oluşumu gözlenmiş olup ikili bir karışım sentezlenmiştir (Şekil 3.17). Reaksiyon süresinin 30 dakika olarak seçildiği deneylerde mkalisterit skoru admontit skorundan daha yüksektir. Reaksiyon süresi 60 dakika olduğunda mkalisterit skoru 30 dakikalık deneydeki gibi admontit skorundan daha fazladır; fakat 30 dakikadaki reaksiyonun aksine mkalisteritin bir kısmının admontite dönüştüğü gözlemlenmiştir. 120 dakikalık reaksiyonda ise yapıdaki ana kristal faz diğer tüm

reaksiyon süre ve sıcaklıklardakinin aksine admontittir. 80°C'lik reaksiyon setinde en yüksek mkalisterit kristal skoruna 120 dakikalık sentez süresinde ulaşılmıştır.



Şekil 3. 17 Mc-B ile 80°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

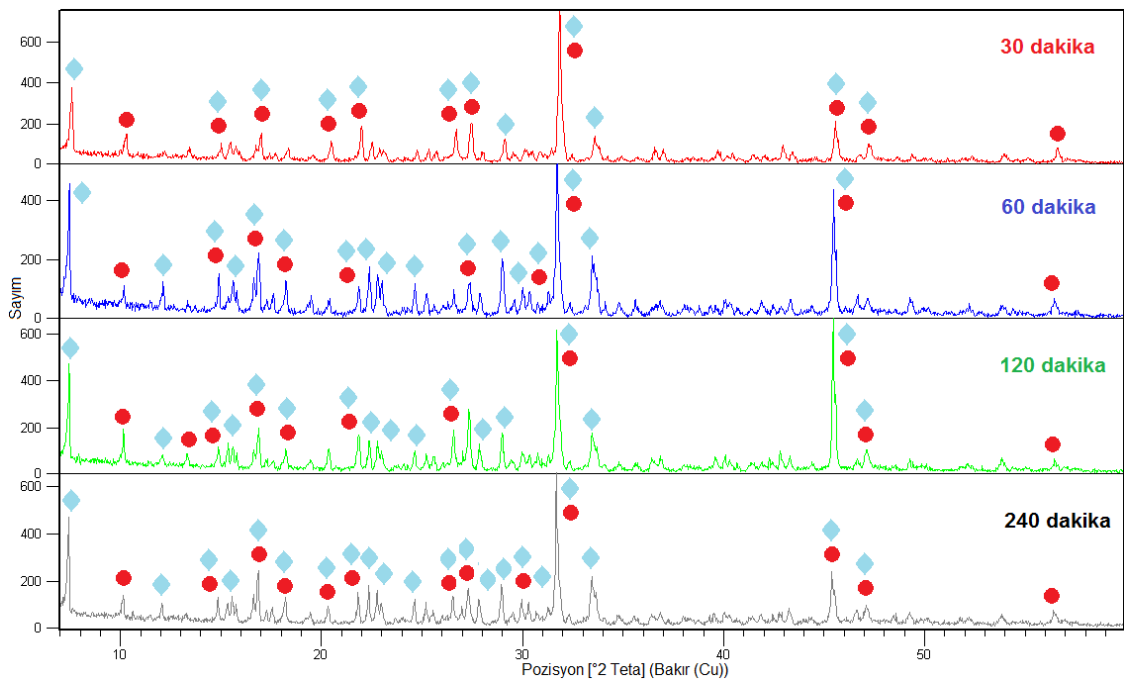
90°C'de gerçekleştirilen deney setlerinde reaksiyon süresinin kristal yapı üzerinde etkisi incelendiğinde kristal yapının korunmadığı, zaman artışı ile kristal yapıda ciddi değişiklikler meydana geldiği saptanmıştır (Şekil 3.18).



Şekil 3. 18 Mc-B ile 90°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

90°C'de tüm setlerde mkalisterit ve admontiten oluşan ikili faz oluşumu gözlenmiştir. 30 ve 240 dakikalık deneyde yapıdaki ana kristal faz admontit iken 60 ve 120 dakikalık setlerde ana faz mkalisterit olarak belirlenmiştir. 60 ve 120 dakika süren sentezlerde mkalisterit kristal skor değeri aynı iken 120 dakikada sentezlenen admontit skoru 60 dakikalık reaksiyona göre daha fazladır. İki reaksiyon süresinin XRD sonuçlarının pik şiddetleri karşılaştırıldığında 120 dakika süren reaksiyonda sentezlenen ürünün kristallenme derecesinin daha fazla olduğu açıkça ortaya çıkmaktadır. Deney setinde belirlenen en yüksek mkalisterit kristal skoru 240 dakika sonucunda elde edilirken; en yüksek admontit skoru ise 30 dakikalık reaksiyon sonunda gözlemlenmiştir.

100°C'de yürütülen sentez reaksiyonlarında 80°C ve 90°C reaksiyon deney setlerinde olduğu gibi ikili kristal fazın oluştuğu gözlenmiştir. 30 dakika süren reaksiyonda mkalisterit kristal skoru admontite göre daha yüksektir. 60 dakika süren reaksiyonda yapıdaki ana fazın admontit olduğu, malisteritin admontite dönüştüğü belirlenmiştir. Reaksiyon süresi artırıldığında ise yapıdaki mkalisterit oluşumu artmıştır. Bu durum XRD patterninde 120 ve 240 dakikadaki pik şiddetlerinden, dolayısı ile kristalleşme derecelerinden gözlemlenmektedir. Reaksiyon setinde 120. dakikada en yüksek mkalisterit kristal skoru, 240. dakikada ise en yüksek admontit kristal skoru elde edilmiştir (Şekil 3.19).



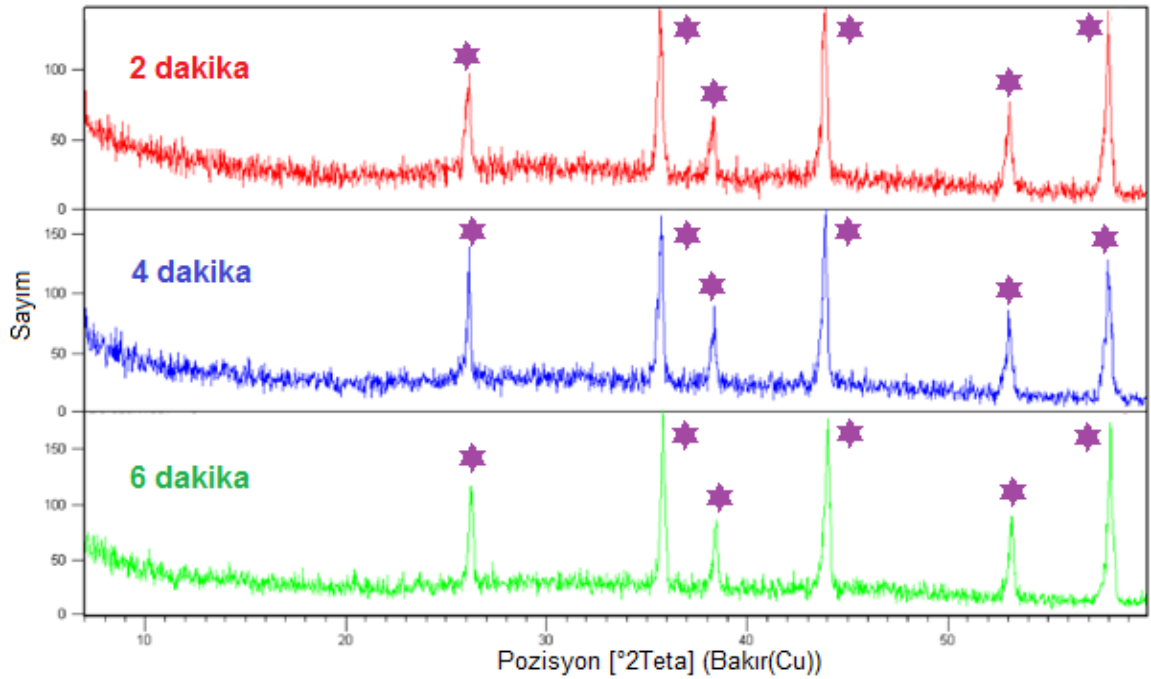
Şekil 3. 19 Mc-B ile 100°C'de sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

3.2.2 Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi

3.2.2.1 Ön Denemeler

1:2 oranında ($MgCl_2 \cdot 6H_2O:H_3BO_3$) 270W güç ile 2, 4 ve 6 dakikalık reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneyler sonrası sentezlenen ürünlerin XRD paterni Şekil 3.20'deki gibidir.

Patern incelendiğinde magnezyum borat pikine rastlanmamış olup, elde edilen piklerin deney sırasında hammaddelerin konulduğu ve mikrodalga fırını içerisine yerleştirilen alümina kaplı seramik krozeden geldiği belirlenen alüminaya ("00-046-1212" XRD pdf kodlu Corundum, Al_2O_3) ait olduğu saptanmıştır. Seramik krozenin alümina kaplı olmasının yarattığı bu olumsuz etki üzerine bir sonraki deney setinde alümina kaplı seramik kroze yerine hammaddelerin saat camı üzerinde mikrodalga fırınına konulmasına karar verilmiştir.

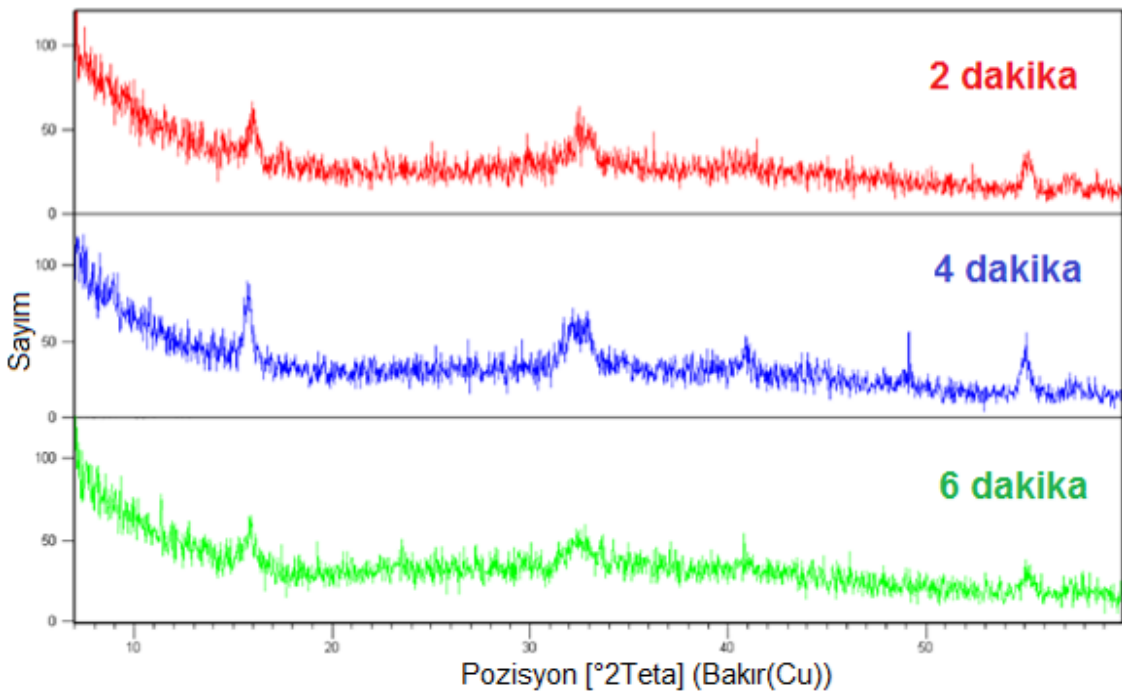


Şekil 3. 20 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ve H_3BO_3 ile 1:2 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin XRD paternleri, pdf # "00-046-1212", Corundum, Al_2O_3

Yürütülen diğer ön denemelerde 1:2 oranında (kalsine edilmiş $MgCl_2:H_3BO_3$) peletlenen hammaddeler ve seçilen diğer reaksiyon parametreleri sonrası (270W güç, 2, 4 ve 6 dakika) saat camı üzerinde gerçekleştirilen sentez reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin XRD paternleri ve sonuçları sırası ile Şekil 3.21 ve Çizelge 3.4'deki gibidir.

Çizelge 3. 4 MgCl₂ ve H₃BO₃ ile 1:2 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları

Zaman (dk.)	Pdf #	Mineral ismi	Mineral formülü
2	01-070-1902	Mkallisterit	Mg ₂ (B ₆ O ₇ (OH) ₆) ₂ .9H ₂ O
4	01-070-1902	Mkallisterit	Mg ₂ (B ₆ O ₇ (OH) ₆) ₂ .9H ₂ O
6	01-070-1902	Mkallisterit	Mg ₂ (B ₆ O ₇ (OH) ₆) ₂ .9H ₂ O



Şekil 3. 21 MgCl₂ ve H₃BO₃ ile 1:2 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

XRD paterni incelendiğinde “01-070-1902” pdf kodlu mkalisterit mineraline ait şiddeti az olarak tanımlanan birkaç pike rastlanmıştır. Tam olarak magnezyum borat mineral yapısı oluşmamakla birlikte ürünün camsı yapıda olduğu gözlenmiştir.

Kalsine edilmiş MgCl₂ ve H₃BO₃ kullanılarak 1:4 oranında Mg:B ile peletleme yöntemi yerine saat camı üzerinde hammaddelere su katılarak 270W güç ile 2 - 20 dakika arasında gerçekleştirilen sentez reaksiyonları sonrası elde edilen tüm magnezyum borat bileşiklerinin XRD paterni ve sonuçları sırası ile Şekil 3.22 ve Çizelge 3.5'deki gibidir.

Reaksiyon zamanının ürünlerin kristal yapısı üzerindeki etkisi ve ürün içeriklerinin değişimini gözlemek için yürütülen deneylerde XRD paternleri incelendiğinde sentezlenen ürünlerin yapısında ciddi değişiklikler belirlenmiş ve deney serisinde yapıda düzensizlikler oluşmuştur.

2 dakikalık reaksiyon sonrası ürünün kristal faz içermediği ve camsı yapıya sahip olduğu görülmüştür. 4 ve 6 dakikalık reaksiyonlarda ürünlerin mineralojik yapıları karşılaştırıldığında mineral tipi açısından farklılık olmadığı; fakat dikraktogram üzerinden pik şiddetleri belirlendiğinde farklı kristal yapıdaki minerallerin içeriklerinin miktarları arasında önemli farklar bulunmaktadır. 6 dakikalık reaksiyonda pik şiddetinin daha fazla olması 4 dakikalık reaksiyona göre kristal yapısının daha kuvvetli olduğunu gösterirken; pik şiddetindeki gözle görülür azalma reaksiyon süresi ilerledikçe yapıdaki amorflaşmanın başladığını işaret etmektedir.

Pik şiddetinin en yüksek seviyeye ulaştığı reaksiyon süreleri ise 8 ve 20 dakika olarak belirlenmiştir. 8 dakikalık reaksiyon süresi sonrası sentezlenen ürün yapısındaki ana kristal faz nepskoeite olarak belirlenmiştir ve en yüksek magnezyum borat mineral skoru bu reaksiyon süresinde ortaya çıkmıştır. 8 dakikadan sonra ise zaman arttıkça pik şiddetlerinin arttığı ve kristal yapının daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir.

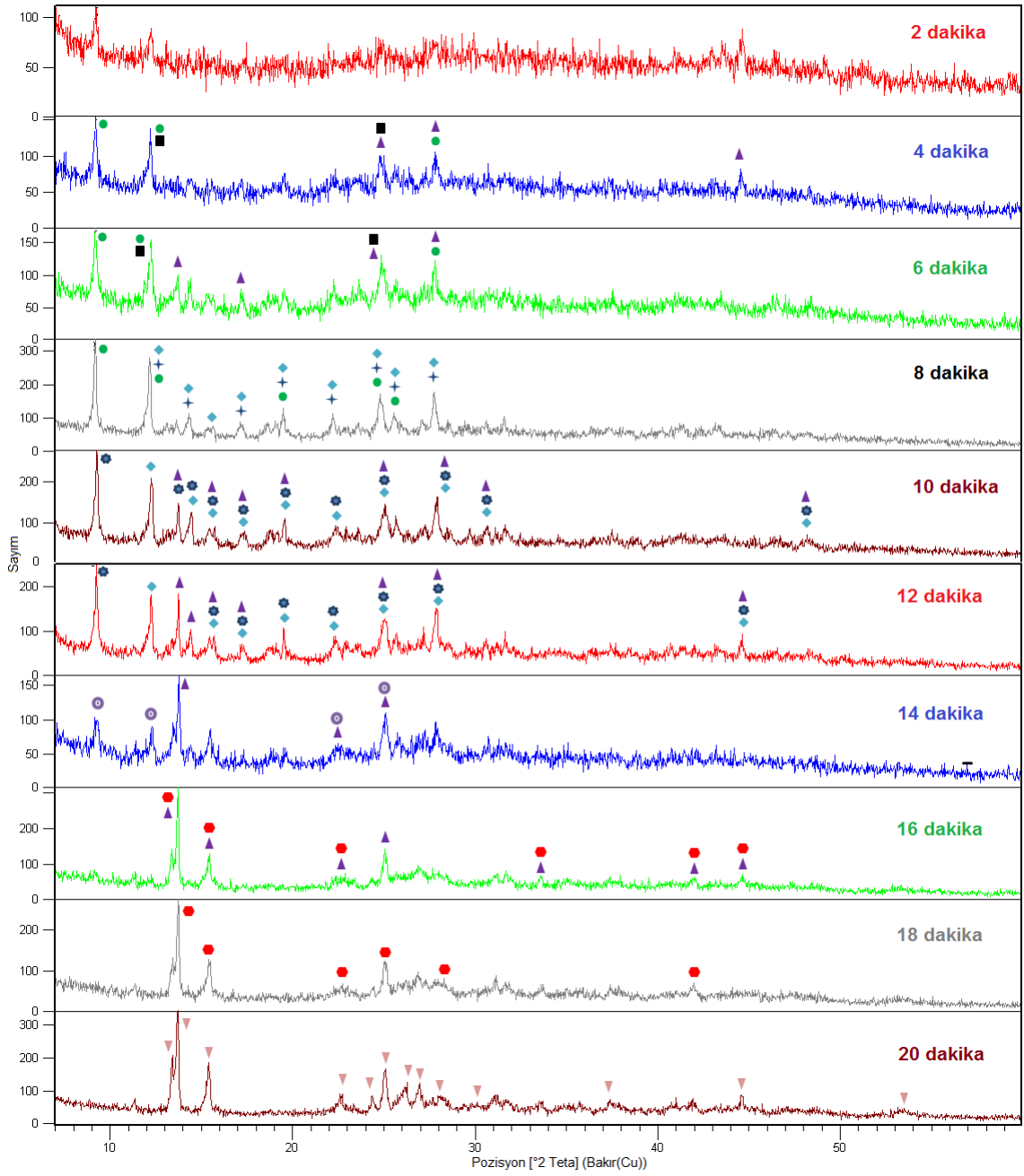
Kristal faz ve pik şiddetlerinin aynı olarak belirlendiği 10 ve 12 dakikalık reaksiyonlar diğer reaksiyon sürelerinde oluşan ürünler ile karşılaştırıldığında daha keskin ve belirgin difraksiyon özelliklerine rastlanmıştır. 14. dakika sonrası üretilen ürünün XRD paterni incelendiğinde pik şiddetinin düşük olması sebebi ile oluşan yapının tam kristal yapıya sahip olmadığı belirlenmiştir. 16 dakikalık reaksiyon sonrası yapıda magnezyum boroksit hidrat ve "01-071-2409" pdf kodlu aksaite ortaya çıkmıştır.

Deney seti sonrası minerallerin saf olarak elde edildiği reaksiyon süreleri ise 18 dakika ve 20 dakikalık sentez reaksiyonlarıdır. 18. Dakika sonrası saf olarak magnezyum boroksit hidrat gözlenirken, 20 dakikalık reaksiyon sonrası ise "01-073-1254" pdf kodlu aksaite oluşumu belirlenmiştir.

Çizelge 3. 5 MgCl₂ ve H₃BO₃ ile 1:4 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları

Güç (W)	M:B	Süre (dk)	Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları									
			■	▲	●	◆	✦	⚙	▼	⊙	⬢	
270	1:4	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		4	8	2	3	-	-	-	-	-	-	
		6	11	4	4	-	-	-	-	-	-	
		8	-	-	16	3	9	-	-	-	-	
		10	-	9	-	3	-	4	-	-	-	
		12	-	9	-	3	-	4	-	-	-	
		14	-	4	-	-	-	-	-	2	-	
		16	-	7	-	-	-	-	-	-	8	
		18	-	-	-	-	-	-	-	-	10	
		20	-	-	-	-	-	-	-	12	-	--

- = Magnezyum Borat Hidrat, pdf # = 00-019-0754, Mg₇B₄O₁₃·7H₂O
▲ = Aksaite, pdf # = 01-071-2409, MgB₆O₇(OH)₆·2H₂O
● = Nepscoeite, pdf # = 00-050-1637, Mg₄Cl(OH)₇·6H₂O
✦ = Magnezyum Borat Hidrat, pdf # = 01-076-0539, MgO(B₂O₃)₃·6H₂O
◆ = Admontit, pdf # = 01-076-0540, MgO(B₂O₃)₃·7(H₂O)
▼ = Aksaite, pdf # = 01-073-1254, MgB₆O₇(OH)₆·2H₂O
⊙ = Kurnakovit, pdf # = 01-072-1890, Mg₂B₆O₁₁·15(H₂O)
⬢ = Magnezyum Boroksit Hidrat, pdf # = 01-087-1949, Mg(B₄O₄(OH)₆·2(H₂O)
⚙ = Hungchaoite, pdf # = 01-071-1681, MgB₄O₅(OH)₄·7(H₂O)









Şekil 3. 22 MgCl₂ ve H₃BO₃ ile 1:4 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (2 - 20 dakika)


3.2.2.2 MgCl₂·6H₂O, MgO ve H₃BO₃ Kullanılarak Gerçekleşen Sentezler


Katı-hal mikrodalga fırını yönteminde gerçekleştirilen ön denemeler sonrasında alınan sonuçlar göz önünde bulundurularak magnezyum klorür heksahidrat, magnezyum oksit ve borik asit kullanılmasına karar verilmiş ve çeşitli sentezler gerçekleştirilmiştir. Yürütülen deneyler sonrası elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 3.6'da sunulmuştur.


Çizelge 3. 6 MgCl₂.6H₂O, MgO ve H₃BO₃ kullanılarak gerçekleştirilen sentezler

Set	Güç (W)	Mc:Mo:H	Süre (s)	Sentezlenen Ürünlerin XRD Skorları				
				Shabinit 	Sasolit 	MgBH 	Karlit 	Biskofit 
1	360	1:1:8	15	19	43	-	2	-
			30	15	42	-	1	-
			45	9	45	-	-	-
			60	12	34	-	-	-
			90	11	29	-	-	-
			120	3	9	-	-	-
			180	-	9	-	-	-
			240	-	-	-	-	-
2	180	1:1:8	60	9	34	-	2	-
			120	5	35	-	-	-
			180	13	22	-	-	-
			240	-	15	-	-	-
			300	-	13	-	-	-
3	360	1:1:2	15	18	35	12	-	49
		1:1:4		13	35	10	-	-
		1:1:6		15	40	11	-	-
		1:1:8		19	43	-	2	-
		1:1:10		16	43	9	-	-
		1:1:12		9	56	12	-	-
		1:1:14		13	57	13	-	-
4	360	1:1:8	15	19	43	-	2	-
		1:2:8		12	32	4	8	-
		1:3:8		12	37	-	9	-
		2:1:8		13	37	-	3	-
		2:3:8		12	41	-	9	-
		3:2:8		11	27	-	6	-

 = Shabinit, pdf # = 00-041-1407, Mg₅(BO)₃Cl₂(OH)₅.4(H₂O)

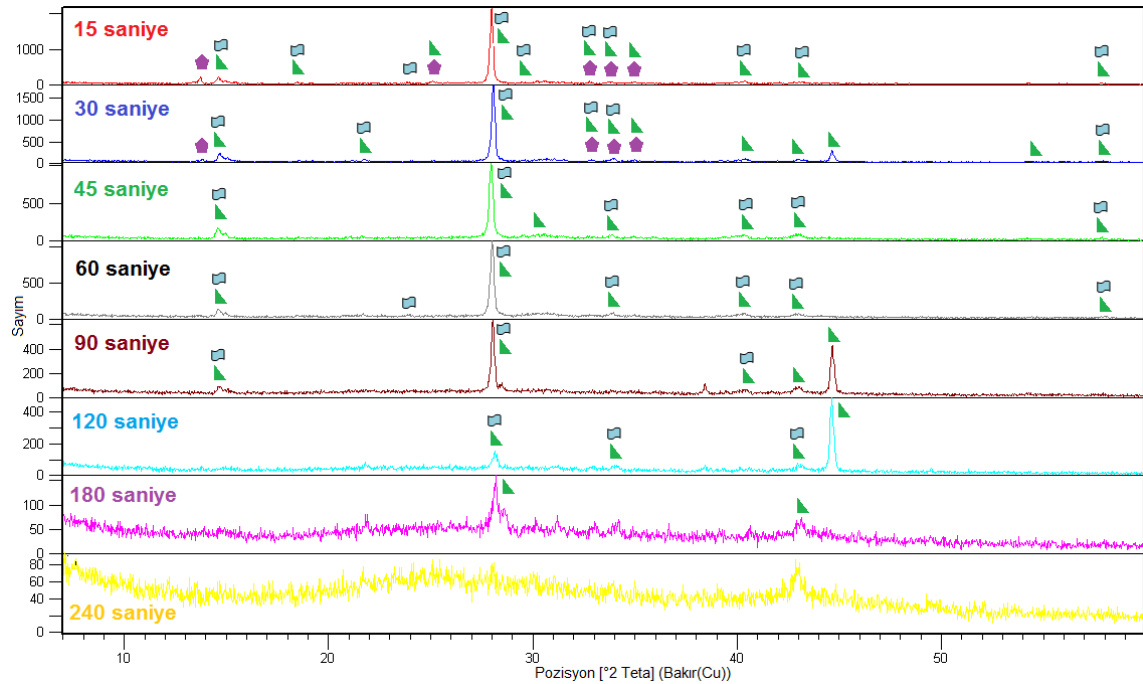
 = Sasolit, pdf # = 01-073-2158, H₃BO₃

 = Karlit, pdf # = 00-036-0381, Mg₇(BO₃)₃(OH,Cl)₅

 = Biskofit, pdf # = 01-074-1039, MgCl₂.6H₂O

360W güç ile 15 - 240 saniye arasında 1:1:8 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O:MgO:H_3BO_3$) hammadde oranları ile gerçekleştirilen sentez reaksiyonları sonrası elde edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.23'teki gibidir.

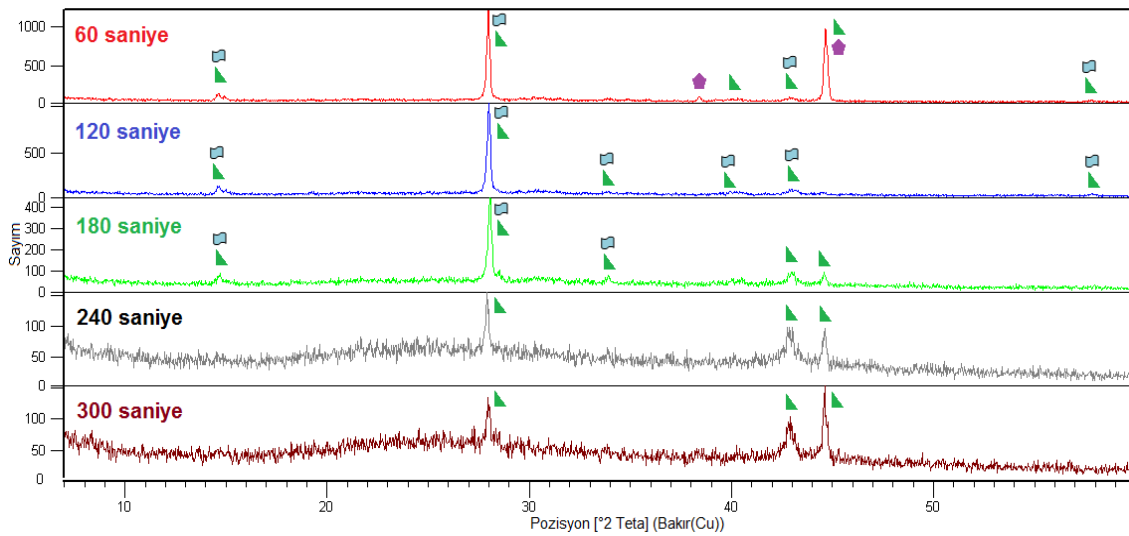
Reaksiyon süresinin elde edilen ürün yapısındaki değişimi gözlemlemek için yürütülen deneylerde en yüksek klorlu magnezyum borat skoru 15 saniyede ortaya çıkmıştır. Paternde de görüldüğü gibi reaksiyon süresi artıkça klorlu magnezyum borat piklerinde düşüş olmuş ve ürünün kristal yapısı belirgin olarak oluşmamıştır. Bu durum borik asit kristal fazı için de geçerlidir. Ana fazlar olarak belirlenen shabinit ve sasolit dışında 15 saniye ve 30 saniyelik reaksiyonlarda karlit kristal fazına rastlanmıştır. 120 saniyelik sentez reaksiyonundan sonra ise klorlu magnezyum borat oluşumu gözlemlenmemiştir. 180 saniye süren sentezde pik şiddeti gözle görülür bir şekilde azalmış ve amorf yapı ortaya çıkmıştır. 240 saniyelik reaksiyonda ürünün kristal faz içermediği ve camsı yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. 23 Set₁: Mc-H ile 360W, 1:1:8 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri Set 1'den farklı olarak sadece mikrodalga fırın gücünün değiştirildiği ve 180W olarak ayarlandığı deneyler sonrası elde edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.24'teki gibidir. Set 2'nin sonuçları incelendiğinde kristal yapıdaki ana fazların shabinit ve sasolit olduğu belirlenmiştir ve fazlar kristal yapıda 60, 120 ve 180 saniyelik reaksiyon sürelerinde

ortaya çıkmıştır. Bu fazlara ek olarak 60 saniyelik ürün sentezinde karlit gözlenmiştir. 180 saniyelik reaksiyon sonrasında 240 ve 300 saniyelik reaksiyonlarda klorlu magnezyum borat oluşumu gözlenmezken; yapıda sadece borik asit fazı belirlenmiştir. 60 saniye reaksiyon süresinde pik şiddetleri en yüksek seviyeye ulaşırken; 180 saniye süren sentez sonrası en yüksek skorlu klorlu magnezyum borat üretimi gözlenmiştir.

Kullanılan hammadde oranları aynı; mikrodalga fırın güçleri farklı olan birinci set ve ikinci set reaksiyonları karşılaştırıldığında 360W 15 saniye reaksiyon süresince 1:1:8 oranı için en yüksek klorlu magnezyum borat skoru elde edildiği ortaya çıkmıştır.

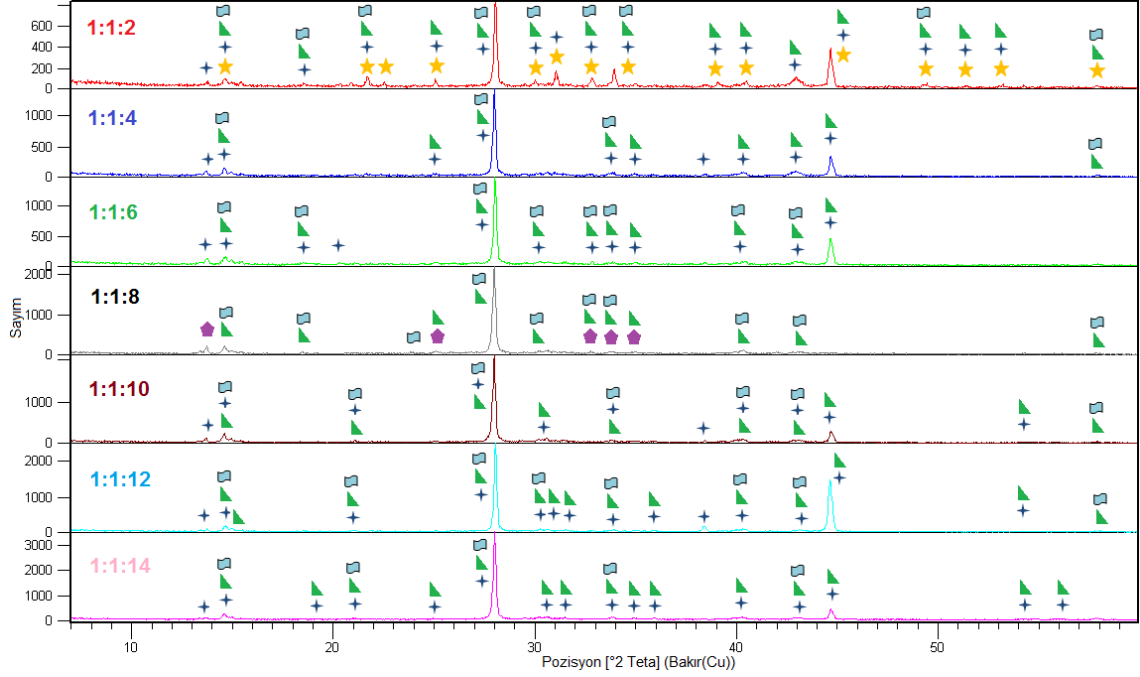


Şekil 3. 24 Set₂: Mc-H ile 180W, 1:1:8 oranında sentezlenen ürünlerin XRD paternleri

Gerçekleştirilen 2 set sentez reaksiyonları sonrası optimum sonuç veren 360W 15 saniye 1:1:8 reaksiyon parametreleri ile deneylere devam edilmiştir. 15 saniyelik reaksiyon süresi ve 360W reaksiyon gücü sabit tutulup oran taraması yapılmıştır. Oran taramasında ise magnezyum klorür heksahidrat ve magnezyum oksit miktarları sabit tutulup borik asit miktarı kademeli olarak artırılmıştır. Reaksiyonlar sonrası elde edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.25'te sunulmuştur.

Değişen borik asit miktarları incelendiğinde diğer deney setlerinde olduğu gibi en yüksek klorlu magnezyum borat skoru 1:1:8 oranında elde edilmiştir. Ek olarak 1:1:8 hammadde oranlı sentez üçüncü deney setinde karlit fazının oluştuğu tek reaksiyondur. Borik asit miktarı artırıldıkça beklendiği şekilde yapıdaki sasolit kristal fazında da artış gözlenmiştir. 1:1:8 oranının kullanıldığı sentez reaksiyonundan klorlu magnezyum borat skoru azalırken; magnezyum borat hidrat skoru artış göstermiştir.

Pik şiddetinin en yüksek seviyeye ulaştığı oran ise 1:1:14 olarak belirlenmiştir. Karlit ve sasolit kristal fazlarının skoru borik asit miktarının artırılması ile artmıştır ve deney setinde 1:1:14 oranında maksimum seviyeye ulaşmıştır.

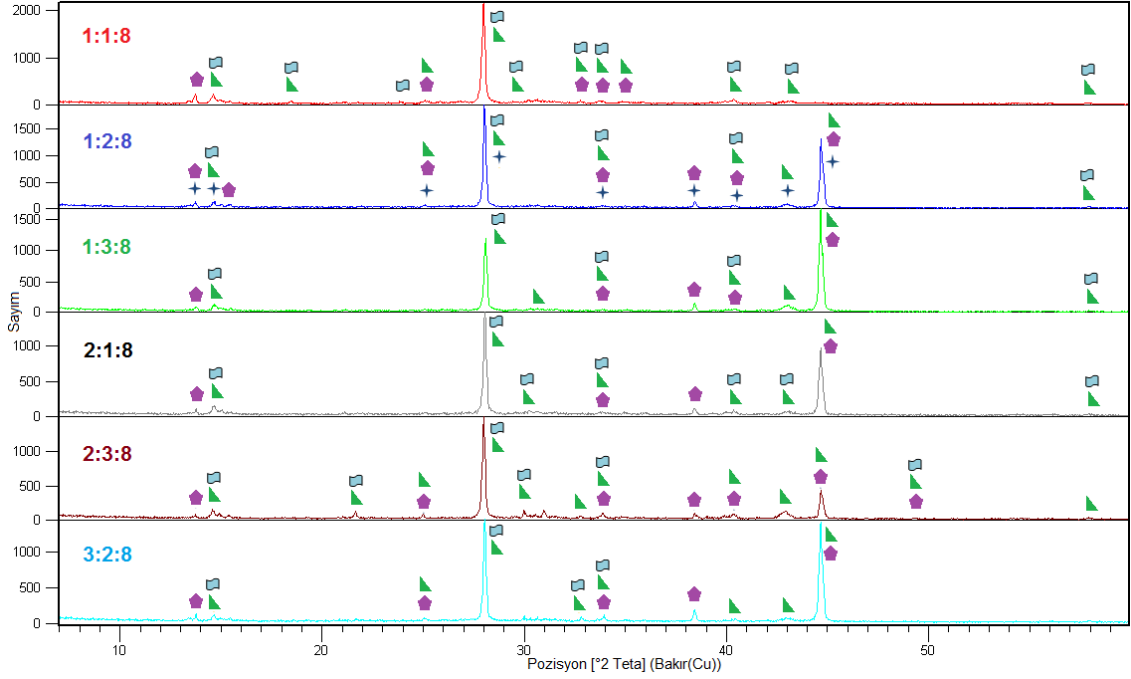


Şekil 3. 25 Set₃: Mc-H ile 360W, 15 saniyede sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (1:1:2 - 1:1:14)

Borik asit miktarı sabit tutularak magnezyum klorür heksahidrat ve magnezyum oksit miktarının değiştirildiği dördüncü deney seti reaksiyonları sonrası elde edilen ürünlerin XRD paternleri Şekil 3.26'daki gibidir.

Magnezyum oksit oranının 1:1:8'den 1:2:8'e artırıldığı ve diğer hammadde miktarının sabit bırakıldığı sentez reaksiyonunda karlit kristal faz skoru artarken; yapıdaki shabinit kristal faz skoru aynı oranda artış göstermiştir. Bu durum shabinit ve karlit fazlarının yapılarının benzer olduğunu ve birbirine dönüştüğünün kanıtıdır. Magnezyum oksit içeriği daha da artırıldığında (1:2:8'den 1:3:8'e) shabinit kristal faz skoru aynı kalırken karlit ve sasolit içeriğinde artış belirlenmiştir. Magnezyum oksit ve borik asit içeriğinin sabit tutulup magnezyum klorür heksahidrat miktarı artırıldığında shabinit ve sasolit skoru azalırken; karlit kristal faz skoru az miktarda artış göstermiştir. 2:1:8 ve 2.3:8 oranlarının kullanıldığı reaksiyonlar karşılaştırıldığında ise magnezyum içeriği artırıldıkça shabinit miktarı azalırken; sasolit ve karlit kristal faz skorunda artış gözlemlenmiştir. Bu durumda dördüncü deney setinde yürütülen reaksiyonlar sonrası

elde edilen ürünlerin XRD paternlerinden ve sonuçlarından da anlaşıldığı üzere borik asit ve magnezyum klorür heksahidrat içeriği sabit tutulurken magnezyum oksit miktarı artırıldığında yapıdaki shabinit kristal fazın azaldığı; buna karşın yapılarının benzer olduğu sonucuna vardığımız karlit içeriğinde ise artış olduğu belirlenmiştir. Magnezyum içerikleri hem magnezyum klorür heksahidrat hem de magnezyum oksitte artırıldığında ise klorlu magnezyum borat içeriklerinde azalma gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 26 Set₄: Mc-H ile 360W, 15 saniyede sentezlenen ürünlerin XRD paternleri (1:1:8 - 3:2:8)

Gerçekleştirilen deney setleri sonrası en yüksek klorlu magnezyum borat skoruna sahip sentez ürünün, 1:1:8 mol oranı, 360W ve 15 saniyelik deney parametlerinde gerçekleştiği belirlenmiştir.

Fazla borik asitten (sasolit) arındırma için 4 paralel olarak hazırlanan reaktifler reaksiyona tabi tutulduktan sonra elde edilen ürünler hidrotermal yöntemde anlatıldığı gibi yıkama sürecinden geçirilmiş ve her bir numunenin XRD analizi yapılmıştır.

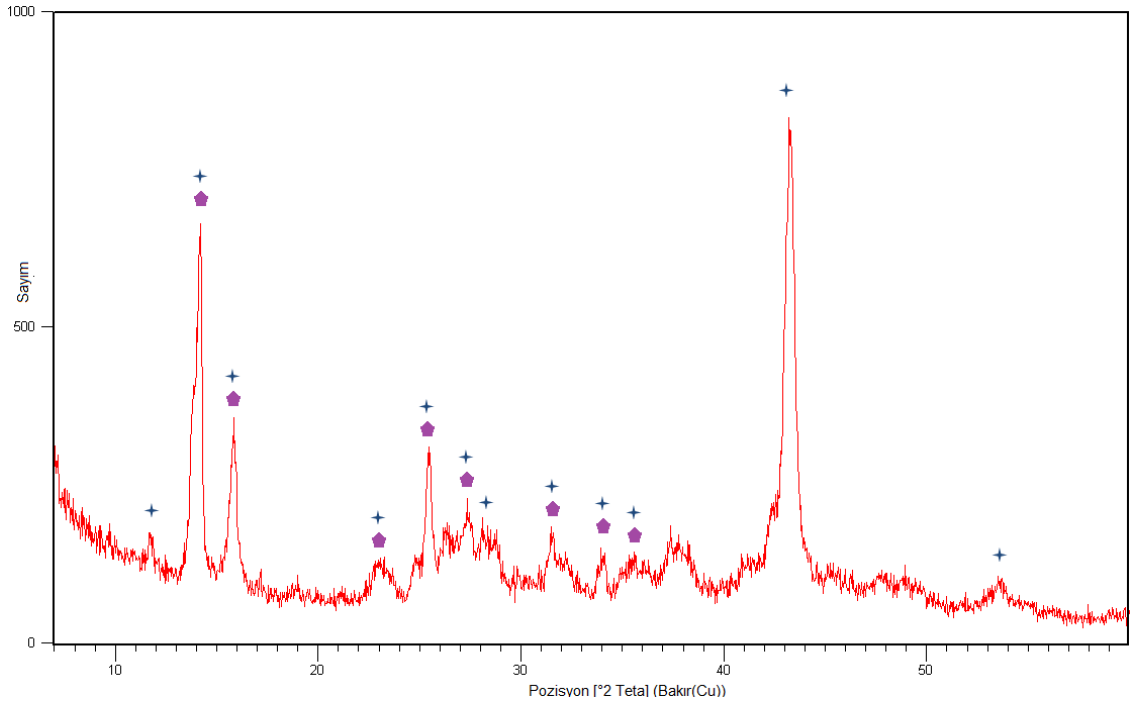
4 paralel olarak elde edilen ürünlerin yıkama sonrası XRD skorları Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3. 7 4 paralel olarak sentezlenen ürünlerin yıkama sonrası XRD skorları

Set	Güç (W)	Mc:Mo:H*	Süre (s)	XRD Skorlar	
				MgBH* +	Karlit ◆
5	360	1:1:8	15	9	11
				4	5
				1	5
				3	5

* Mc: MgCl₂.6H₂O, Mo: MgO, H: H₃BO₃, MgBH: MgO(B₂O₃)₃.6H₂O

Yıkama sonrası beklenildiği gibi yapıdaki sasolit kristal fazı kaybolmuştur. Birinci sette elde edilen kristal yapıdaki shabinit fazı da yıkama sonrası elde edilen numunelerde gözlemlenmemiştir. Yıkama sonrası shabinit kristal fazının ortaya çıkmaması shabinit kristal fazının sahip olduğu en büyük pikin ve borik asit karakteristik pikinin aynı yerde bulunması ve shabinit piklerinin karlit piklerini kapatması ile açıklanabilir. Yıkama sonrası elde edilen en yüksek klorlu magnezyum borat skoruna sahip birinci paralel ürünün XRD paterni Şekil 3.27’de verilmiştir.

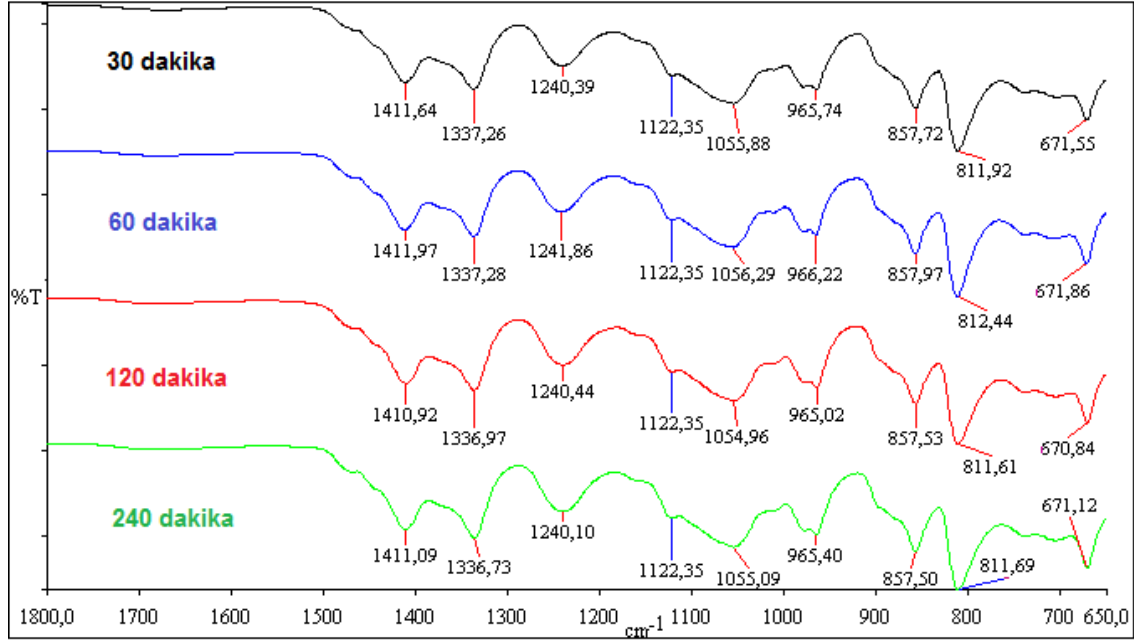


Şekil 3. 27 Set₅: 360W, 1:1:8 oranında yıkama sonrası elde edilen birinci paralelin XRD paterni

3.3 Sentezlenen Magnezyum Boratların FT-IR Sonuçları

3.3.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

Magnezyum klorür heksahidrat - sodyum hidroksit - borik asit ve magnezyum klorür heksahidrat - sodyum hidroksit - bor oksit hammaddeleri kullanılarak manyetik karıştırmalı hidrotermal yöntem ile sentezlenen ürünlerden elde edilen tüm magnezyum borat bileşiklerinin yapısı birbirine benzer olduğundan dolayı FT-IR spektrumları da yakınlık göstermektedir [104-109]. Şekil 3.28'de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, NaOH ve borik asit kullanılarak $80^\circ C$ 'de gerçekleştirilen denemelere ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Sentezlenen diğer ürünlere ait FT-IR spektrumları ise EK-A'da yer almaktadır.



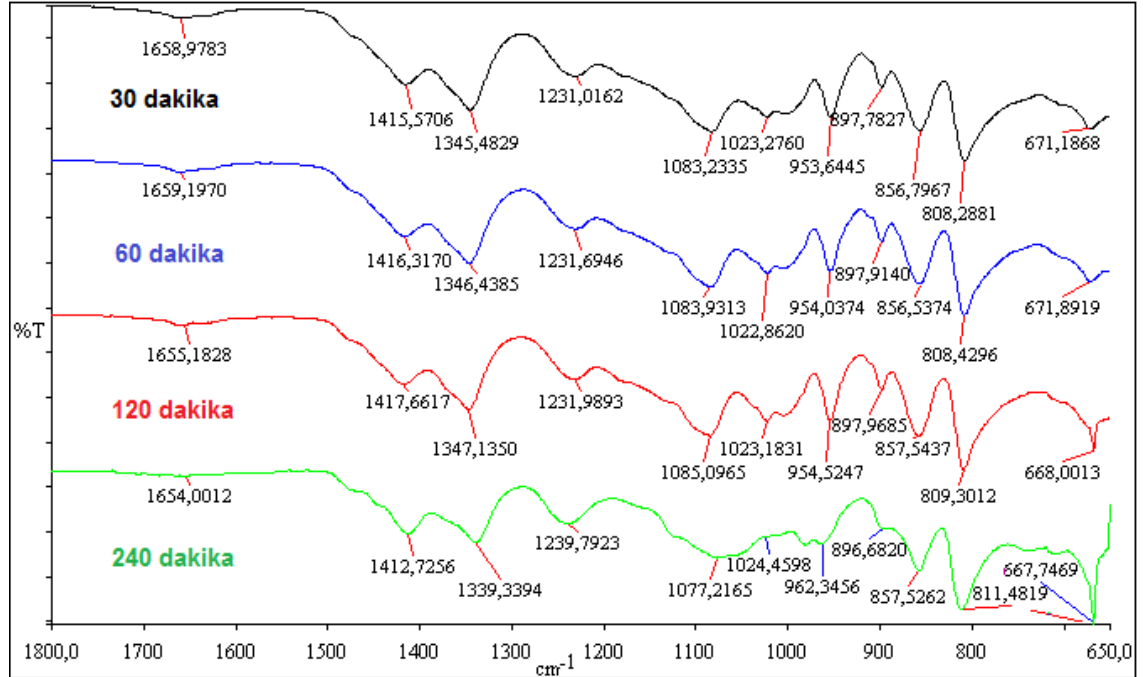
Şekil 3. 28 Mc-H varlığında $80^\circ C$ 'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları

Spektrumlarda 1800 cm^{-1} değeri üzerinde herhangi bir pik bulunmadığından dolayı değerlendirme için $1800\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$ arası titreşim frekansları kullanılmıştır. Spektrumda 1500 cm^{-1} 'den itibaren ortaya çıkan pikler mineral yapıdaki serbest H_2O 'dan kaynaklanmaktadır. $1500\text{ cm}^{-1} - 1300\text{ cm}^{-1}$ arasında belirlenen titreşim frekansları üç koordinatlı borun ($B_{(3)}-O$) asimetrik gerilmesini göstermektedir. $1300\text{ cm}^{-1} - 1200\text{ cm}^{-1}$ arasında düzlem içi hidroksil (OH^{-1}) eğilmesi belirlenmiştir. $1200\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$ arasında dört koordinatlı borun ($B_{(4)}-O$) asimetrik gerilmesi oluşmuştur. 1000

cm^{-1} - 900 cm^{-1} titreşim frekansları arasında üç koordinatlı borun ($\text{B}_{(3)}\text{-O}$) simetrik gerilmesi gözlemlenmiştir. 900 cm^{-1} - 870 cm^{-1} arasında dört koordinatlı borun ($\text{B}_{(4)}\text{-O}$) asimetrik gerilmesi belirlenirken; 870 cm^{-1} - 730 cm^{-1} titreşim frekansları arasında ise dört koordinatlı borun ($\text{B}_{(4)}\text{-O}$) simetrik gerilmesi gözlemlenmiştir. Spektrumun son piki ise 730 cm^{-1} - 650 cm^{-1} arasında ortaya çıkarken titreşim frekansı üç koordinatlı borun ($\text{B}_{(3)}\text{-O}$) gerilmesini temsil etmektedir.

Bor kaynağı olarak bor oksitin kullanıldığı hidrotermal yöntem ile magnezyum borat sentez reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin yapısı birbirine benzerlik gösterdiğinden dolayı FT-IR spektrumlarında da benzer pikler görülmüştür. Analiz sonrası elde edilen sonuçlar borik asitin kullanıldığı ilk sentez deney analiz verileri ile de paralellik göstermektedir.

Şekil 3.29'da $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH ve bor oksit hammaddelerinin kullanılmasıyla 90°C 'de elde edilen ürünlere ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Hidrotermal yöntemle yapılan diğer sentezlere ait FT-IR spektrumları EK-A'da sunulmuştur.



Şekil 3. 29 Mc-B varlığında 90°C 'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları

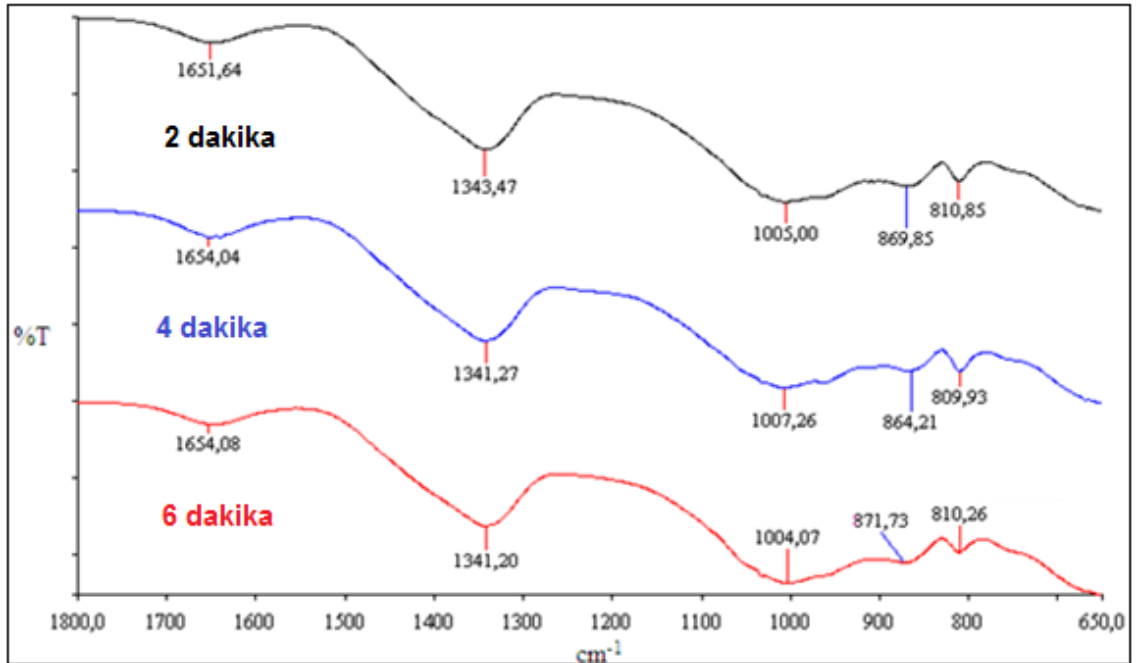
Bu analiz sonuçlarında da borik asitin kullanıldığı sentez verilerinde olduğu gibi 1800 cm^{-1} 'in üzerinde herhangi bir pik bulunmadığından tüm spektrumlar 1800 cm^{-1} - 650 cm^{-1} arasında sunulmuştur. 1500 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} arasında belirlenen titreşim

frekansları üç koordinatlı borun ($B_{(3)}-O$) asimetrik gerilmesini, 1300 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} arasında düzlem içi hidroksil (OH^{-1}) eğilmesini, 1200 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} arasında dört koordinatlı borun ($B_{(4)}-O$) asimetrik gerilmesini göstermektedir. 1000 cm^{-1} - 900 cm^{-1} titreşim frekansları arasında üç koordinatlı borun ($B_{(3)}-O$) simetrik gerilmesi, 900 cm^{-1} - 870 cm^{-1} arasında dört koordinatlı borun ($B_{(4)}-O$) asimetrik gerilmesi, 870 cm^{-1} - 730 cm^{-1} titreşim frekansları arasında ise dört koordinatlı borun ($B_{(4)}-O$) simetrik gerilmesi oluşmuştur. Üç koordinatlı borun ($B_{(3)}-O$) gerilmesi ise 730 cm^{-1} - 650 cm^{-1} arasında ortaya çıkmıştır.

3.3.2 Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi

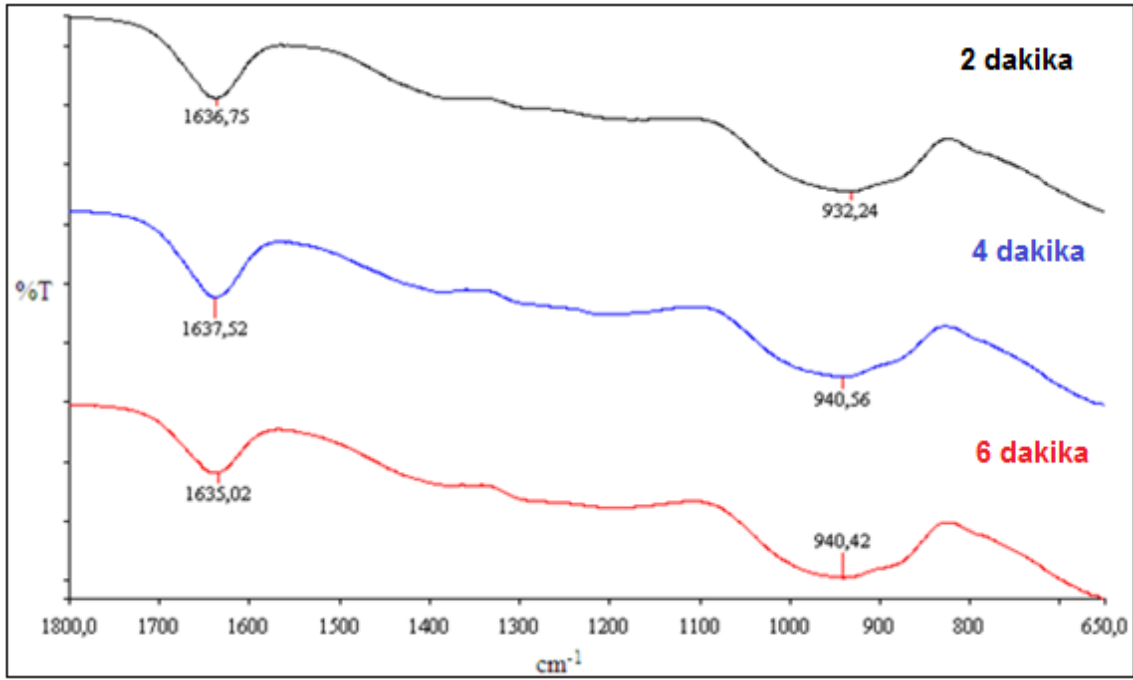
3.3.2.1 Ön denemeler

Mikrodalga yöntemi ile 270W güçte 1:2 oranında ($MgCl_2 \cdot 6H_2O:H_3BO_3$) 2, 4 ve 6 dakika süre ile gerçekleştirilen sentez reaksiyonları sonrası magnezyum borat karakteristik piklerine rastlanmamıştır. FT-IR analizi sonrası elde edilen pikler alüminanın (Al_2O_3) piklerini temsil etmektedir ve literatürdeki alümina FT-IR analiz verileri ile benzerlik göstermektedir [109].



Şekil 3. $30\text{ MgCl}_2 \cdot 6H_2O + H_3BO_3$ ile 1:2 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları

Hammadde olarak kalsine edilmiş magnezyum klorür ve borik asitin 1:2 oranında ($MgCl_2:H_3BO_3$) 270W güçte 2, 4 ve 6 dakika boyunca reaksiyona girdiği deneyler sonrası elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 3.31'deki gibidir. Sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları literatürdeki örnekleri ile benzerlik göstermektedir [104-110]. 1636 cm^{-1} civarındaki pik H-O-H gerilmesini göstermekte iken; $940\text{ cm}^{-1} - 930\text{ cm}^{-1}$ geniş bant aralığı ise üç koordinatlı borun ($B_{(3)}-O$) asimetrik gerilmesini temsil etmektedir.

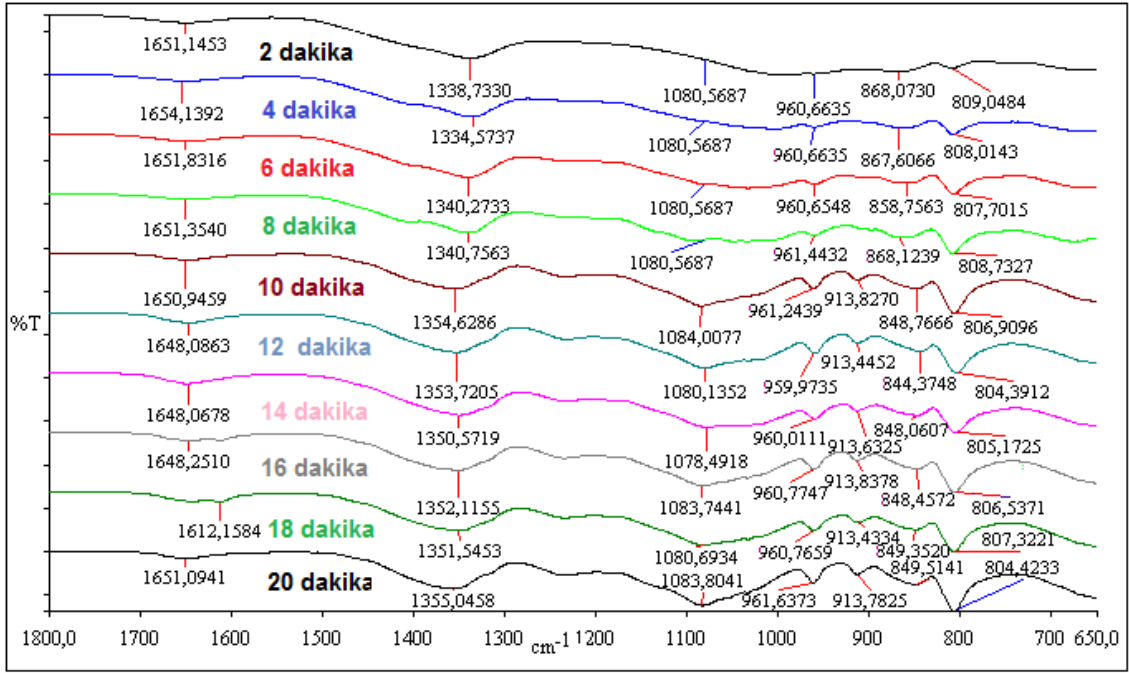


Şekil 3. 31 $MgCl_2 + H_3BO_3$ ile 1:2 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları

Katı-hal mikrodalga fırını yöntemi ile $MgCl_2$, H_3BO_3 ve saf su kullanılarak 1:4 oranında ($Mg:B$) 270W güç ile 2 - 20 dakika arasında gerçekleştirilen sentez reaksiyonları sonrası elde edilen tüm magnezyum borat bileşiklerinin yapısı Kıpçak'ın [89] çalışmasında katı hal mikrodalga fırın yöntemi ile üretilen magnezyum borat bileşiklerinin yapısı ve literatürdeki örnekleri [104-109] ile benzerlik göstermektedir.

Şekil 3.32'de 2 - 20 dakika arasında gerçekleştirilen deneylerin FT-IR analiz spektrumları verilmiştir. Spektrumdan da görüldüğü gibi yapıdaki karakteristik pikler ve bu piklere karşılık gelen gerilimler reaksiyon süresinin değiştirilmesi ile temel bir farklılık göstermemektedir.

1650 cm^{-1} civarındaki titreşim bandı H-O-H gerilmesinin bir göstergesi, bu gerilmenin oluşması ise yapıdaki kristal suyun varlığının bir kanıtıdır. 1360 cm^{-1} - 1330 cm^{-1} arasında üç koordinatlı borun ($\text{B}_{(3)}\text{-O}$) simetrik gerilmesi oluşmuştur. 1080 cm^{-1} civarındaki titreşim bandı dört koordinatlı borun ($\text{B}_{(4)}\text{-O}$) asimetric gerilmesinin bir göstergesidir. Üç koordinatlı borun ($\text{B}_{(3)}\text{-O}$) simetrik gerilmesi ise 970 cm^{-1} - 840 cm^{-1} geniş band aralığında gerçekleşmektedir. Son olarak; 810 cm^{-1} - 804 cm^{-1} band aralığında ise dört koordinatlı borun ($\text{B}_{(4)}\text{-O}$) simetrik gerilmesi oluşmaktadır.



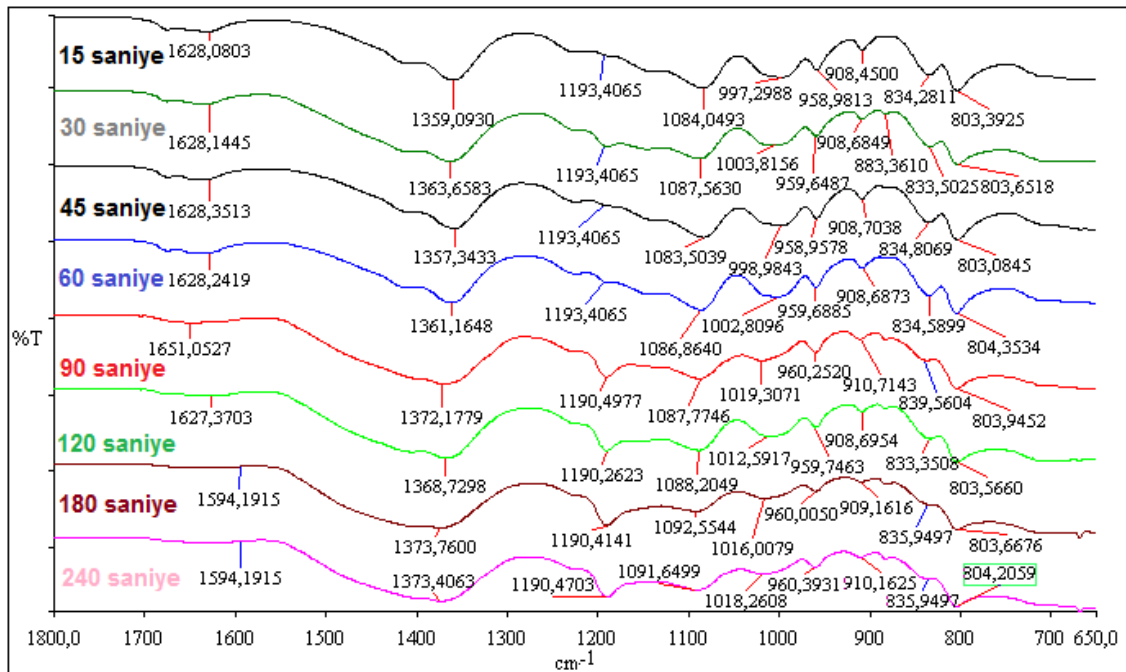
Şekil 3. 32 $\text{MgCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ile 1:4 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları

Katı-hal, mikrodalga fırını yöntemi ile sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrum pik şiddetleri ve piklere karşılık gelen gerilim verileri gibi birbirlerine çok yakın olmak ile birlikte; yine aynı yöntemle 2 - 20 dakika arasında yapılan ön denemelerde elde edilen ürünlerin FT-IR analiz sonuçları da benzerlik göstermektedir. Elde edilen analiz verileri literatürdeki örneklerin yapıları ile de benzerlik göstermiştir [104-109]. Ek olarak; Derun'un [93] farklı süre ve hammaddeler ile gerçekleştirdiği deneylerindeki FT-IR analiz sonuçları ile uyumlu olduğu da tespit edilmiştir.

3.3.2.2 MgCl₂.6H₂O, MgO ve H₃BO₃ Kullanılarak Gerçekleşen Sentezler

Şekil 3.33'de hammadde olarak MgCl₂.6H₂O, MgO ve H₃BO₃'ün 1:1:8 oranında kullanıldığı 360W güç ile farklı reaksiyon zamanlarında (15 - 240 saniye) yürütülen deneyler sonrası sentezlenen magnezyum borat minerallerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.

1800 cm⁻¹ üzerinde herhangi bir pik mevcut olmadığından dolayı tüm spektrumlar 1800 cm⁻¹ - 650 cm⁻¹ arasında sunulmuştur. 1600 cm⁻¹ civarında gözlenen titreşim bandı H-O-H gerilmesine ve yapıdaki kristal suyun varlığına işaret etmektedir. 1380 cm⁻¹ - 1350 cm⁻¹ arasındaki band üç koordinatlı borun (B₍₃₎-O) asimetrik gerilmesini ifade etmektedir. 1190 cm⁻¹ civarındaki titreşim bandı düzlem içi B-O-H gerilmesinin göstergesidir. 1080 cm⁻¹ civarındaki bandlar dört koordinatlı borun (B₍₄₎-O) asimetrik gerilmesini oluştururken; üç koordinatlı borun (B₍₃₎-O) asimetrik gerilmesi 1010 cm⁻¹ - 900 cm⁻¹ titreşim band aralığında gözlemlenmektedir. 803 cm⁻¹ civarında gözlemlenen band ise düzlem dışı hidroksil (OH⁻¹) eğilmesini ifade etmektedir.



Şekil 3. 33 Set₁: Mc-H ile 360W, 1:1:8 oranındaki sentez ürünlerin FT-IR spektrumları

Aynı hammadde ve oranlarla, 180W ve farklı zamanlarda (60 - 300 saniye) gerçekleştirilen deney setinden elde edilen ürünlerin FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde 360W güç ile yürütülen deneylerdeki sentezlenen ürünlerin analiz

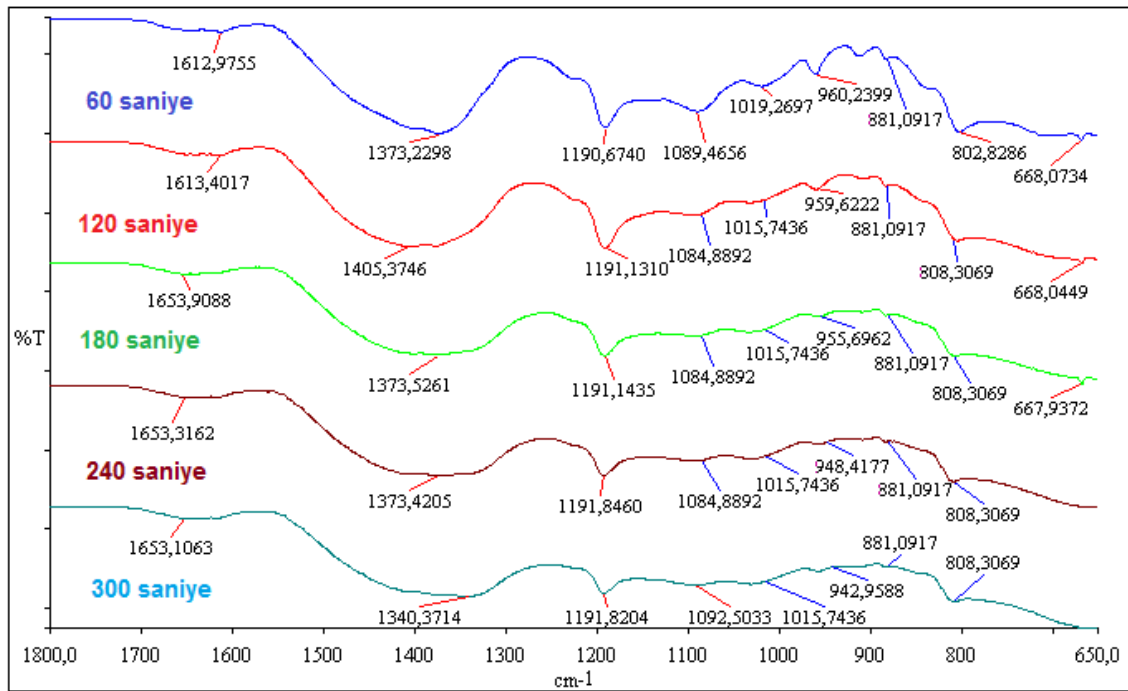
verileri paralellik göstermektedir. $MgCl_2 \cdot 6H_2O:MgO:H_3BO_3$ için aşağıda da belirtilen farklı hammadde oranları ile 360W güçte ve 15 saniyede gerçekleştirilen sentez reaksiyonları sonrası elde edilen ürünlerin FT-IR analiz sonuçları ise Şekil 3.33 ve Şekil 3.34'teki veriler ile de uyumluluk göstermektedir ve sonuçlar Ek A'da sunulmuştur.

•Set₃: 1:1:2, 1:1:4, 1:1:6, 1:1:8, 1:1:10, 1:1:12, 1:1:14;

•Set₄: 1:2:8, 1:3:8, 2:1:8, 2:3:8, 3:2:8

Şekil 3.34'de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, MgO ve H_3BO_3 'ün 180W güçte, 1:1:8 oranından yapılan 60, 120, 180, 240 ve 300 saniyelik sentezlerin FT-IR spektrumları verilmiştir.

Analiz sonuçları incelendiğinde Şekil 3.33'te sunulan 360W güçte gerçekleştirilen deneyler sonrası elde edilen ürünlerin analiz verileri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.33'dan farklı olarak Şekil 3.34'te 60, 120 ve 180 saniyelik reaksiyon sürelerinde 668 cm^{-1} bandı civarında üç koordinatlı bor anyonunun karakteristik piki gözlemlenmiştir. Bu titreşim bandının belirlenmesi ise sentezlenen ürünün $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$ içerdiğinin göstergesi olarak yorumlanmıştır [81].

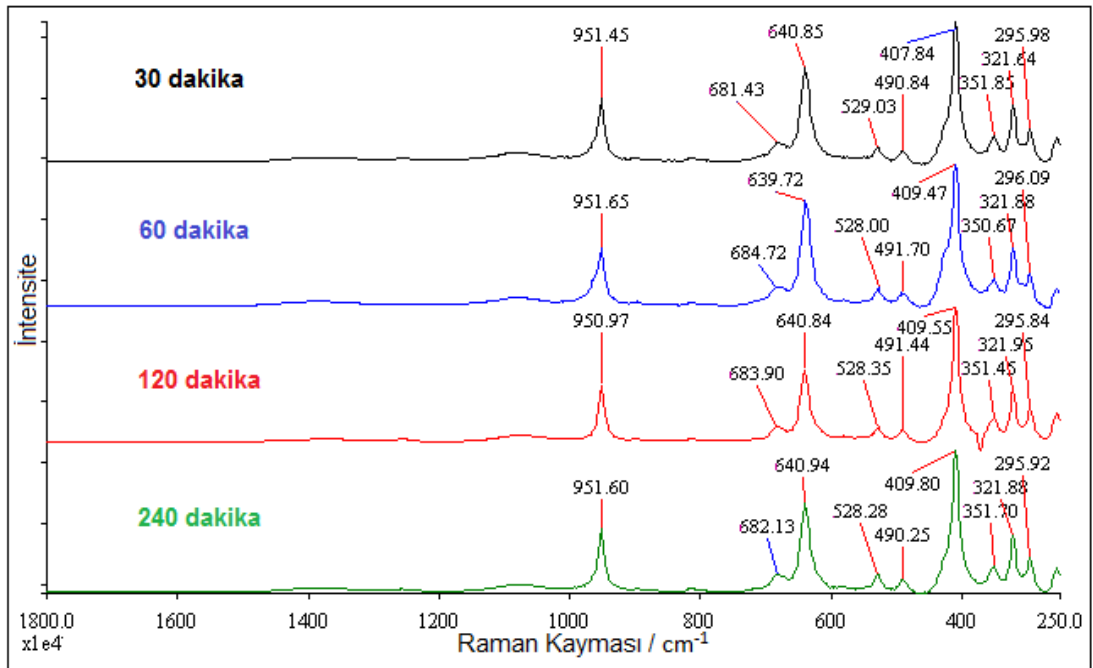


Şekil 3. 34 Set₂: Mc-H ile 180W, 1:1:8 oranındaki sentez ürünlerin FT-IR spektrumları

3.4 Sentezlenen Magnezyum Boratların Raman Sonuçları

3.4.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

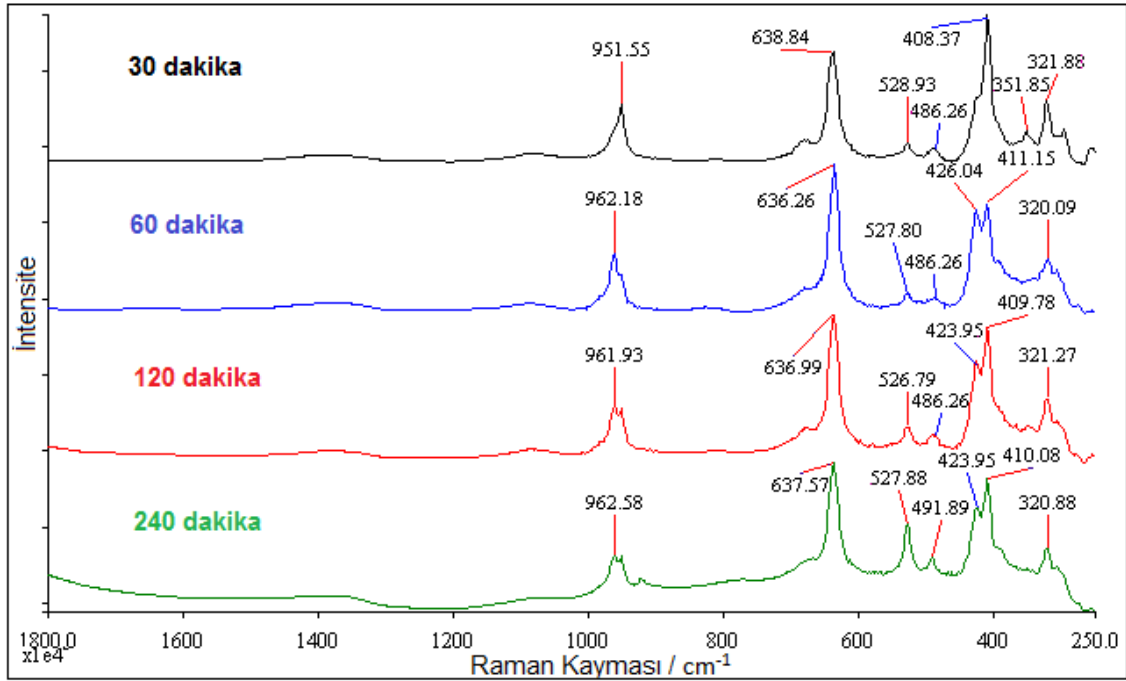
Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin Raman analiz verileri incelendiğinde ürün yapılarının birbirine benzer olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar literatürdeki magnezyum borat Raman analiz verileri ile de karşılaştırılmış ve sentezlenen magnezyum borat yapıları ile benzerlik gösterdiği gözlenmiştir [110-112]. Şekil 3.35'te $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, NaOH ve borik asit hammaddeleri kullanılarak $100^\circ C$ 'de manyetik karıştırmalı reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin Raman spektrumları yer almaktadır. Sentezlenen diğer magnezyum borat numunelerine ait Raman spektrumları EK-B'de sunulmuştur. Raman spektrumlarında 1400 cm^{-1} civarındaki bantlar $B_{(3)}-O$ asimetrik gerilmesine aittir. $960\text{ cm}^{-1} - 950\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantlar $B_{(3)}-O$ un simetrik gerilmesinin varlığını göstermektedir. 640 cm^{-1} civarındaki bant $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$ 'nin karakteristik pikini yansıtmaktadır. 530 cm^{-1} civarında gözlenen pik üç koordinatlı ve dört koordinatlı borun ($B_{(3)}-O/B_{(4)}O$) gerilmesini ifade etmektedir. 490 cm^{-1} , 407 cm^{-1} ve 321 cm^{-1} civarında ortaya çıkan bantlar dört koordinatlı borun ($B_{(4)}-O$) gerilmesini göstermektedir. $[B_5O_6(OH)_4]^-$ gerilmesi ise 350 cm^{-1} civarında gözlenen bantı temsil etmektedir.



Şekil 3. 35 Mc-H varlığında $100^\circ C$ 'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları

Şekil 3.36'da 100°C'de hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile MgCl₂.6H₂O, NaOH ve bor oksitin kullanıldığı sentez reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin Raman spektrumları yer almaktadır.

Aynı yöntem ve aynı hammaddeler kullanılarak 80°C ve 90°C'de üretilen ürünlerin, Raman spektrum sonuçları Ek B'de sunulmuştur; bu deney setlerinin analiz sonuçları incelendiğinde FT-IR sonuçları gibi birbirine benzerlik gösterdiği görülmüştür.



Şekil 3. 36 Mc-B varlığında 100°C'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları

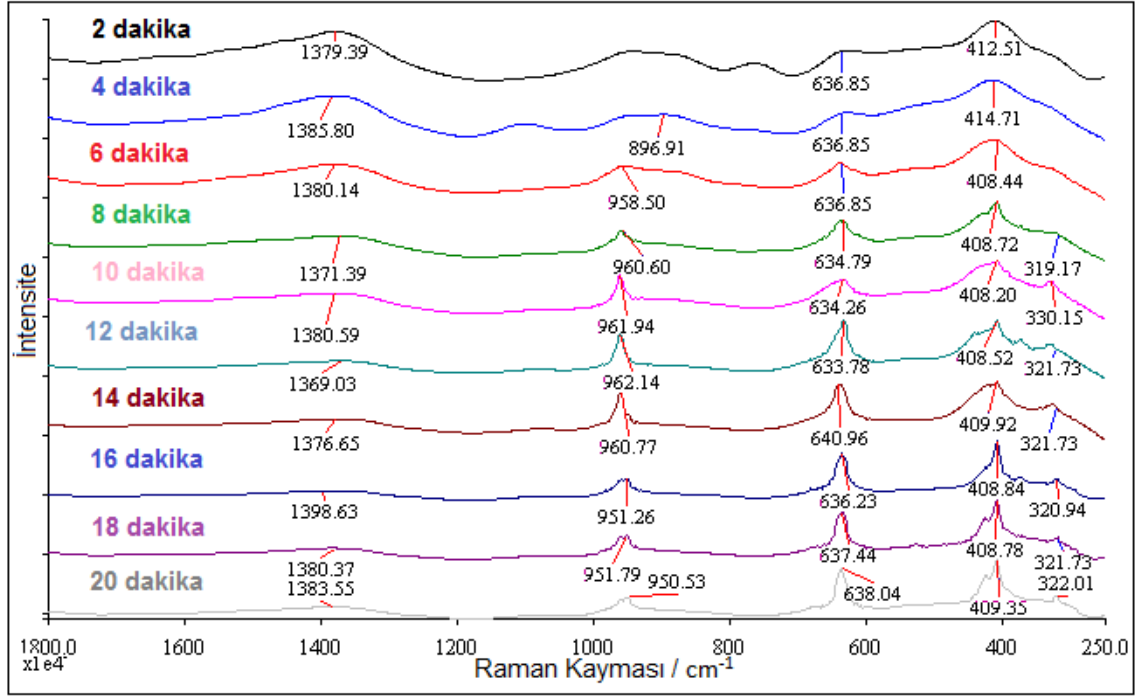
3.4.2 Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi

3.4.2.1 Ön Denemeler

Katı-hal, mikrodalga fırını yöntemi ile elde edilen ürünlerin Raman spektrum verileri incelendiğinde FT-IR spektrum sonuçları gibi birbirlerine benzediği belirlenmiştir; fakat hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin Raman spektrum verileri ile karşılaştırıldığında, karakteristik piklerin gerilim verilerinin benzer olduğu, pik şiddetlerinde ise farklılıklar olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 3.37'de MgCl₂, H₃BO₃ ve saf su kullanılarak 1:4 oranında (Mg:B) 270W güç ile 2 - 20 dakika arasında gerçekleştirilen deneylerin Raman spektrumları sunulmuştur.

1390 cm^{-1} - 1360 cm^{-1} arasında gözlemlenen band üç koordinatlı borun ($\text{B}_{(3)}\text{-O}$) asimetrik gerilmesini temsil etmektedir. 960 cm^{-1} civarındaki bandlar ise $\text{B}_{(3)}\text{-O}'$ un simetrik gerilmesini ifade etmektedir. 2 ve 4 dakikalık reaksiyon sürelerinde gözlenmeyen gerilimin pik şiddeti ise 10. dakikadan sonra artmıştır. 640 cm^{-1} civarında gözlemlenen bandlar $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ 'in karakteristik pikidir ve pik şiddeti 8. dakikalık reaksiyondan sonra artış göstermiştir. Dört koordinatlı borun ($\text{B}_{(4)}\text{-O}$) gerilmesinin belirlendiği band aralığı ise 415 cm^{-1} - 315 cm^{-1} 'dir.



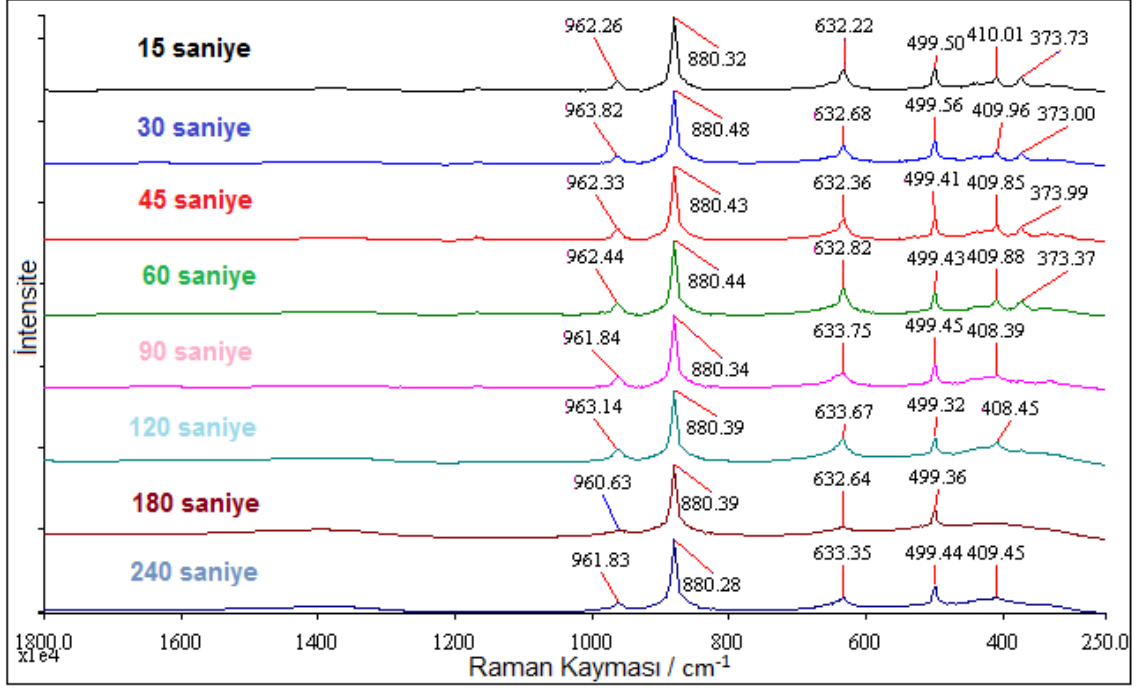
Şekil 3. 37 MgCl_2 ve H_3BO_3 ile 1:4 oranında 270W güç ile sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları

3.4.2.2 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO ve H_3BO_3 Kullanılarak Gerçekleşen Sentezler

Katı-hal, mikrodalga fırını yöntemi ile gerçekleştirilen Set 1 ve Set 2 deneyleri sonrası elde edilen Raman spektrum sonuçları da FT-IR spektrum sonuçları gibi birbiri ile benzeşik göstermektedir. Şekil 3.38'de magnezyum klorür heksahidrat, magnezyum oksit ve borik asidin 360W güçte, 1:1:8 oranında 15 ile 240 saniye arasında değişen reaksiyon sürelerinde üretilen magnezyum borat minerallerinin (Set 1) Raman spektrumları verilmiştir. Set 2'nin Raman spektrumları ise EK-B'de sunulmuştur.

Elde edilen Raman spektrumları değerlendirildiğinde 964 cm^{-1} - 960 cm^{-1} arasında gözlemlenen band üç koordinatlı borun ($\text{B}_{(3)}\text{-O}$) simetrik gerilmesinin bir göstergesidir.

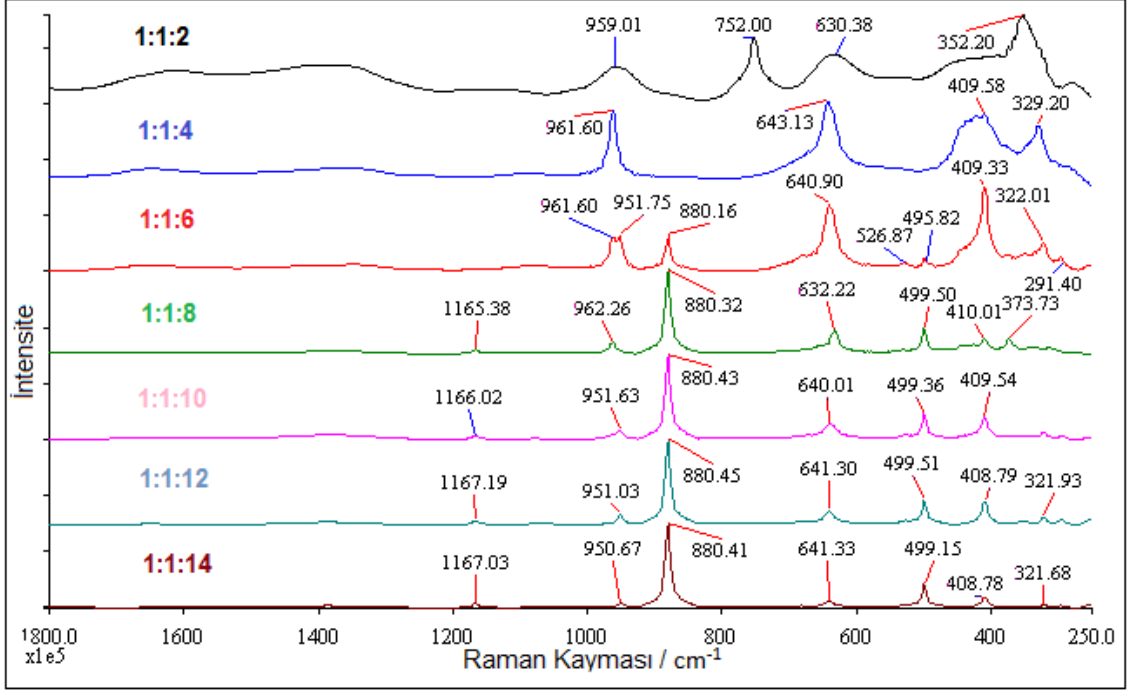
880 cm^{-1} civarında ortaya çıkan titreşim bandı H_3BO_3 'ün karakteristik pikidir. 634 cm^{-1} - 632 cm^{-1} arasında gözlemlenen band $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$; 499 cm^{-1} civarında belirlenen band $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ karakteristik pikidir. Dört koordinatlı borun ($\text{B}_{(4)}\text{-O}$) gerilmesinin gözlemlendiği band aralığı ise 410 cm^{-1} - 370 cm^{-1} 'dir.



Şekil 3. 38 Set₁: Mc-H ile 360W, 1:1:8 oranındaki sentez ürünlerin Raman spektrumları Borik asit miktarları değiştirilerek gerçekleştirilen üçüncü deney seti sonrası elde edilen ürünlerin Raman spektrum sonuçları sadece borik asit miktarı serbest tutulup; magnezyum klorür heksahidrat ve magnezyum oksit miktarları değiştirilerek gerçekleştirilen dördüncü deney seti Raman spektrum verileri ile benzerlik göstermektedir. 360W güçte 15 saniyede 1:1:2 - 1:1:14 arasındaki sentez reaksiyonlarının Raman spektrum sonuçları Şekil 3.39'daki gibidir. Set 4 Raman verileri ise EK-B'de sunulmuştur.

964 cm^{-1} - 950 cm^{-1} arasında gözlemlenen band üç koordinatlı borun ($\text{B}_{(3)}\text{-O}$) simetrik gerilmesini ifade etmektedir ve borik asit miktarı artıkça pik şiddeti azalmıştır. Bazı Raman spektrumlarında 880 cm^{-1} civarında ortaya çıkan titreşim bandı H_3BO_3 'ün karakteristik pikidir ve beklenildiği üzere borik asit miktarı artıkça pik şiddetinde de artış gözlenmiştir. 752 cm^{-1} 'de gözlemlenen band sadece $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ karakteristik piki değil, aynı yapıya sahip $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$ 'nin de karakteristik pikidir. 643 cm^{-1} - 630 cm^{-1}

arasında gözlemlenen band $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$; 499 cm^{-1} civarında belirlenen band ise $[B_3O_3(OH)_4]^-$ karakteristik pikidir [112]. $410\text{ cm}^{-1} - 370\text{ cm}^{-1}$ arasında ve $329\text{ cm}^{-1} - 321\text{ cm}^{-1}$ band aralığında dört koordinatlı borun ($B_{(4)}-O$) gerilmesi gözlemlenmiştir. Sadece 1:1:2 oranında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu gözlenen 352 cm^{-1} civarındaki band $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ karakteristik pikidir ve 1:1:2 oranındaki sentez reaksiyonundan sonra pik kaybolmuştur.



Şekil 3. 39 Set₃: Mc-H ile 360W, 15 saniyedeki sentez ürünlerin Raman spektrumları

3.5 Sentezlenen Magnezyum Boratların B₂O₃ Analizleri

3.5.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin bor oksit (B₂O₃) analizlerinin sonuçları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Manyetik karıştırma yöntemiyle sentezlenen ürünler arasında en düşük %B₂O₃ oranı hammadde olarak MgCl₂.6H₂O, NaOH ve borik asit kullanıldığı deneylerden elde edilen ürünlerdir. MgCl₂.6H₂O, NaOH ve bor oksit ile yapılan sentezler sonucu elde edilen ürünler en yüksek B₂O₃ içeriğine sahiptir.

Borik asit ile yürütülen deney seti reaksiyonları sonucu B_2O_3 içeriği %53.38 ile %44.18; bor oksit ile yapılan sentezlerde ise B_2O_3 içeriği %54.86 ile %50.72 arasında değişen ürünler elde edilmiştir. Borik asitin bor kaynağı olarak kullanıldığı deneylerde B_2O_3 içeriği reaksiyon süresi ile önemli ise bir değişiklik göstermezken; sıcaklık parametresinin analiz verilerindeki rolü büyüktür. Bor oksitin hammadde olarak kullanıldığı deneylerde $100^\circ C$ 'de gerçekleştirilen deney seti haricindeki reaksiyonlarda karşılaştırma yapabilecek derece büyük değişim gözlemlenmemiştir. Teorik olarak magnezyum borat minerallerinin bor oksit miktarları %55 civarında değişmektedir [89].

Çizelge 3. 8 Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin B_2O_3 sonuçları

Sıcaklık ($^\circ C$)	Süre (dk)	Mc-H* (%)	Mc-B* (%)
80	30	47.09 \pm 0.52	54.48 \pm 2.66
	60	49.32 \pm 1.57	54.86 \pm 0.53
	120	48.94 \pm 2.10	54.67 \pm 2.39
	240	46.35 \pm 2.62	53.73 \pm 3.19
90	30	50.36 \pm 1.80	54.48 \pm 2.66
	60	52.00 \pm 1.54	54.48 \pm 2.66
	120	52.91 \pm 0.26	54.86 \pm 2.13
	240	53.38 \pm 2.89	54.48 \pm 2.66
100	30	44.18 \pm 1.80	50.72 \pm 2.66
	60	47.09 \pm 2.83	54.48 \pm 2.66
	120	47.63 \pm 0.51	50.72 \pm 2.66
	240	48.72 \pm 0.51	50.72 \pm 2.66

* Mc: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, H: H_3BO_3 , B: B_2O_3

3.5.2 Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi

Katı-hal, mikrodalga fırını yöntemi ile magnezyum klorür heksahidrat, magnezyum oksit ve borik asitten, 360W güçte, 1:1:8 mol oranında, yıkama sonrası elde edilen 4 paralel ürünün bor oksit miktarlarının analizleri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Analiz verilerine göre katı-hal mikrodalga yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin bor oksit içeriklerinin %26.91±3.59 ile %24.37±2.87 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 3. 9 Katı-Hal, mikrodalga yöntemi ile sentezlenen magnezyum borat minerallerinin B₂O₃ sonuçları

Güç (W)	Süre (s)	Mc:Mo:H Oranı	B ₂ O ₃ (%)
360	15	1:1:8	26.81 ± 2.30
			26.91 ± 2.15
			24.37 ± 2.87
			26.91 ± 3.59

* Mc: MgCl₂.6H₂O, Mo: MgO, H: H₃BO₃

3.6 Sentezlenen Magnezyum Boratların SEM Görüntüleri

3.6.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

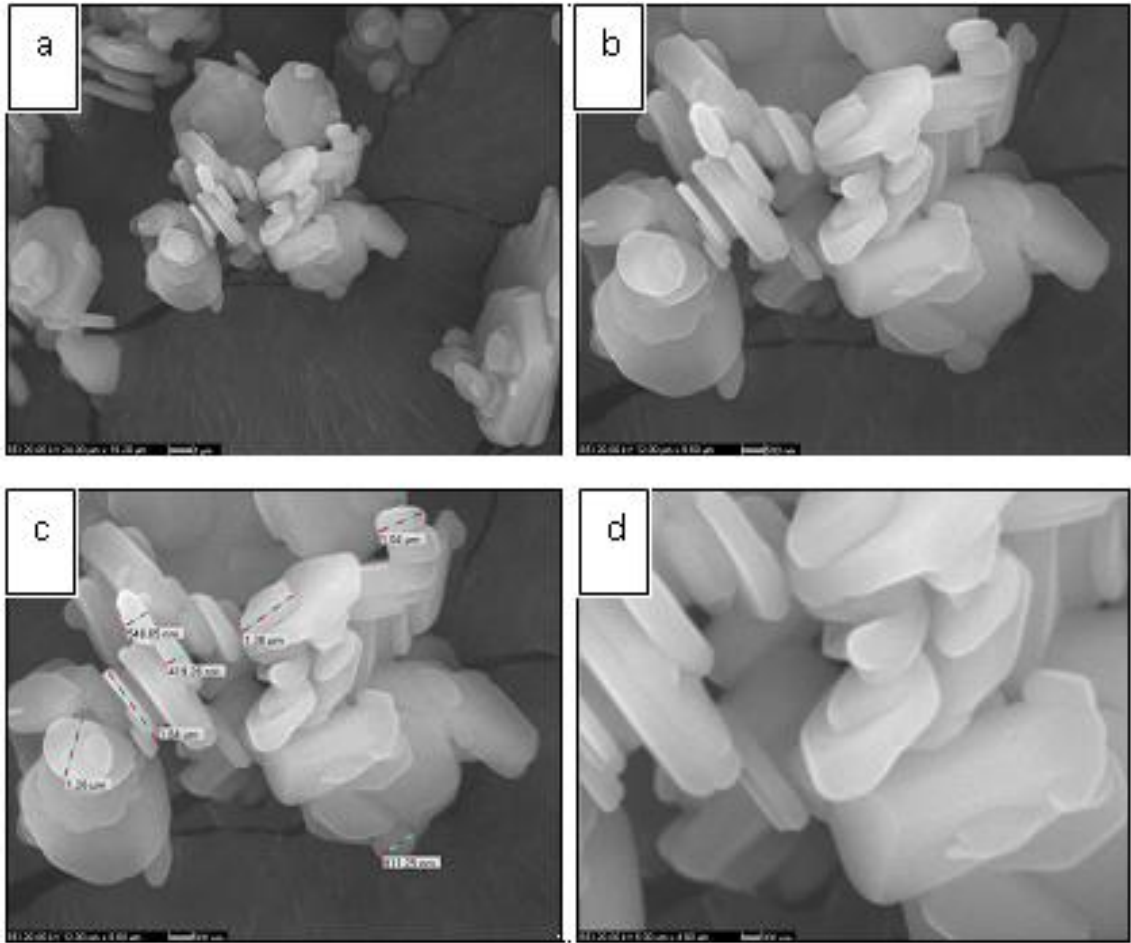
Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi sentezlenen ürünlerden saf olanların yüzey morfolojileri ve tane boyutları SEM analizi ile incelenmiştir.

3.6.1.1 MgCl₂.6H₂O - Borik Asit (Mc-H)

Hidrotermal yöntem ile MgCl₂.6H₂O, borik asit kullanılarak 80°C'de 120 ve 240 dakikada; 90°C'de 30, 60, 120, 240 dakikada ve 100°C'de 30 dakikada gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu saf mkalisterit elde edilmiş ve bu minerallerin SEM analizleri yapılmıştır.

80°C'de 120 dakikalık sentez reaksiyon sonucu oluşan saf mkalisteritin yüzey morfolojisini gösteren SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.40'ta verilmiştir.

Şekil 3.40'ta de görüldüğü gibi sentezlenen ürün kristal yerleşimi düzensizdir; hegzagonal ve yuvarlak yapıdaki kristallerin aglomere olması ve üst üste binmesi sonucu daha büyük yapıdaki kristaller saydam renkli olarak görülmektedir. Elde edilen mkalisterit minerallerinin tane boyutu 1.84 µm ile 420 nm arasında değişkenlik göstermektedir.

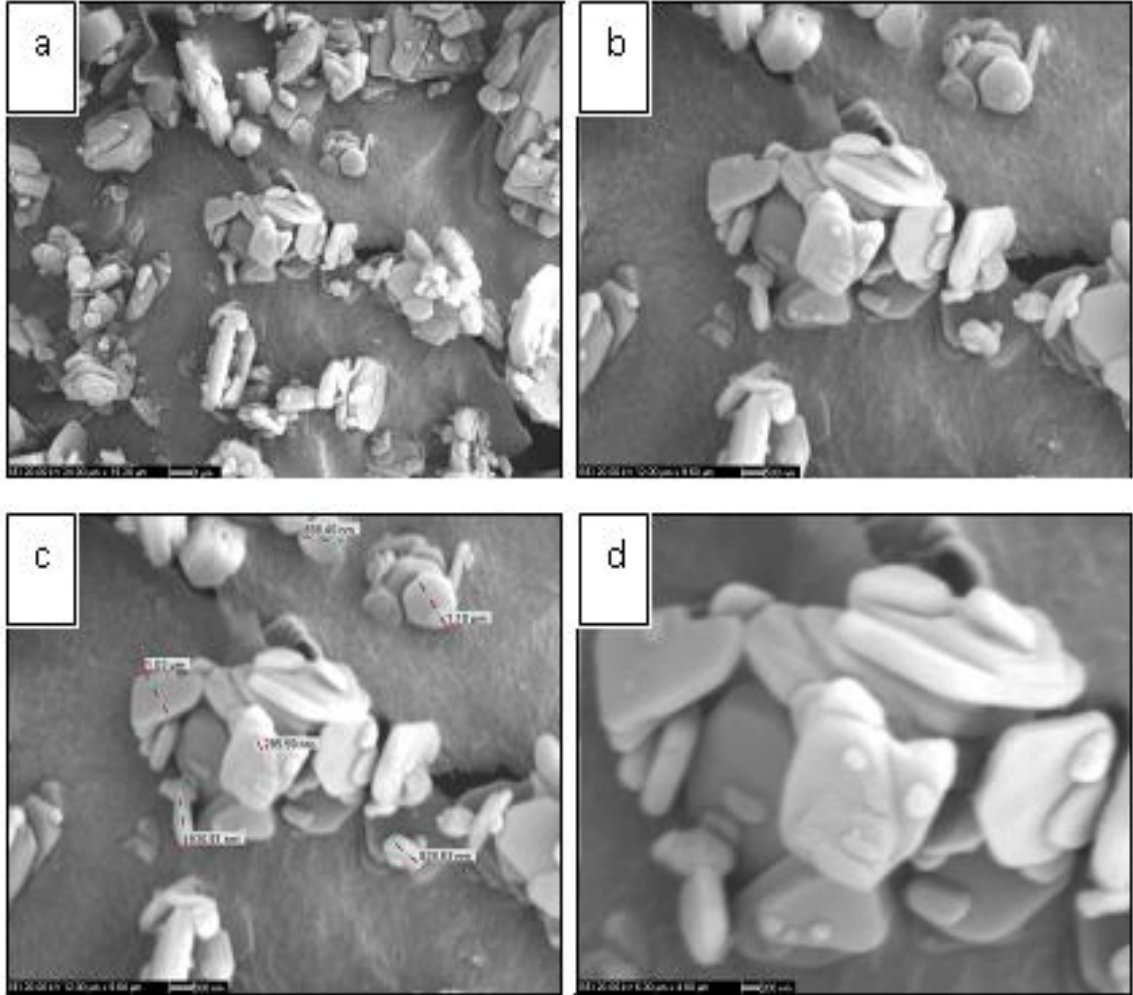


Şekil 3. 40 Mc-H varlığında 80°C'de 120 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme)

Sıcaklığın sabit tutulduğu reaksiyon süresinin ise artırılarak 240 dakika belirlendiği reaksiyon seti sonrası elde edilen saf mkalisteritin SEM yüzey görüntüleri Şekil 3.41'deki gibidir.

120 dakikalık reaksiyona göre daha fazla aglomere olmuş kristal yapının gözleendiği mineralde tane boyutu arasındaki düzensizlik daha fazla olup, tane boyutu 1.10 µm ile

285 nm değişkenlik göstermiştir. Reaksiyon süresinin artması kristal fazda bir değişikliğe yol açmazken; tane boyutunda azalma gözlemlenmiştir. Küçük hacimli kristallerin büyük hacimli kristaller üzerinde dağıldığı kristallerin bazıları çapraz kesit boyunca uzanırken; bazı kristallerin ise eksen boyunca yerleştiği görülmüştür [113].

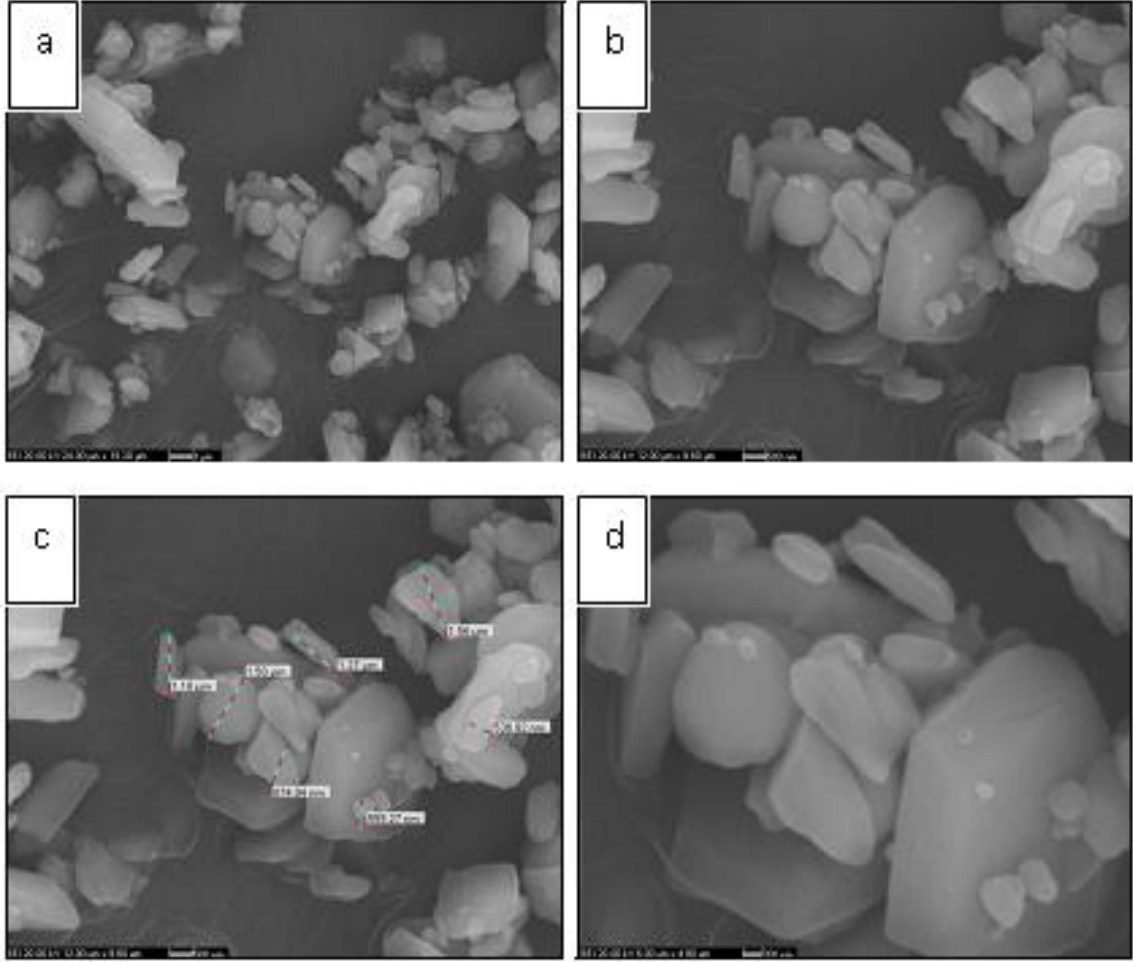


Şekil 3. 41 Mc-H varlığında 80°C’de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme)

90°C’de gerçekleştirilen dört farklı reaksiyon süresinde gerçekleştirilen deney setinde de saf mkalisterit elde edilmiştir.

Üretilen magnezyum borat minerallerinin tane boyutları 30 dakika için 1.20 µm ile 535 nm arasında, 60 dakika için 2 µm ile 510 nm arasında, 120 dakika için 1.40 µm ile 320 nm arasında, 240 dakika için ise 4.40 µm ile 360 nm arasında değişim göstermiştir. Maksimum tane boyutunun artan reaksiyon süresi ile beraber gözle görülür bir şekilde arttığı gözlenirken; minimum tane boyutunun ise azaldığı belirlenmiştir.

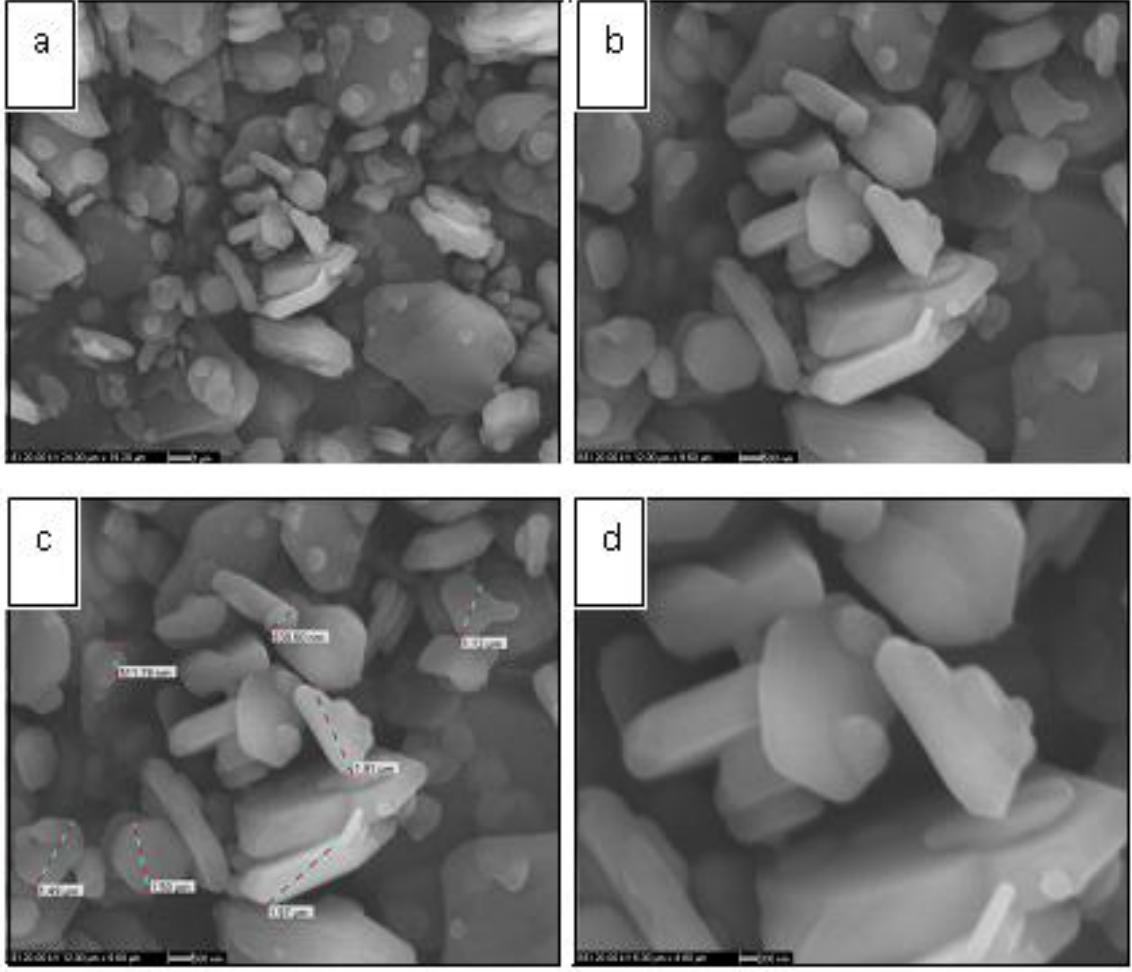
Şekil 3.42'de 90°C sıcaklıkta 30 dakika süresince sentezlenen saf mkalisterite ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu koşullarda sentezlenen mkalisterit mineralleri çok düzlemlî ve keskin kenarlı olup; kristaller arasında yerel bloklaşmalar belirlenmiştir.



Şekil 3. 42 Mc-H varlığında 90°C'de 30 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme)

Reaksiyon sıcaklığının 90°C, reaksiyon süresinin 60 dakika olduğu koşullarda sentezlenen mkalisterit beyaz, çok düzlemlî ve katmanlı bir yapı sergilerken tane boyutunda homojen oluşum sağlanamamıştır. Mineralin büyütülmüş görüntüsünde ise tane boyutunun daha az olduğu kristallerin düzensiz şekil ve biçimde kümelenmiş olarak yerleştiği gözlemlenmiştir.

Şekil 3.43'te 60 dakika boyunca 90°C'de gerçekleştirilen reaksiyonla sentezlenen mkalisteritin yüzey özellikleri sunulmuştur. Saf mkalisteritin elde edilen diğer reaksiyon koşulları olan 90°C 120 dakika ve 90°C 240 dakikaya ait SEM görüntüleri EK-C'de verilmiştir.

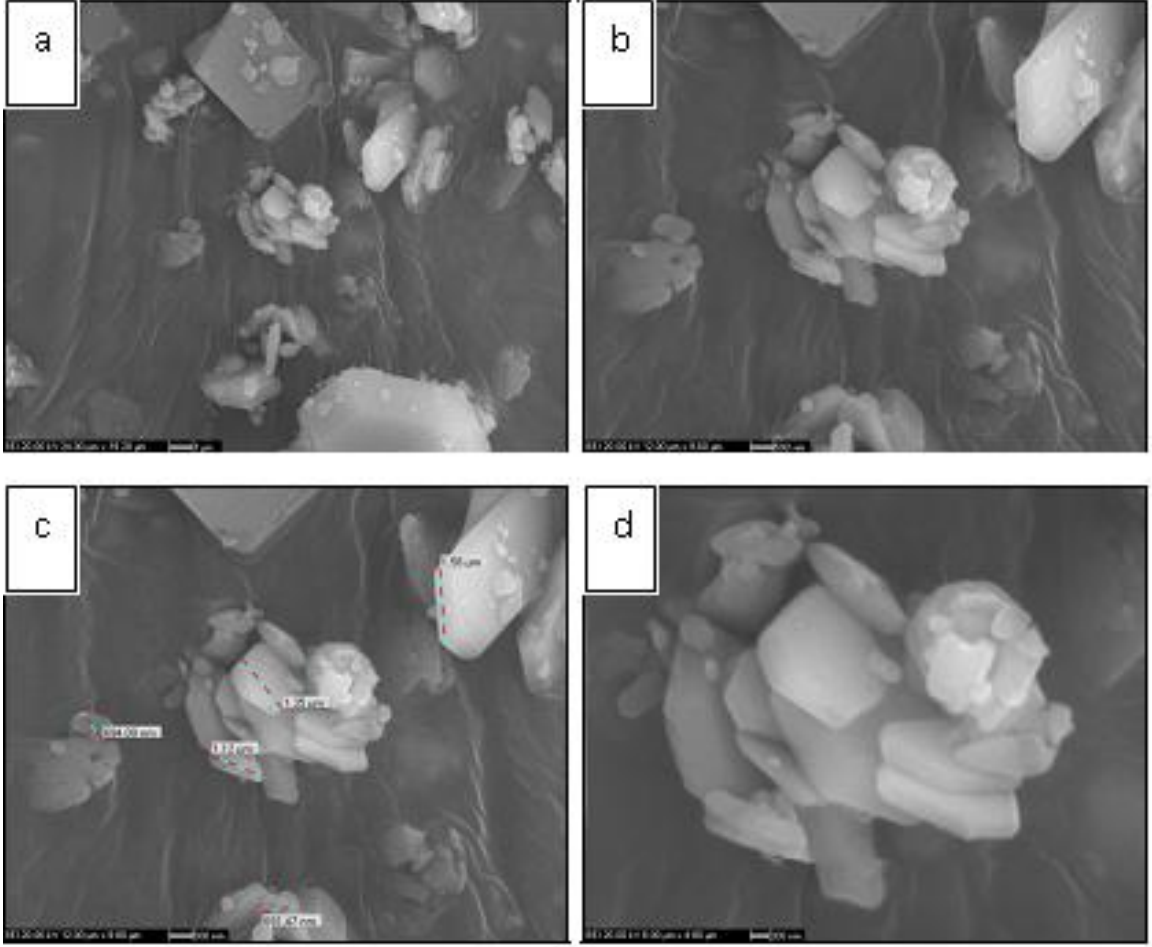


Şekil 3. 43 Mc-H varlığında 90°C'de 60 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme)

100°C sıcaklıkta ve 30 dakikada gerçekleştirilen sentez ürünlerinin SEM görüntüleri ile yüzey özellikleri ve tane boyutları incelendiğinde kristal yerleşimin, mineral şekil ve boyutların en düzensiz şekilde olduğu belirlenmiştir.

Çok düzlemlili ve keskin kenarlı kristallerin gözlendiği yapıda yerel bloklama homojeniteyi bozmaktadır. Mkalisterit mineralinin yakın büyütmesinde ise kümelenmiş şekilde yüzeye yerleşmiş kristal yapıların genellikle mikrometre tane boyutunda ve daha homojen olarak dağıldığı belirlenmiştir.

Şekil 3.44'te SEM yüzey görüntüsü verilen mkalisterit minerallerinin tane boyutları 1.50 µm ile 690 nm arasında değişiklik göstermektedir.

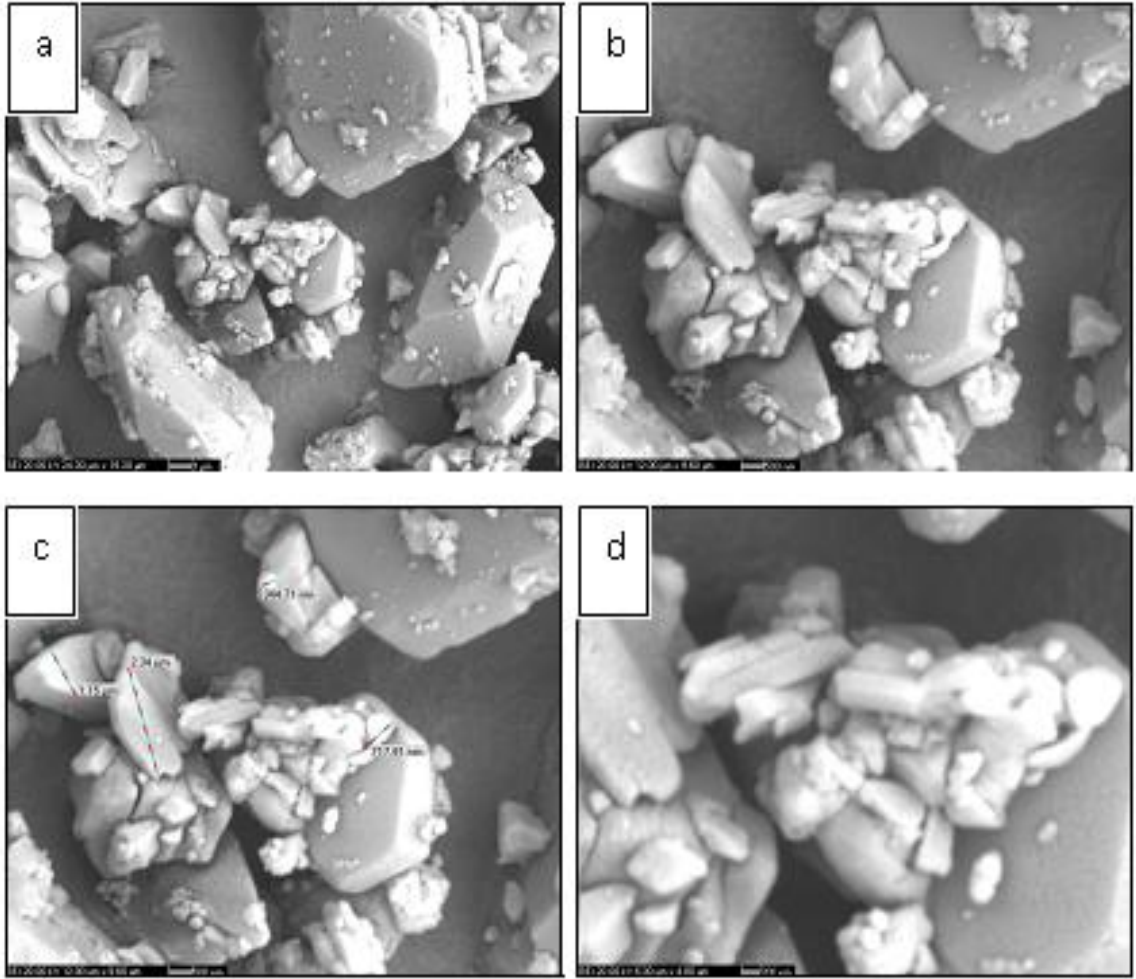


Şekil 3. 44 Mc-H varlığında 100°C'de 30 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme)

3.6.1.2 MgCl₂.6H₂O - Bor Oksit (Mc-B)

MgCl₂.6H₂O, NaOH ve bor oksit hammaddeleri kullanılarak hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile gerçekleştirilen sentezlerden 80°C, 90°C ve 100°C'de 240 dakika boyunca sürdürülen reaksiyonlarda en yüksek skorlu mkalisterit ve admontit minerallerinin SEM yüzey görüntülerinin incelenmesine karar verilmiştir. 80°C, 90°C ve 100°C'de gerçekleştirilen 240 dakikalık reaksiyon ürünlerinin SEM analizleri yapılarak yüzey özellikleri ve tane boyutları incelenmiştir.

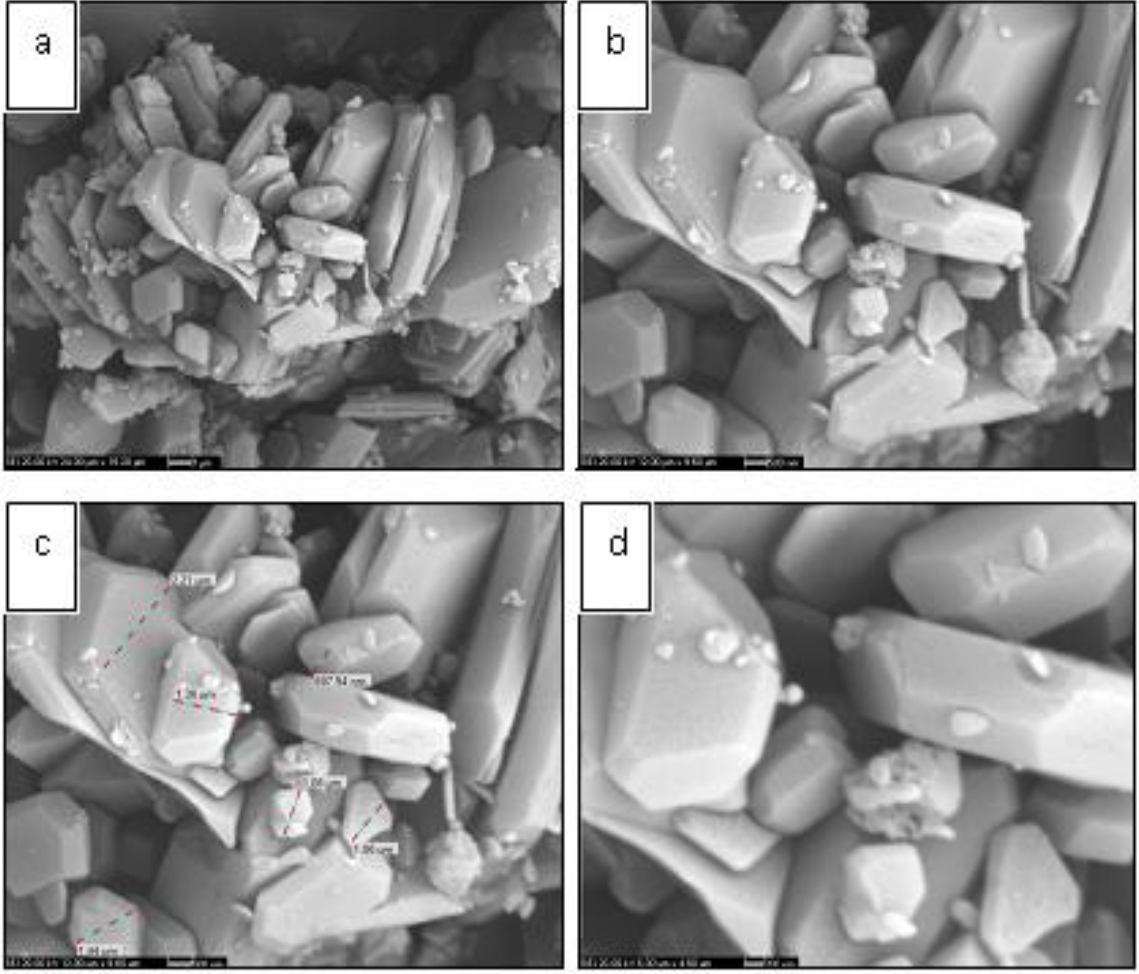
Şekil 3.45'te 80°C sıcaklıkta 240 dakika süresince sentezlenen mkalisterit ve admontit minerallerine ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Bu koşullarda sentezlenen mineraller düzensiz, küme küme, beyaz, çok düzlemlili ve keskin bir yapıya sahip olup; tane boyutları 2.30 µm ile 340 nm arasında homojen olmayan şekilde değişiklik göstermektedir.



Şekil 3. 45 Mc-B varlığında 80°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme)

Şekil 3.46'da verilen 90°C'de 240 dakika sentez reaksiyon süresi sonrası üretilen mkalisterit ve admontit minerallerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde yine beyaz ve köşeli kristal yapılar görülmekte olup, kümelenmiş yapı 90°C'deki diğer reaksiyon süreli deney setlerine oranla daha büyük hacimli ve daha belirgin yapıdadır.

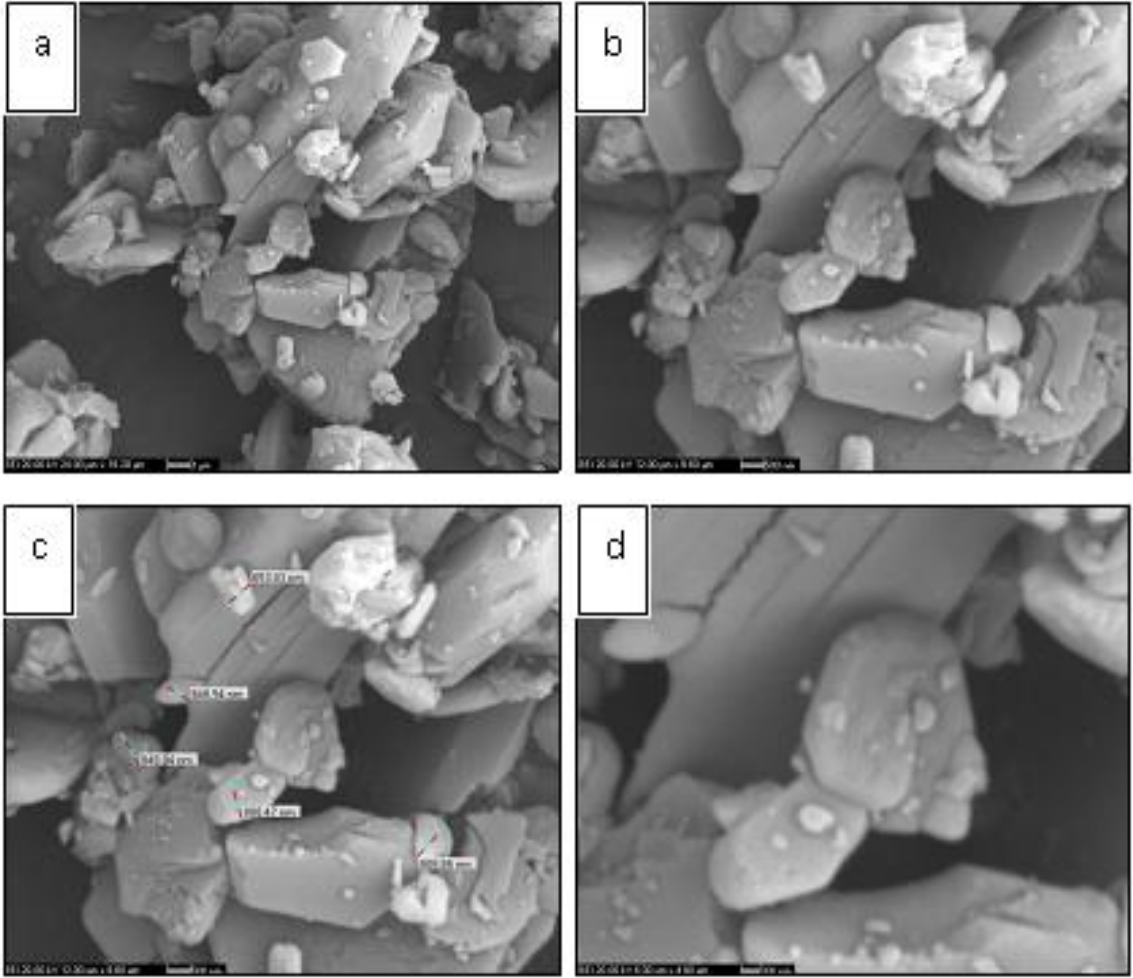
Minerallerin yakın büyütme yüzey görüntüsünde genellikle heksagonal biçimdeki kristaller çubuk şeklinde dikey eksen boyunca uzanırken; diğer kristallerin ise çapraz ya da yatay eksen boyunca düzensiz şekilde yerleştiği belirlenmiştir. Minerallerin tane boyutları ise 2.20 µm ile 690 nm arasında değişkenlik göstermektedir.



Şekil 3. 46 Mc-B varlığında 90°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme)

100°C'de 240 dakikalık sentez reaksiyonu sonrası üretilen admontit ve mkalisterite ait SEM görüntüleri incelendiğinde keskin kenarlı ve kristal yerleşimi düzensiz yapılar gözlemlenmektedir (Şekil 3.47). Elde edilen mineraller nano boyutta olup boyutları 850 nm ile 640 nm arasında değişmektedir.

Aynı reaksiyon süresinde sıcaklık artırıldığında minerallerin maksimum tane boyutlarında azalma gözlenirken; minimum tane boyutunda kısmi artış belirlenmiştir.

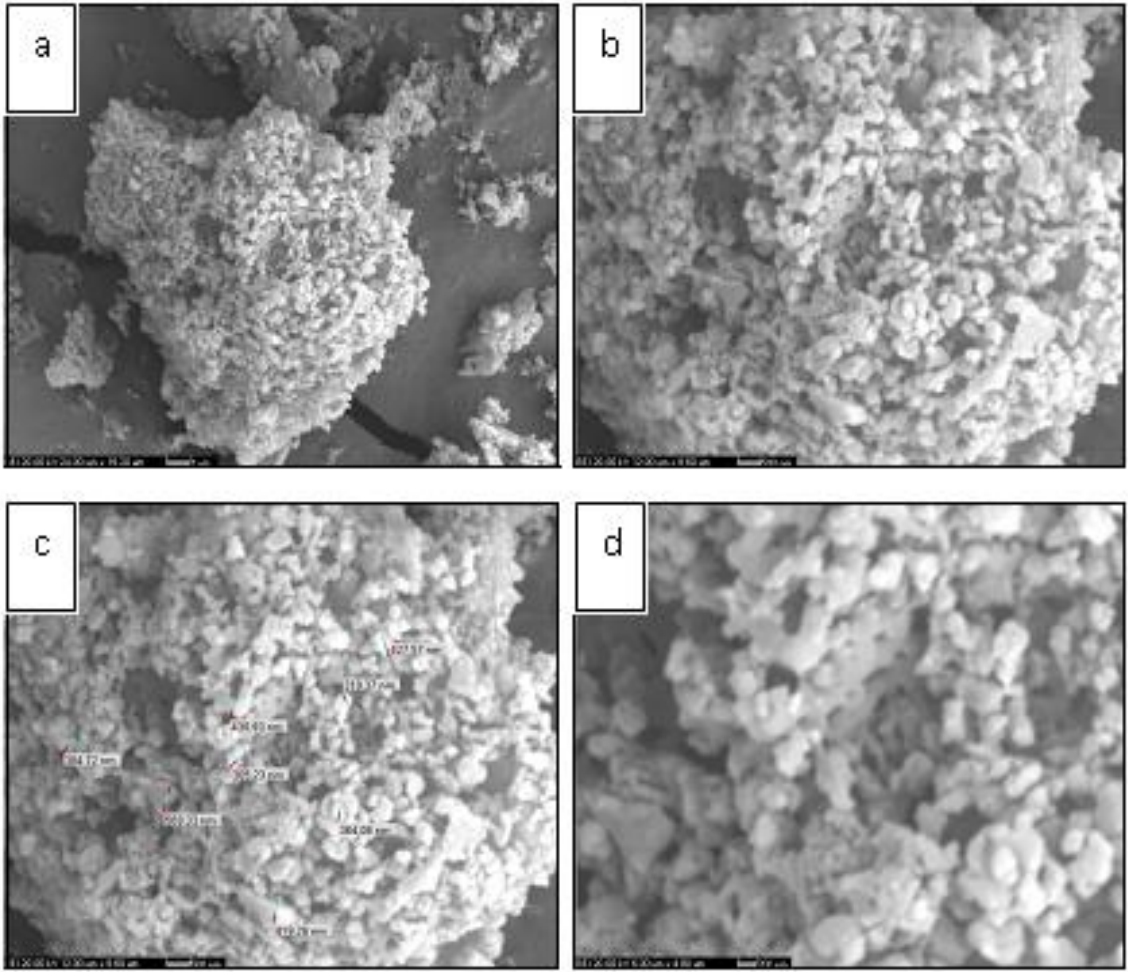


Şekil 3. 47 Mc-B varlığında 100°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme)

3.6.2 Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi

Katı-hal, mikrodalga fırını yöntemi ile $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, MgO ve borik asitten 360W güçte 1:1:8 mol oranında, yıkama sonrası elde edilen en yüksek skorlu ürünün SEM yüzey morfolojileri incelenmiş olup, yüzey görüntüsü Şekil 3.48'deki gibidir.

Elde edilen ürün küreyi andıran şekli ile yığın kristal topluluğundan oluşmuştur. Büyültülmüş yüzey görüntüsü incelendiğinde nano boyuttaki birçok tanecik kristalin bir araya gelmesi ile granüllü yapının oluştuğu belirlenmiştir [114]. Minerallerin tanecik çaplarının 570 nm ile 310 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3. 48 Mc-Mo-H varlığında 360W 1:1:8 mol oranında 15 saniyede sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a. 5000, b. 10000, c. 10000, d. 20000 büyütme)

SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1 XRD Skor Model Grafikleri

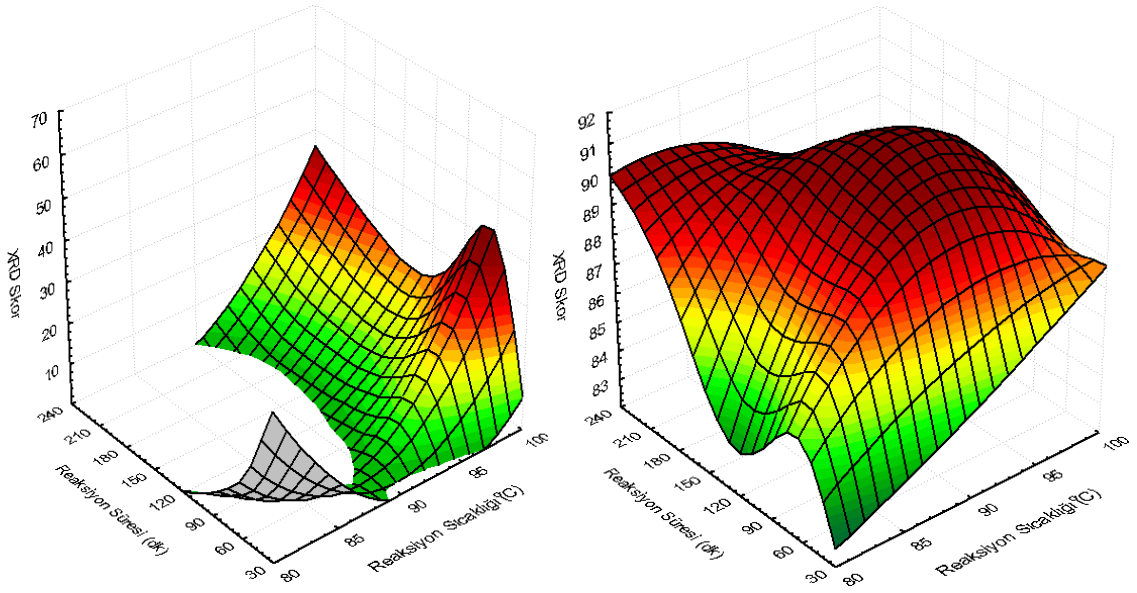
XRD analizlerinden elde edilen skor değerleri kullanılarak reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon süresinin değerlendirildiği 3 boyutlu model grafikleri Statsoft Statistica programı kullanılarak oluşturulmuştur. Grafikte x eksenini reaksiyon sıcaklığını ($^{\circ}\text{C}$), y eksenini XRD skorunu ve z eksenini reaksiyon skorunu (dk) temsil etmektedir.

4.1.1 Mc-H - Admontit - Mkalisterit

Elde edilen model grafikte admontit mineralinin 80°C 'de sadece 30 ve 60 dakika reaksiyon sürelerinde olduğu gözlemlenmektedir. 90°C 'de admontit için herhangi bir oluşumun belirlenmediği grafikte 100°C ve 60 dakika reaksiyon süresi parametreleri için en yüksek admontit eldesi gerçekleşmiştir. Aynı sıcaklıkta 60 dakika sonrasında admontit minerali azalma eğilimindedir.

Mkalisterit minerali için model grafik incelendiğinde en yüksek skor değerinin 90°C 'de 60 ve 120 dakika reaksiyon süreleri sonrası elde edildiği; en düşük skorlu üretimin ise 80°C ve 30 dakikada gerçekleştiği belirlenmiştir. 90°C 'de artan reaksiyon süresi ile birlikte mkalisterit oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir.

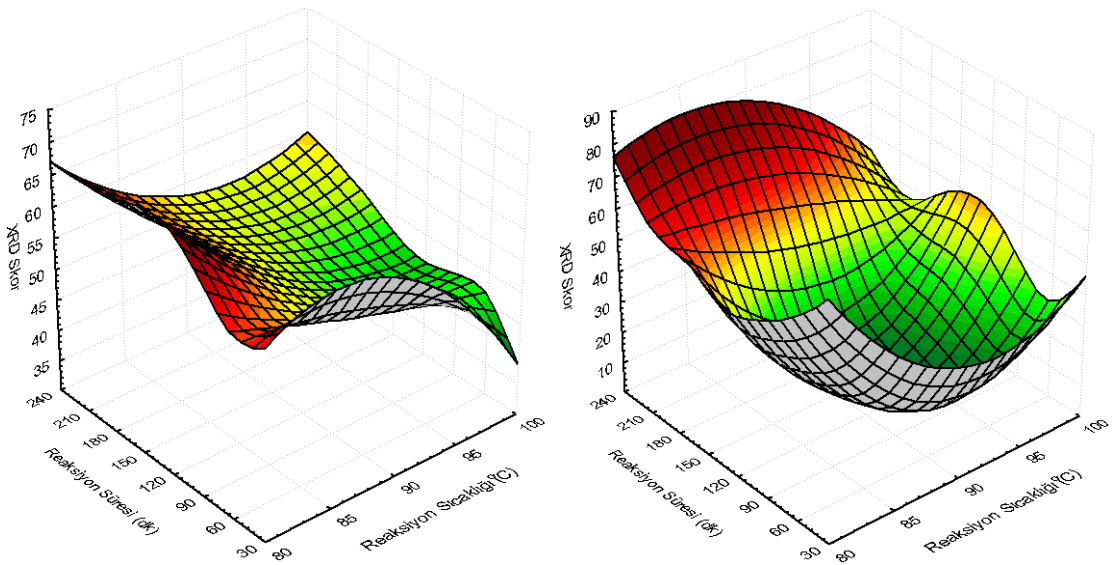
Sadece 90°C 'deki sıcaklık değeri için mkalisterit minerali saf halde elde edilirken; en yüksek XRD skor değerlerinin bu deney setinde yine mkalisterit mineralinde gözlemlendiği belirlenmiştir.



Şekil 4. 1 Mc-H varlığında sentezlenen a. admontit b. mkalisterit

4.1.2 Mc-B - Admontit - Mkalisterit

Bu set sentez deneylerinde ürünler hem admontit hem de mkalisterit formunda oluşmuştur. Şekil 4.2a'daki model grafiğinde de belirtildiği gibi admontit oluşumunun 80°C ve 100°C için artan reaksiyon süresi ile artış gösterdiği gözlenmiştir. En düşük admontit eldesinin 80°C - 120 dakika ve 90°C - 30 dakika reaksiyon parametrelerinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Mkalisterit model grafiği incelendiğinde en yüksek ve en düşük skorlu mineralin 90°C'de elde edildiği belirlenmiş, tüm sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde skorlar arasında keskin değişimler meydana gelmiştir.



Şekil 4. 2 Mc-B varlığında sentezlenen a. admontit b. mkalisterit

4.2 Verim Hesapları

4.2.1 Hidrotermal, Manyetik Karıştırma Yöntemi

İkili faz olarak elde edilen numunelerde verim hesapları en yüksek molekül ağırlığı olan faza göre yapılmış olup; hesaplanan veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Veriler incelendiğinde reaksiyon süresi ve sıcaklık artışı ile reaksiyon veriminin de paralel olarak arttırdığı görülmektedir. Bor kaynağı olarak borik asitin kullanıldığı deneylerdeki verimler bor oksitinin kullanıldığı deneylerdeki verimlerden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek verim $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, MgO ve borik asit ile $100^\circ C$ ’de 240 dakika boyunca gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilirken; en düşük verim $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, MgO ve bor oksit ile $80^\circ C$ ’de 30 dakikalık reaksiyondan alınmıştır.

Çizelge 4. 1 Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin verimleri

Sıcaklık ($^\circ C$)	Süre (dk)	Sentezlenen Ürünlerin Verimleri	
		Mc-H*	Mc-B*
80	30	82.8	82.1
	60	83.6	82.8
	120	84.1	83.0
	240	84.3	83.6
90	30	90.8	85.1
	60	91.9	86.5
	120	92.4	89.5
	240	92.8	89.9
100	30	93.0	91.5
	60	93.2	91.7
	120	93.9	92.0
	240	94.0	92.2

*Mc: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, H: H_3BO_3 , B: B_2O_3

4.2.2 Katı-Hal, Mikrodalga Yöntemi

Bu yöntemde elde edilen magnezyum borat minerallerinin yıkama sonrası reaksiyon verimleri hesaplanmıştır ve Çizelge 4.2’de 360W güçte 15 saniye reaksiyon süresinde 1:1:8 mol oranında ($MgCl_2 \cdot 6H_2O:MgO:H_3BO_3$) dört paralel olarak gerçekleştirilen reaksiyonların verimleri sunulmuş ve ortalama olarak reaksiyon verimi $\%73.23 \pm 3.26$ bulunmuştur.

Çizelge 4. 2 Sentezlenen ürünlerin verimleri

Güç (W)	Süre (sn)	Oran	Sentezlenen Ürünlerin Verimleri (%)
360	15	1:1:8	77.51
			74.09
			72.90
			68.42

4.3 Yöntemlerin Karşılaştırılması, Sonuç ve Öneriler

Hidrotermal, manyetik karıştırma yöntemi ile sentezlenen ürünlerin verimleri bor kaynağı olarak borik asit kullanıldığında $\%94$ olarak belirlenirken, bor oksit kullanıldığında ise verim $\%92$ civarındadır. Borik asitle gerçekleştirilen sentezler sonrası mkalisterit XRD skorları 83 ile 91 arasında değişirken; bor oksitli reaksiyonlarda mkalisterit kristal skoru 78’lerde kalmıştır. Admontit kristal skoru ise en yüksek 70 olarak belirlenmiştir. Saf ürünün elde edildiği borik asitli deneylerin B_2O_3 analiz değerleri ise bor oksitin kullanıldığı deney setinden daha düşüktür. Elde edilen fazların kristal skorlarının ve veriminin kısmen daha düşük olmasına rağmen ticari ürün değerinin belirlenmesinde rol oynayan B_2O_3 miktarının genelde daha fazla olması bor kaynağı olarak reaksiyonlarda bor oksitin kullanılmasını daha avantajlı kılmaktadır. Fakat kristal derecesini olumsuz yönde etkileyen bor oksitin kullanıldığı sentezler sonrası elde edilen tane boyut dağılım aralığı borik asite göre daha fazladır.

Daha yüksek kristallenme derecesi ve yüksek saflıkta homojen nanokristal oluşumuna olanak sağlayan hidrotermal yöntemin 40°C'deki uzun kristallenme süresi bu yöntemin dezavantajıdır.

Tez çalışmasında uygulanan diğer metot olan katı-hal, mikrodalga fırın yönteminde de kristal su içerikli magnezyum borat bileşikleri elde edilmiştir. Fakat hidrotermal yöntemin aksine mikrodalga fırın metodunda sertlik değeri diğer bazı minerallerden daha fazla olan klorlu magnezyum borat sentezi de gerçekleştirilmiştir.

Katı-hal, mikrodalga fırın yönteminde 360W güçte üretilen ürünlerin ortalama verimi %73 olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon süreleri çok kısa olmakla birlikte kristal suya sahip klorlu magnezyum borat mineral üretimi bu yöntemle ispatlanmıştır. Kristal skorların hidrotermal metoddaki gibi yüksek olarak elde edilemediği bu yöntemde küre şeklindeki nanokristallerin çapları 310 nm'ye kadar inmektedir. 15 saniye gibi çok kısa reaksiyon süresinde ve çok az enerji gereksinimi ile gerçekleştirilen deney sonrası elde edilen ürünlerin verimlerinin de yüksek olması yöntemin en önemli avantajlarından bir tanesidir. Fakat B₂O₃ içeriğinin %24 - %27 arasında olması magnezyum borat üretimi için hidrotermal metodun kullanılmasını daha avantajlı kılmaktadır.

Daha kısa reaksiyon süresinde yüksek enerji tüketim kapasitesi ile enerji maliyetinin azaltılması ve reaksiyon adımlarının ve reaksiyonun kontrolünün daha kolay olması gibi avantajlarının yanında katı-hal, mikrodalga fırın yönteminde reaksiyon sonrası uzun kurutma süresi dezavantaj olarak ele alınabilir. Ek olarak kristalizasyon sonrası bor kaynağının sistemden etil alkol ile yıkama işlemi ile ayrıştırılması gerektiğinden yöntemde süre kaybı söz konusudur. Fakat aynı adımın hidrotermal yöntemde de reaksiyon sonrası gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Sonuç olarak; bu tez çalışmasında iki farklı yöntemde kristal suya sahip magnezyum borat mineralleri elde edilmiştir. Verim, B₂O₃ içeriği ve kristal skor değerleri yüksek olan ürünlerin sentezlenebilmesi için hidrotermal yöntemin tercih edilmesinin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Fakat klorlu magnezyum borat elde edilebilmesi için, katı-hal, mikrodalga fırın metodunun kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Mordike, B.L. ve Ebert, T., (2001) "Magnesium: Properties - Applications - Potential", *Materials Science and Engineering: A*, 302: 1: 37-45.
- [2] Gürel, E., (2013). Klor İçerikli Magnezyum Boratların Borik Asit Kullanılarak, Katı Hal Yöntemi ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] Huang, W., Fu, Y., Wang, J., Li, Z. ve Liu, M., (2005) "Effect of Chemical Structure of Borates on The Tribological Characteristics of Magnesium Alloy During Sliding", *Tribology International* : A, 38: 1: 775-780.
- [4] Kıpçak, A.S., Şenberber, F.T., Möröydor Derun, E. ve Pişkin, S., (2012). "Evaluation of the Magnesium Wastes with Boron Oxide in Magnesium Borate Synthesis", ICEBESE 2012: International Conference on Environmental, Biological, and Ecological Sciences, and Engineering, 25-26 July, Amsterdam.
- [5] Yılmaz, E. ve Öztürk, B., (2013). Hidrotermal Yöntemle Magnezyum Oksitten ve Borik Asitten 50°C ve Daha Düşük Sıcaklıklarda Magnezyum Borat Sentezi ve Sentez Parametrelerinin İncelenmesi, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [6] Li, J., Wang, F., Weng, W., Zhang, Y., Wang, M. ve Wang H., (2012) "Characteristic and Mechanical Properties of Magnesium Matrix Composites Reinforced with Mg₂B₂O₅w and B₄Cp", *Materials and Design*, 37: 533-536.
- [7] Yıldırım, M., (2013). Sodyum Boratlardan Magnezyum Borat Üretimini Araştırılması ve Üretim Parametrelerini Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] Çalık, A., (2002). "Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri", *Mühendis ve Makine*, 43: 508.
- [9] Ergüven, H., Figen Kantürk, A. ve Pişkin, S., (2011). "Bor Bileşiklerinin Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi", 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 12-14 Mayıs, Çorum.
- [10] Aygün, A., Gürses, P., Kıpçak, A.S., Möröydor Derun E. ve Pişkin, S., (2011). "İleri Teknoloji Ürünü Olan Bor Karbürün Alternatif Metodlar ile Üretilmesi, Bir Derleme Çalışması", 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 12-14 Mayıs, Çorum.

- [11] Addemir, O., (2002). "Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'nin Durumu", 1. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 3-4 Ekim, Dumlupınar.
- [12] Gürses, P., Kıpçak, A.S., Möröydor Derun E. ve Pişkin, S., (2011). "Karbotalmal Metodu ile Yüksek Teknoloji Ürünü Olan B₄C Üretimi, Bir Derleme Çalışması", 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 12-14 Mayıs, Çorum.
- [13] Kunt, K., (2013). Magnezyum Klorür ve Çeşitli Borik Asit Kaynaklarından Hidrotermal Yöntemle 70°C ve Altında Magnezyum Borat Üretimi ve Karakterizasyonu, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [14] Kıpçak, A.S., (2009). Bazı Bor Bileşiklerinin Nötron Zırlamasında Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] Özkan, Ş.G., Çebi, H., Delice, S. ve Doğan, M., (1997). "Bor Minerallerinin Özellikleri ve Madencilği", 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim, İzmir.
- [16] Önal, G., (2003). "Bor Madeninin Ulusal Ekonomiye Daha Fazla Katkısı İçin Öneriler", Stratejik Araştırmalar Dergisi, 2: 57-64.
- [17] Yenmez, N., (2009). "Stratejik Bir Maden Olarak Bor Minerallerinin Türkiye için Önemi", İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Coğrafya Bölümü Coğrafya Dergisi, 19: 59-94.
- [18] Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, (2003). Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları 2003-2023 Strateji Belgesi, TÜBİTAK Bor Raporu.
- [19] Lyday, P.A., (1992). "Boron", Minerals Yearbook, 1: 249.
- [20] Eti Maden işletmeleri Genel Müdürlüğü, (2012). Bor Sektör Raporu.
- [21] Gürses, P. Ve Aygün, A., (2011). Bor Karbür Üretimi, Karakterizasyonu ve Nötron Zırlı Malzemesi Olarak Kullanımının Araştırılması, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [22] Kaplan, A, Haçikoğlu M., Kıpçak, A.S., Möröydor Derun, E. ve Pişkin S., (2012). "Magnezyum Borat Minerallerinin Düşük Sıcaklıkta (60°C) Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenmesi ve Sentez Ürünlerinin Karakterizasyon Çalışmaları", 26. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim, Muğla.
- [23] Şenberber, F.T., Kıpçak, A.S., Möröydor Deru ve, E., Pişkin S., (2012). "80°C'de Hidrotermal Koşullarda Magnezyum Oksit ve Bor Oksitten Magnezyum Borat Üretimi ve Reaksiyon Süresinin Üretime Etkisi", 26. Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim, Muğla.
- [24] Helvacı, C. ve Alonso, R.N., (2000). "Borate Deposits of Turkey and Argentina; A Summary and Geological Comprasion", Turkish Journal of Earth Sciences, 9: 1-27.
- [25] Kistler, R.B. ve Helvacı, C., (1994). "Boron and Borates", Industrials Minerals and Rocks, 6: 171-186.

- [26] Raymond, T., (1974). "Industrial Applications of Boron Compounds", Pure and Applied Chemistry, 5: 547-559.
- [27] Yiğitbaşıoğlu, H., (2004). "Türkiye için Önemli Bir Maden: Bor", Coğrafi Bilimler Dergisi, 2: 13-25.
- [28] Helvacı, C., (2007). "Bor Minerallerinin İşletme Zenginleştirme ve Pazarlama Sorunları", 6. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 01-03 Şubat, İzmir.
- [29] DPT, (2006). Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor Çalışma Grubu Raporu.
- [30] Horzum, N., (2008). Synthesis and Characterization of MgB₂ Superconductingwires, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- [31] Zhao, P., Cheng, L. ve Yang, G., (2012). "Synthesis and Characterization of a New Organic - Inorganic Hybrid Zinc Borate: [Zn(dab)_{0.5}(dab')_{0.5}(B₄O₆(OH)₂)] .H₂O", Inorganic Chemistry Communications, 20: 138-141.
- [32] McMillen, C., Heyward, C., Giesber, H. ve Kolis, J., (2011). "Crystal Structures of the Novel Hydrated Borates Ba₂B₅O₉(OH), Sr₂B₅O₉(OH) and Li₂Sr₈B₂₂O₄₁(OH)₂", Journal of Solid State Chemistry, 184: 2966-2971.
- [33] Yenialaca, Ç., (2009). Bor ve Kullanım Alanları, Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fizik Eğitimi Bilim Dalı, Ankara.
- [34] Tavman, A., (2004). "Bor Esaslı Yakıt Hücreleri ve Bataryalar", Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 2: 40-45.
- [35] Uslu, T., (2007). "Bor Madeninin Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması", TMMOB Türkiye VI. Enerji Sempozyumu, 22-24 Ekim, Ankara.
- [36] Bayça, S.U., Köseoğlu, K. ve Batar, T., (2004). "Bor Mineral ve Bileşiklerinin Endüstride Başlıca Kullanım Alanları", Teknik Bilimler Dergisi, 2: 15-36.
- [37] Shen, D., Yu, J., Guo, Y., Wang, S. ve Deng, T., (2011). "Boron and Its Compounds in New Energy and Materials Fields", Applied Mechanics and Materials: 71-78: 2594-2597.
- [38] Kalın, M.B., (2008). Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Artırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [39] Jun, L., Shiyang, G., Shuping, X., Bing, L. ve Rongzu, H., (1997). "Thermochemistry of Hydrated Magnesium Borates", The Journal of Chemical Thermodynamics, 29: 491-497.
- [40] Zeng, Y., Yang, H., Qiao, L., Chang, L., Chen, J., Zhu, H., Li, M. ve Zou, G., (2008). "Synthesis of Magnesium Borate (Mg₂B₂O₅) Nanowires, Growth Mechanism and Their Lubricating Properties", Materials Research Bulletin, 43: 2239-2247: 195-199.

- [41] Wang, G., Wang, K., Hou, J., Sun, H. ve Wang, Y., (2011). "Hydrothermal Synthesis of MgBO₂(OH) Nanomaterials", *Advanced Materials Research*, 268-270.
- [42] Karaömerliođlu, B., (2011). *Medicago Sativa L. ve Vicia Sativa L. Bitkileri Kullanılarak Toprakdan Bor Gideriminin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [43] Demir, C., (2006). *Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Deđerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [44] Dill, H.G., (2010). "The Chessboard Classification Scheme of Mineral Deposits: Minerology and Geology From Aluminum to Zirconium", *Earth Science Reviews*, 100: 1-420.
- [45] Yılmaz, A., (2005). *Magnezyum ve Bakır Boratların Sentez ve Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46] Kıpçak, A.S., Yılmaz Baysoy D., Moroydor Derun E., Piskin S., (2011). "Characterization of the Kurnacovite Mineral and its Absorption Behavior Due to Neutron Radiation", *2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials*, November: 38-46.
- [47] Demirciođlu, A., (1973). "Türkiye'deki Bor Minerallerinden Hidroborasit", *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 80: 100-112.
- [48] Baysal O., (1973). "Türkiye'de Yeni Bulunan Sulu Magnezyum Borat Mineralleri Kurnakovit, İnderit, İnderborit ", *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 80: 89-99.
- [49] International Mineralogical Association, (2012). *The New IMA List of Minerals*, November 2012.
- [50] Schaller, W.T., Vlisidis, A.G. ve Mrose, M.E., (1965). "Mcallisterite, 2MgO.6B₂O₃.15H₂O, a New Hydrous Magnesium Borate Mineral from the Death Valley Region, Inyo Country, California", *The American Mineralogist*, 50: 629-640.
- [51] Erd, R.C., Mcallister, J.F. ve Eberlein, G.D., (1979). "New Data on Hungchaoite, the Second World Occurrence, Death Valley Region, California", *The American Mineralogist*, 64: 369-375.
- [52] Mineral Data Publishing, (2001). *Kotoite*, Yayın No:1.
- [53] Frost, R.L. ve Xi, Y., (2013). "Vibrational Spectroscopy of the Borate Mineral Kotoite Mg₃(BO₃)₂", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 103: 151-155.
- [54] Mineral Data Publishing, (2001). *Shabynite*, Yayın No:1
- [55] Cabri, L.J., Fleischer, M. ve Pabst, A., (1981). "New Mineral Names", *The American Mineralogist*, 66: 1099-1103.

- [56] Franz, G., (1981). "Karlite $Mg_7(BO_3)_3(OH,Cl)_5$ a New Borate Mineral and Associated Ludwigite from the Eastern Alps ", *The American Mineralogist*, 66: 872-877.
- [57] Körük, M., (2006). *Magnezyum Boratların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [58] Obut, A. ve Girgin, I., (2004). "Magnezyum Boratların Sentezlenmesi ve Tanımlanması", 2. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül, Eskişehir.
- [59] Jin, Z., Xu, J., Yuan, H., Nai, X. ve Li, W., (2013). "Preparation and Characterization of Magnesium Borate Whisker", *Advanced Materials Research*, 662: 481-484.
- [60] Tao, X. ve Li, X., (2008). "Catalyst Free Synthesis Structural and Mechanical Characterization of Twinned $Mg_2B_2O_5$ Nanowires", *Nanoletters*, 8: 505-510.
- [61] Dosler, U., Krzmacz, M.M. ve Suvorov, D., (2010). "The Synthesis And Microwave Dielectric Properties of $Mg_3B_2O_6$ and $Mg_2B_2O_5$ Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 30: 413-418.
- [62] Xu, B., Li, T., Zhang, Y., Zhang, Z., Liu, X. ve Zhao, J., (2008). "New Synthetic Route and Characterization of Magnesium Borate Nanorods", *Crystal Growth and Design*, 8: 1218-1222.
- [63] Chen, A., Gu, P., Xu, S. ve Ni, Z., (2012). "Synthesis and Structural Characterization of Oleic Acid Embedded Layered Magnesium Borate", *Advanced Materials Research*, 399-401: 343-346.
- [64] Qasrawi, A.F., Kayed, T.S., Mergen, A. ve Gürü, M., (2005). "Synthesis and Characterization of $Mg_2B_2O_5$ ", *Material Research Bulletin*, 40: 583-589.
- [65] Kıpçak, A.S., Şenberber F.T., Möröydor Derun E. ve Pişkin S., (2011). "Hydrothermal Synthesis of Magnesium Borate Hydrates from MgO and H_3BO_3 at $80^\circ C$ ", 2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials, ISBN: 978-0-9806811-9-2, November: 47-55.
- [66] McMillen, C.D., Giesber, H.G. ve Kolis, J.W., (2008). "The Hydrothermal Synthesis, Growth, and Optical Properties of γ - $LiBO_2$ ", *Journal of Crystal Growth*, 310: 299-305.
- [67] Erdoğan, H., (2008). *Çözültide Yanma Yöntemiyle Magnezyum Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [68] Zhu, W., Zhang, Q., Xiang, L., Wei, F., Sun, X., Piao, F. ve Zhu, S., (2008). "Flux-Assisted Thermal Conversion Route to Pore-Free High Crystallinity Magnesium Borate Nanowhiskers at a Relatively Low Temperature", *Crystal Growth and Design*, 8: 2938-2945.
- [69] Mo, Z., Fan, Y., Lin, J., Xu, X., Chen, J. ve Tang, C., (2013). "Controllable Synthesis of High Aspect Ratio $Mg_2B_2O_5$ Nanowires and Their Applications in Reinforced PHA Composites", *Inorganic Nonmetallic Materials*, 24: 45-49.

- [70] Baykal, A. ve Evren, A., (2006). "Hydrothermal and Microwave Assisted Synthesis of Boroarsenate $BAsO_4$ ", Turkish Journal of Chemistry, 30: 723-730.
- [71] Vural, A., (2006). Bazı Çinko Boratlı Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [72] Yerli, M., (2009). Bazı Metal İçerikli Borat, Fosfat ve Vanadat Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [73] Lee, H., Kim, K., Park, M. ve Kang, W., (2011). Microwave-Assisted Sintering of Amorphous Powders", Journal of the Korean Ceramic Society, 48: 14-19.
- [74] Haque, K.E., (1999). "Microwave Energy for Mineral Treatment Processes – a Brief Review", International Journal of Mineral Processing, 57: 1-24.
- [75] Ajavakom, A., Supsvetson, S., Somboot, A. ve Sukwattanasinitt, M., (2012). "Products from Microwave and Ultrasonic Wave Assisted Acid Hydrolysis of Chitin", Carbohydrate Polymers, 90: 73-77.
- [76] Clark, D.E., Folz, D.C. ve West, J.K., (2000). "Processing Materials with Microwave Energy", Materials Science and Engineering, A287: 153-158.
- [77] Baykal, A., Kızılyallı, M., Toprak, M. ve Kniep, R., (2001). "Hydrothermal and Microwave Synthesis of Boron Phosphate, BPO_4 ", Turkish Journal of Chemistry, 25: 425-432.
- [78] Wang, G., Wang, K., Hou, J., Wang, Y. ve Wang, C.,(2011). "Preparation of Magnesium Borate Nanomaterials by Hydrothermal Route", Advanced Materials Research, 320:642-646.
- [79] Kumari, L., Li, W.Z., Kulkarni, S., Wu, K.H., Chen, W., Wang, C., Vannoy, C.H. ve Leblanc, R.M., (2010). "Effect of Surfactants on the Structure and Morphology of Magnesium Borate Hydroxide Nanowhiskers Synthesized by Hydrothermal Route", Nanoscale Res Lett, 5: 149–157.
- [80] Zhihong, L., Mancheng, H., (2003). "Synthesis and Thermochemistry of $MgO.3B_2O_3.3.5H_2O$ ", Thermochemica Acta, 403: 181-184.
- [81] Zhihong, L. ve Mancheng, H., (2004). "Synthesis, Characterization and Thermochemistry of a New Form of $2MgO.3B_2O_3.17H_2O$ ", Thermochemica Acta, 414, 215-218.
- [82] Zhu, W., Zhang, X., Xiang, L. ve Zhu, S., (2009). "Hydrothermal Formation of the Head-to-Head Coalesced Szaibelyite $MgBO_2(OH)$ ", Nanoscale Res Lett, 4:724-731.
- [83] Zhu, W., Li, G., Zhang, Q., Xiang, L. ve Zhu, S., (2010). "Hydrothermal Mass Production of $MgBO_2(OH)$ Nanowhiskers and Subsequent Thermal Conversion to $Mg_2B_2O_5$ Nanorods For Biaxially Oriented Polypropylene Resins Reinforcement", Powder Technology, 203:265-271.
- [84] Dou, L., Zhong, J. ve Wang, H., (2010). "Preparation and Characterization of Magnesium Borate for Special Glass", Physica Scripta, T139:014010.

- [85] Körük, M. ve Girgin, İ., (2009). "Synthesis of Magnesium Borates Using Sodium Borate and Magnesium Sulfate", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355:965-969.
- [86] Zhu, W., Xiang, L., He, T. ve Zhu, S., (2006). "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Magnesium Borate Hydroxide Nanowhiskers", *Chemistry Letters*, 35: 1158-1159.
- [87] Şenberber, F.T., (2012). Magnezyum Oksit ve Borik Asit Kaynaklarından Magnezyum Boratların Üretimi, Karakterizasyonu ve Üretimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [88] Kıpçak, A.S., Senberber, F.T., Möröydor Derun, E. ve Pişkin, S., (2012). "Evulation of the Magnesium Wastes with Boron oxide in Magnesium Borate Synthesis", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 67-2012, Amsterdam.
- [89] Kıpçak, A.S., (2013). Çeşitli Magnezyum ve Bor Kaynaklarından Farklı Yöntemler ile Yapay Magnezyum Borat Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [90] Güler, H., Kurtuluş, F., Ay, E., Çelik, G. ve Doğan, İ., (2009). "Mg₂B₂O₅ ve Mg₃(BO₃)₂ Bileşiklerinin Katı-Hal ve Mikrodalga Yöntemle Sentezleri ve Karakterizasyon Çalışmaları", 4. Uluslararası Bor Sempozyumu, 15-17 Ekim, 2009, Eskişehir.
- [91] Ay, E., (2006). Magnezyum Boratlı Bileşiklerin Katı-Hal Kimyasal Yöntemlerle Sentezlenmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [92] Kurtuluş, F. Ve Güler, H., (2003). "Bazı Metal İçeren Boratlı ve Borfosfatlı Bileşiklerin Katı Hal Yöntemleriyle Sentezlenmesi", *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5: 141-152.
- [93] Möröydor Derun, E., Kıpçak, A.S., Gürel, S.E. ve Pişkin, S., (2012). "Microwave Assisted Solid-State Synthesis of Magnesium Borate Hydrates at 270W", *ICCE 2012: International Conference on Chemical Engineering*, 28-29 November 2012, Paris.
- [94] Kıpçak, A.S., Gürses, P., Möröydor Derun, E. ve Pişkin, S., (2013). "Hydrated Magnesium Borate Synthesis from MgCl₂.6H₂O at 80°C by Hydrothermal Method", *ICCEE 2013: International Conference on Chemical and Environmental Engineering*, 22-23 May, Berlin.
- [95] Kıpçak, A.S., Gürses, P., Kunt, K., Möröydor Derun, E. ve Pişkin, S., (2013). Magnesium Borate Synthesis by Microwave Method Using MgCl₂.6H₂O and H₃BO₃", *ICCEE 2013: International Conference on Chemical and Environmental Engineering*, 22-23 May, Berlin.
- [96] Kıpçak, A.S., Baran Acaralı, N., Möröydor Derun, E., Tuğrul, N. ve Pişkin, S., (2013). "Low Temperature Solid-State Zinc Borate Synthesis from ZnO and

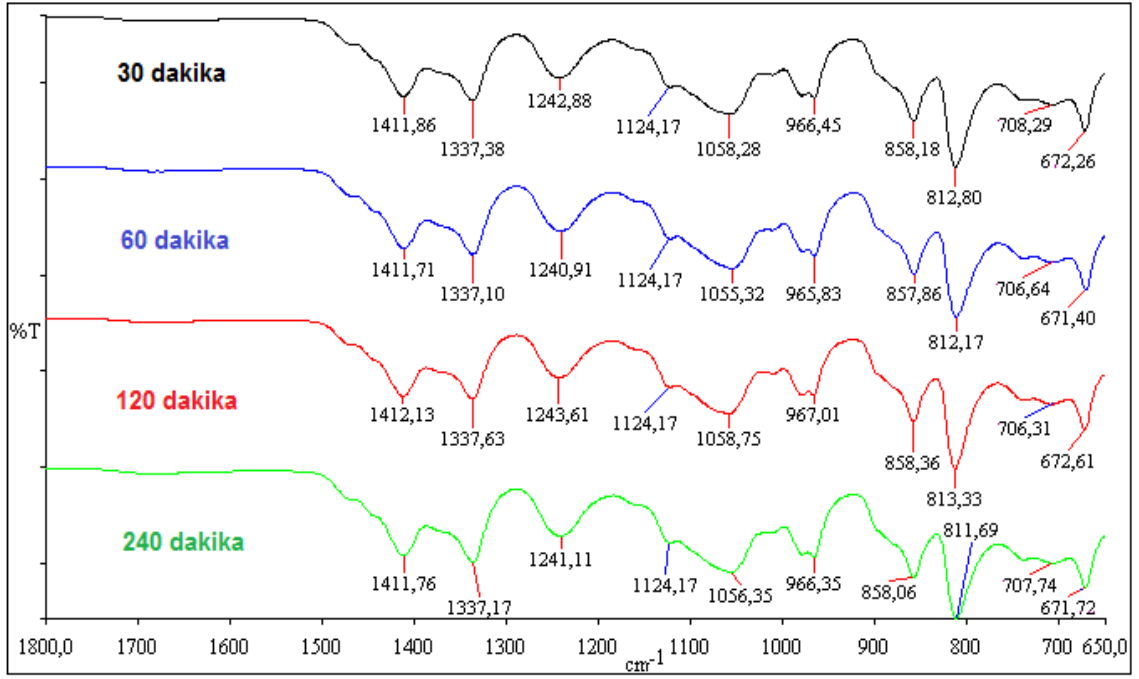
H₃BO₃”, ICCEE 2013: International Conference on Chemical and Environmental Engineering, 22-23 May, Berlin.

- [97] Long, W.Y., Fang, H.J., De, Y.M., Ping, Z.S., Jie, D. ve Seng, H.H., (2008). “Study on the Mechanisms and Kinetics of Complex’s Thermal Decomposition Getting Anhydrous Magnesium Chloride”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81: 133-135.
- [98] Möröydor Derun, E., Şenberber, F.T., Kıpçak, A.S. ve Pişkin, S., (2013). “Microwave Dehydration Kinetics of Admontit Mineral at 360W”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 79: 68-71.
- [99] Kıpçak, A.S., Baran Acaralı N., Kolemen, S., Tuğrul, N., Möröydor Derun, E. ve Pişkin, S., (2012). “Study on Characterization of Tuncbilek Fly Ash”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 67: 1079-1082.
- [100] Tuğrul, N., Baran Acaralı, N., Kıpçak, A.S., Möröydor Derun, E. ve Pişkin, S., (2013). “Temperature Effect on the Solid-State Synthesis of Dehydrated Zinc Borates”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 77: 358-362.
- [101] Möröydor Derun, E., Kıpçak, A.S., Kaplan, A. ve Pişkin, S., (2013). “The Effect of Waste Magnesium to Boric Acid Ratio in Hydrothermal Magnesium Borate Synthesis at 70°C”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 79: 77-82.
- [102] Ağaoğulları, D., Balcı, Ö., Gökçe, H., Duman, İ. ve Öveçoğlu, M.,L., (2012). “Synthesis of Magnesium Borates by Mechanically Activated Annealing”, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International: A*, 43: 2520-2533.
- [103] Obut, A., (2008). “Thermal Synthesis of Magnesium Borate Compounds from High-Energy Milled MgO-B₂O₃ and MgO-B(OH)₃ Mixtures”, *Journal of Alloys and Compounds*, 457: 86-89.
- [104] Zhihong, L. ve Mancheng, H., (2004). “New Synthetic Method and Thermochemistry of Szaibelyite”, *Thermochimica Acta*, 411: 27-29.
- [105] Wang, G.M, Sun, Y.Q. ve Yang, G.Y, (2006). “Synthesis and characterization of a New Layered Lead Borate”, *Journal of Solid State Chemistry*, 179: 398-403.
- [106] Zhu, W., Zhang, X., Wang, X., Zhang, H., Zhang, Q. ve Xiang, L., (2011). “Short Belt-Like Ca₂B₂O₅.H₂O Nanostructures: Hydrothermal Formation, FT-IR, Thermal Decomposition and Optical Properties”, *Journal of Crystal Growth*, 332: 81-86.
- [107] Gao, S., Zhu, L., Hao, Z. ve Xia, S., (2002). “Chemistry of Borate in Salt Lake Brine”, *Science in China, Series B*, 45: 541-550.
- [108] Zhihong, L., Mancheng, H. ve Shiyang, G., (2004). “Studies on Synthesis, Characterization and Thermochemistry of Mg₂[B₂O₄(OH)₂].H₂O”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75: 73-78.

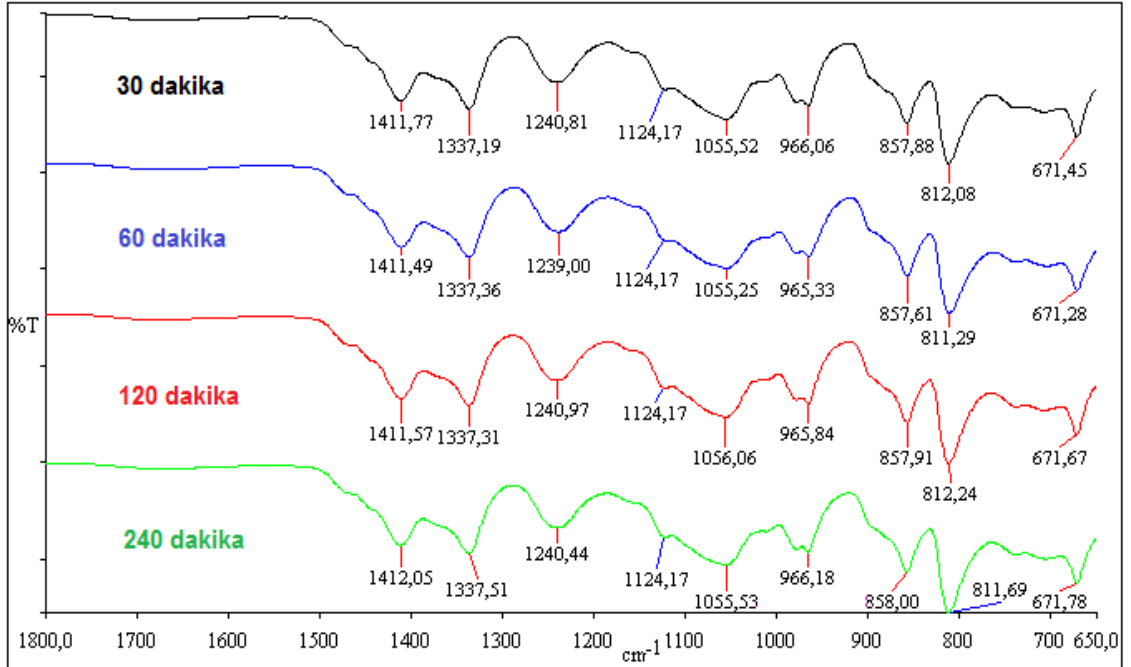
- [109] Yongzhong, J., Shiyang, G., Yan, J., Yuan, Z. ve Shuping, X., (2001). "FT-IR Spectroscopy of Magnesium Tetraborate Solution", *Chemical Papers*, 55: 162-166.
- [110] Yongzhong, J., Shiyang, G., Shuping, X. ve Jun, L., (2000). "FT-IR spectroscopy of supersaturated aqueous solutions of magnesium borate", *Spectrochimica Acta Part A*, 56: 1291 - 1297.
- [111] Li, S., Xu, D., Shen, H., Zhou, J. ve Fan, Y., (2012). "Synthesis and Raman Properties of Magnesium Borate Micro/Nanorods", *Materials Research Bulletin*, 47: 3650-2653.
- [112] Zhihong, L., Bo, G., Shuni, L., Mancheng, H. ve Shuping, X., (2004). "Raman Spectroscopic Analysis of Supersaturated Aqueous Solution of $MgO.B_2O_3-32\%MgCl_2-H_2O$ During Acidification and Dillution", *Spectrochimica Acta Part A*, 60: 3125-3128.
- [113] Li, S., Fang, X., Leng, J., Shen, H., Fan, Y. ve Xu, D., (2010). "A New Route For The Synthesis of $Mg_2B_2O_5$ nanorods by Mechano - Chemical and Sintering Process", *Material Letters*, 64: 151-153.
- [114] Shi, X., Xiao, Y., Yuan, L. ve Sun, J., (2009). "Hydrothermal Synthesis and Characterizations of 2D and 3D $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ Nano/Microstructures with Different Morphologies", *Powder Technology*, 189: 462-465.

FT-IR SPEKTRUMLARI

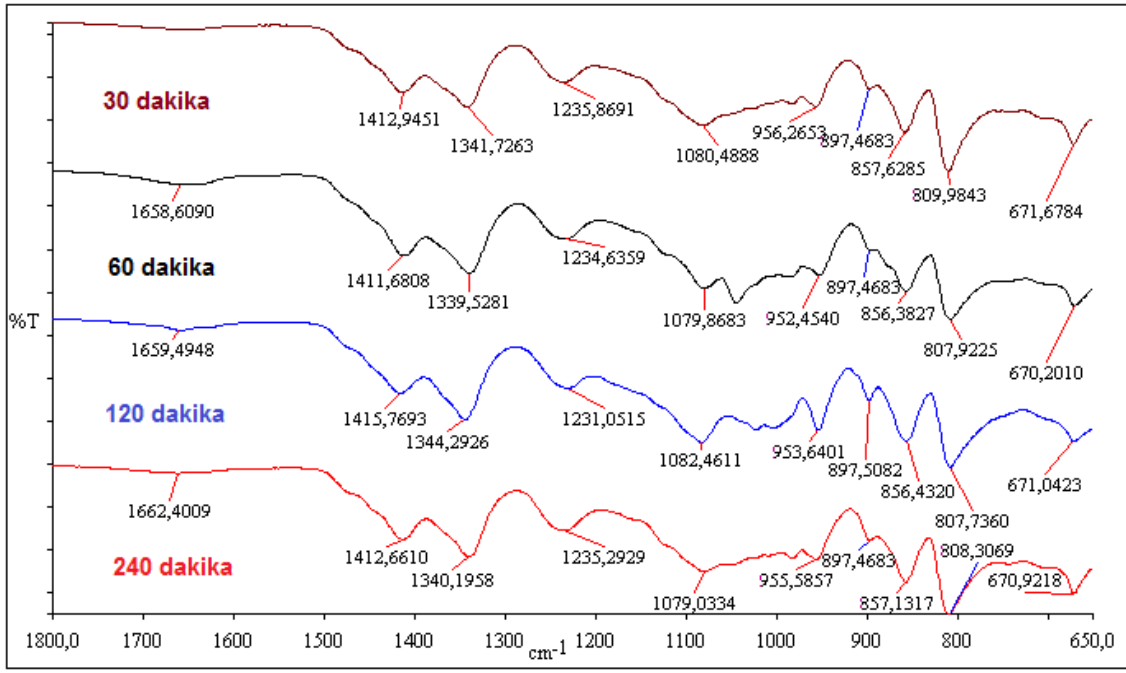
EK-A'da iki farklı yöntemle (Hidrotermal, Manyetik Karıştırma ve Katı Hal, Mikrodalga) elde edilen tüm minerallerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



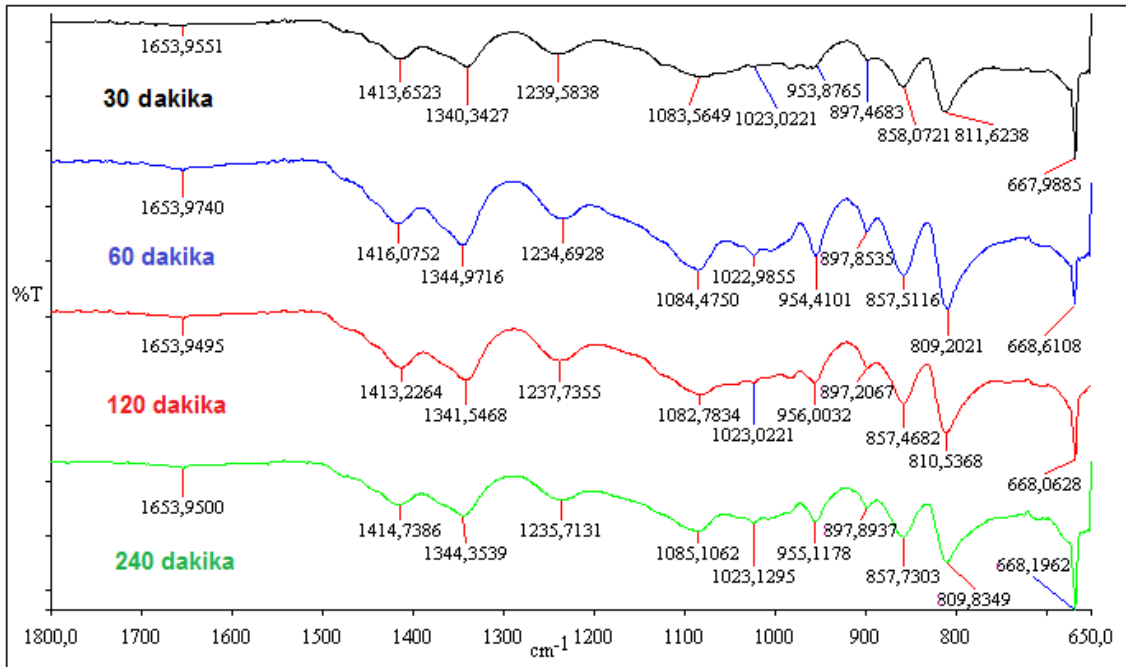
Şekil A. 1 Mc-H varlığında 90°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları



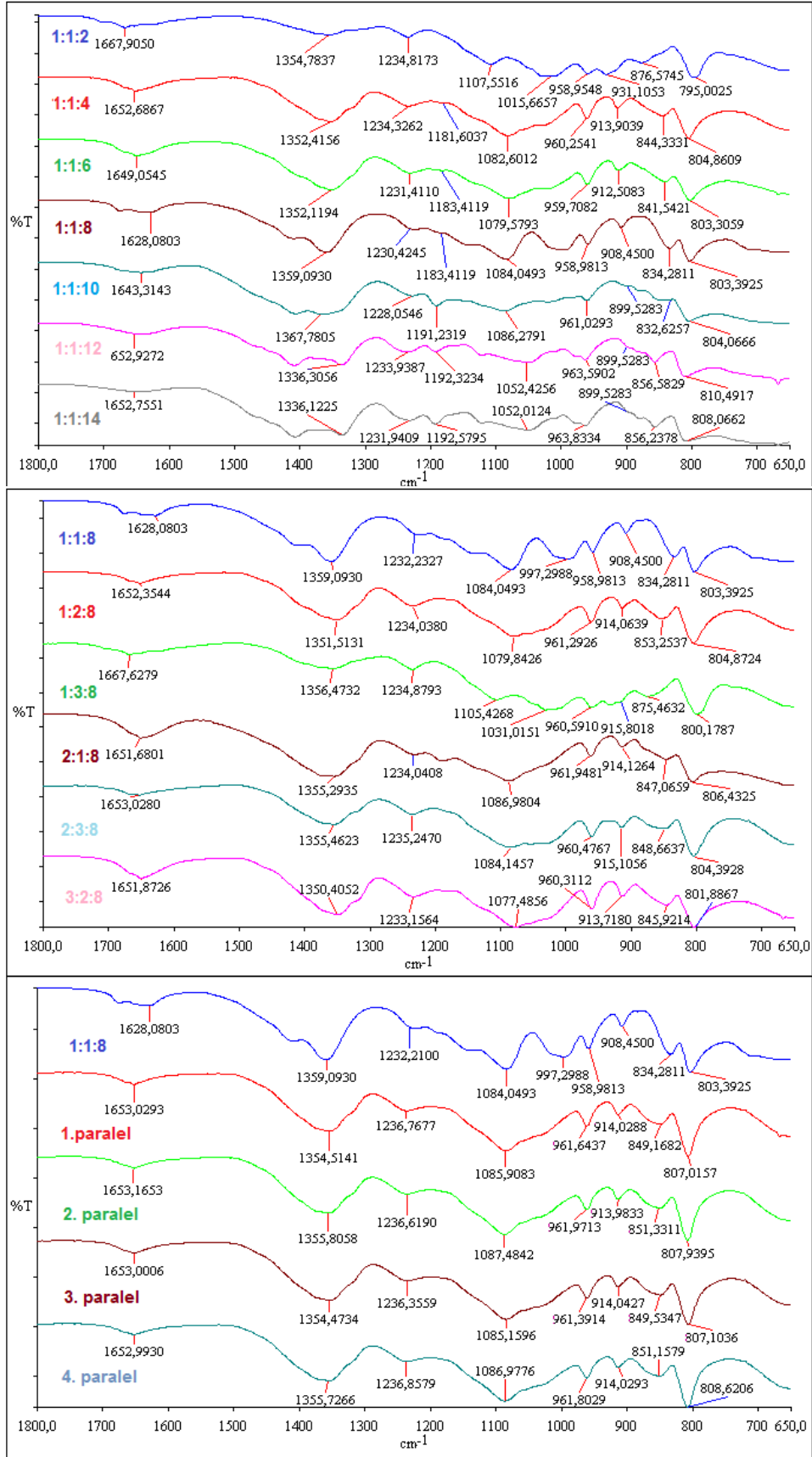
Şekil A. 2 Mc-H varlığında 100°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları



Şekil A. 3 Mc-B varlığında 80°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları



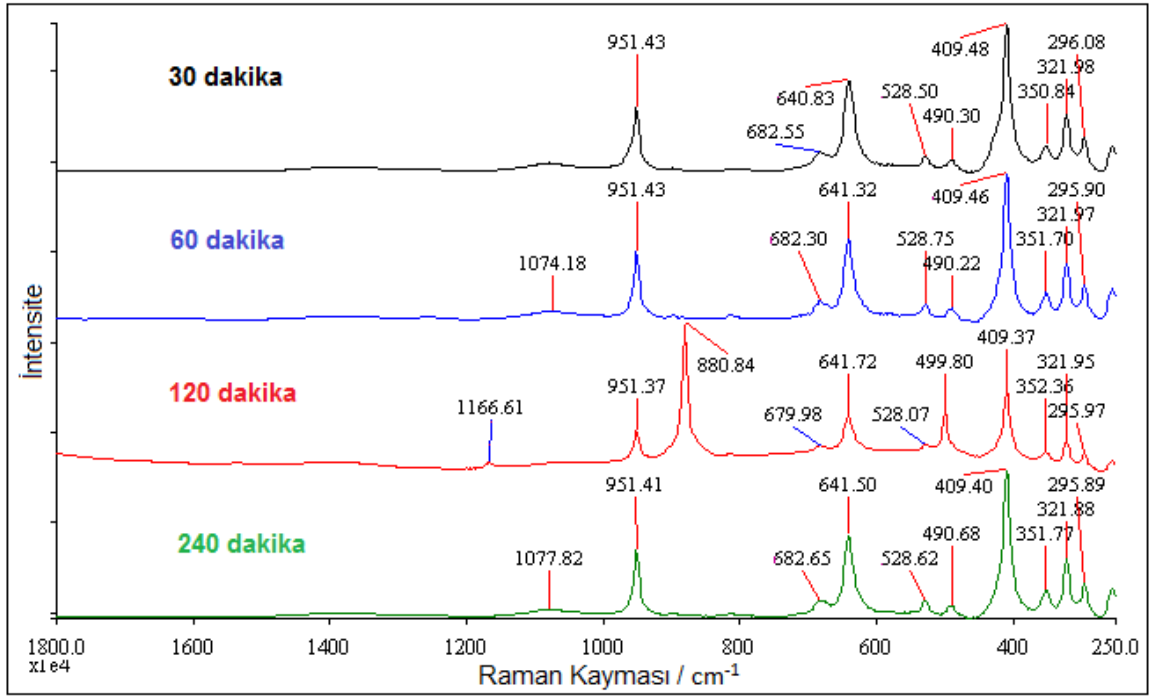
Şekil A. 4 Mc-B varlığında 100°C'de sentezlenen ürünlere ait FT-IR spektrumları



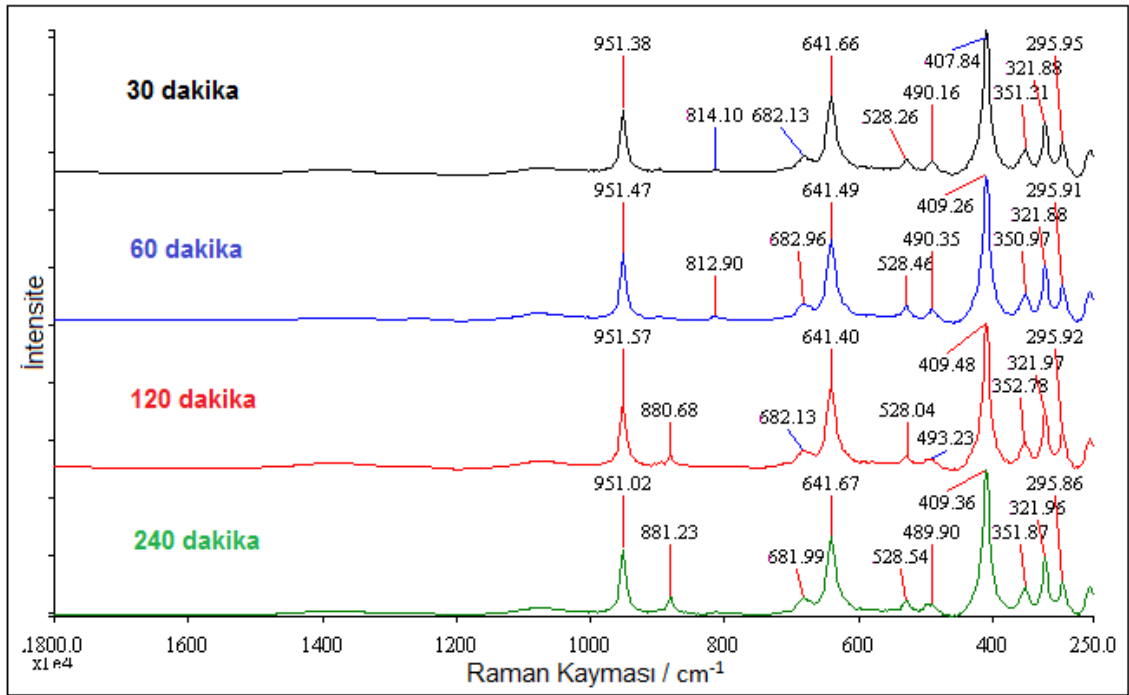
Şekil A. 5 Mc-H ile 360W 15 saniyede sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları (Set₃, Set₄, Yıkama sonrası-Set₅)

RAMAN SPEKTRUMLARI

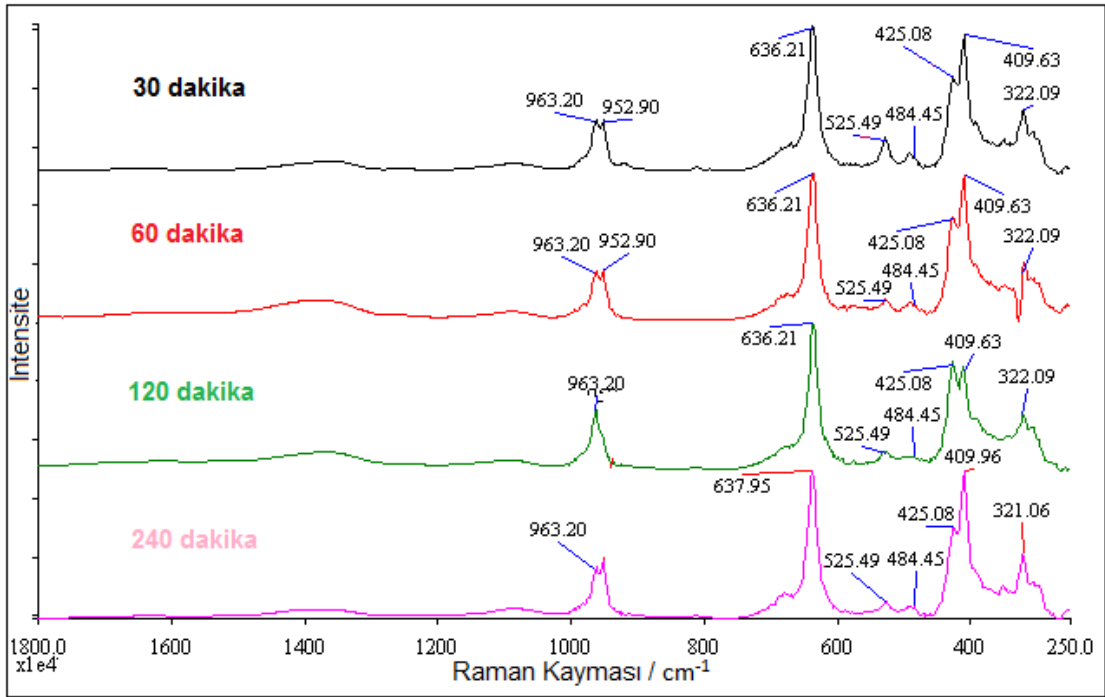
EK-B'de iki farklı yöntemle (Hidrotermal, Manyetik Karıştırma ve Katı Hal, Mikrodalga) elde edilen tüm minerallerin Raman spektrumları verilmiştir.



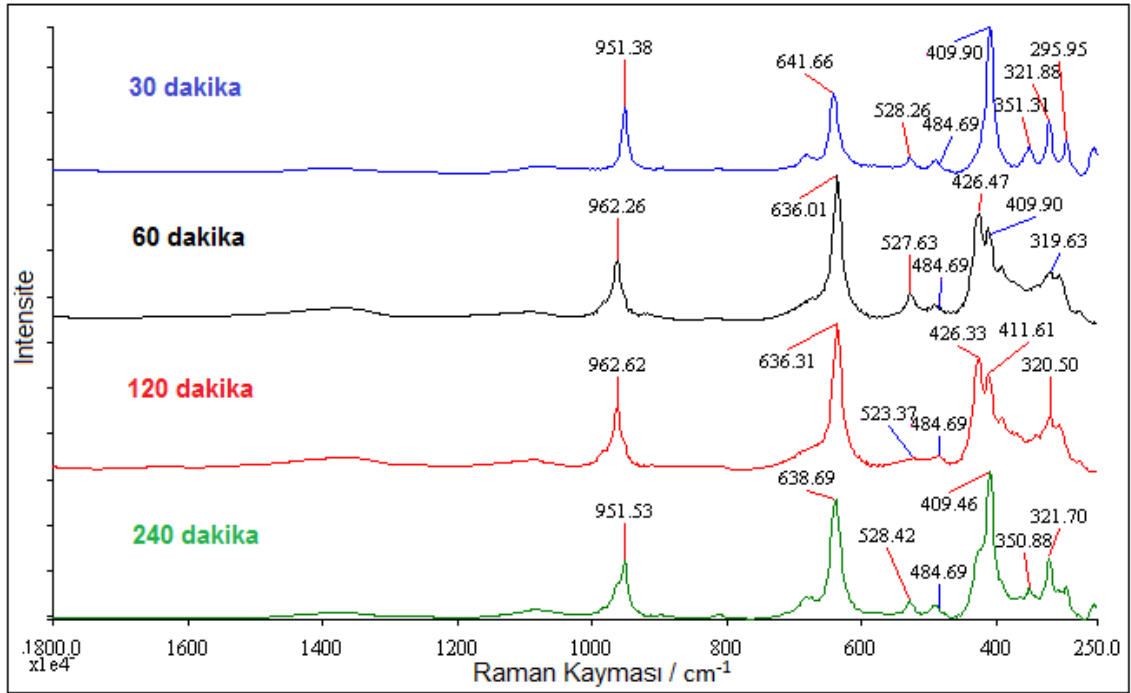
Şekil B. 1 Mc-H varlığında 80°C 'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları



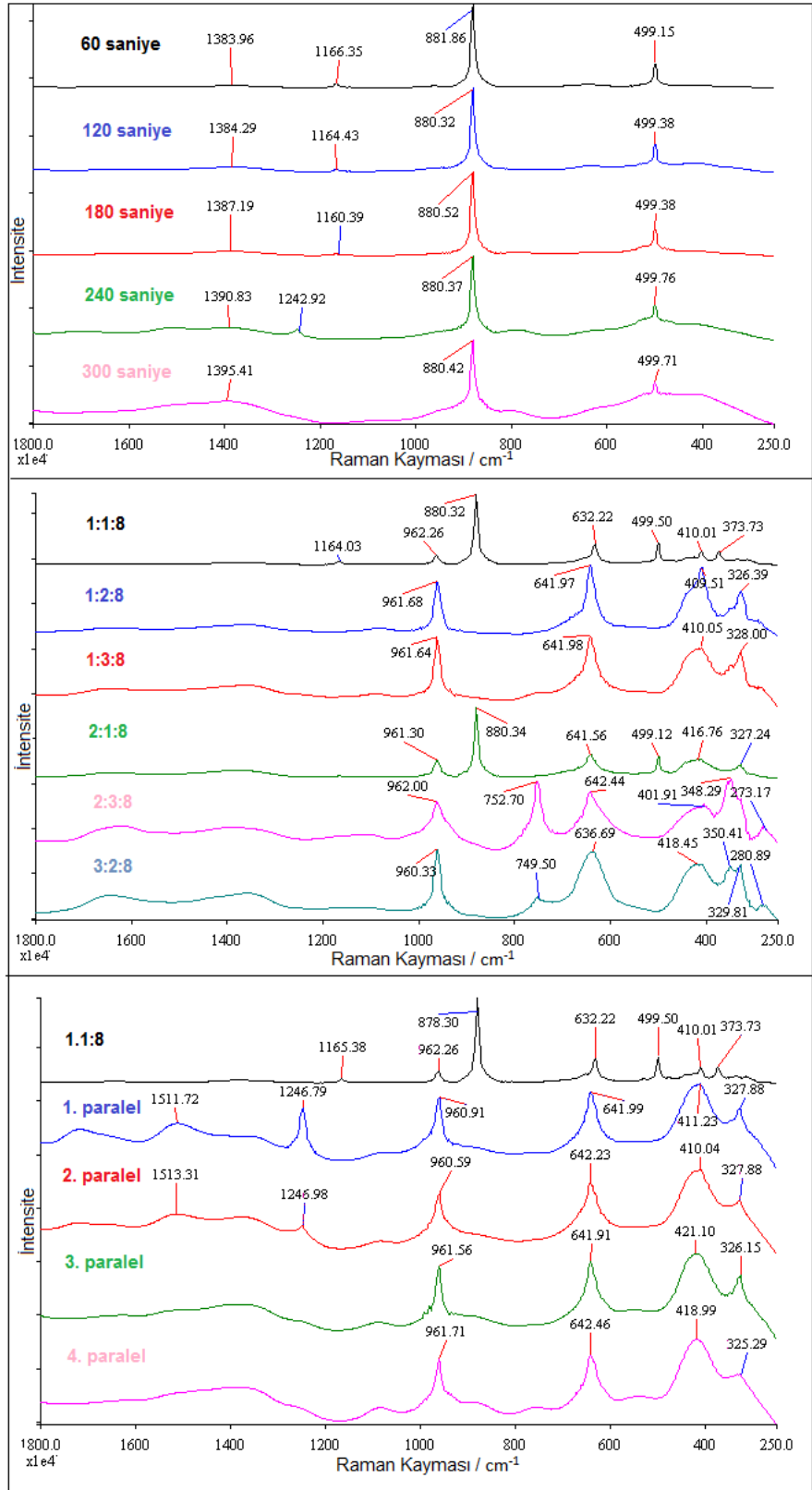
Şekil B. 2 Mc-H varlığında 90°C 'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları



Şekil B. 3 Mc-B varlığında 80°C'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları



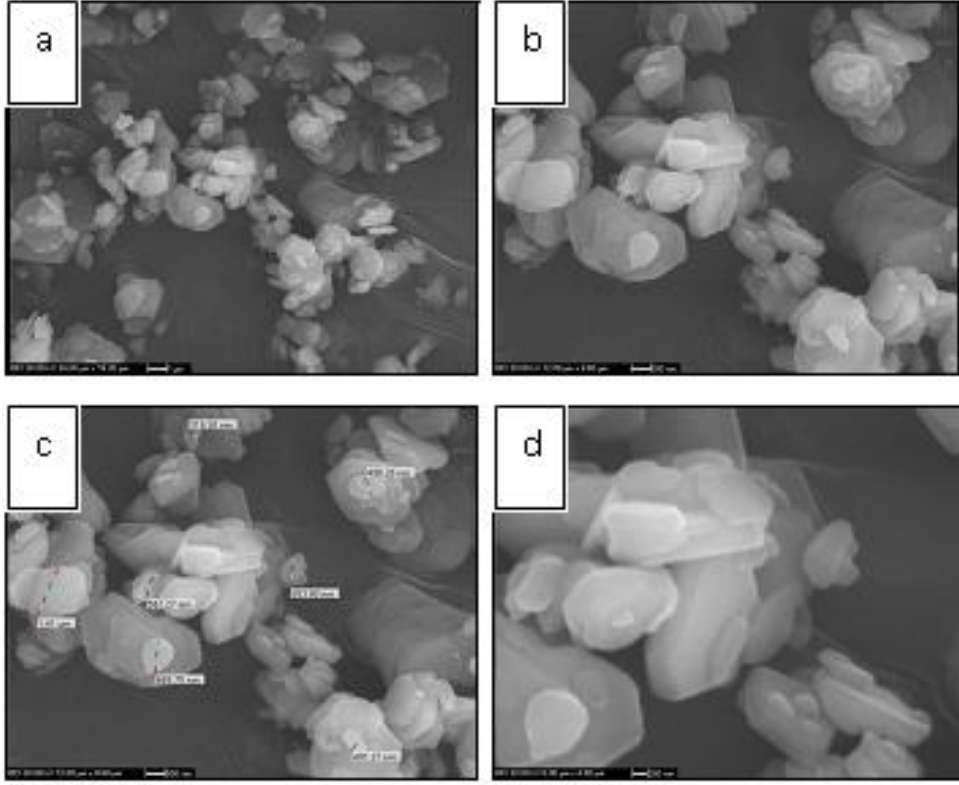
Şekil B. 4 Mc-B varlığında 90°C'de sentezlenen ürünlere ait Raman spektrumları



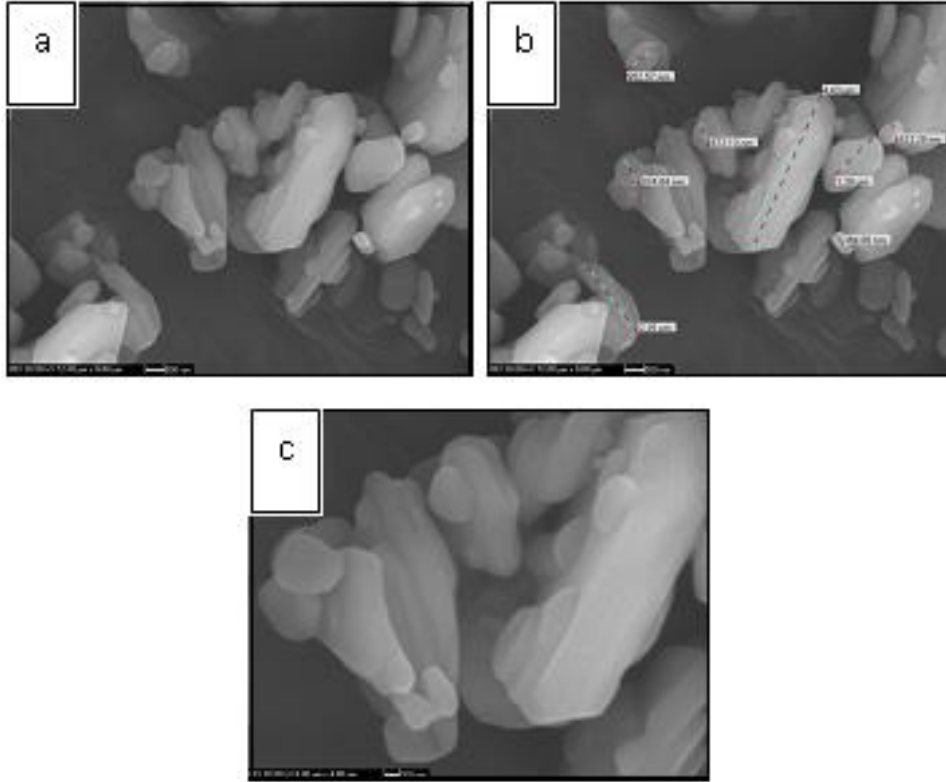
Şekil B. 5 Mc-H ile 360W 15 saniyede sentezlenen ürünlerin Raman spektrumları (Set₂, Set₄, Yıkama sonrası-Set₅)

SEM GÖRÜNTÜLERİ

EK-C'de Hidrotermal, Manyetik Karıştırma yöntemi ile elde edilen minerallerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil C. 1 Mc-H varlığında 90°C'de 120 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 5000, b: 10000, c: 10000, d: 20000 büyütme)



Şekil C. 2 Mc-H varlığında 90°C'de 240 dakikada sentezlenen ürünlerin yüzey görüntüleri (a: 10000, b: 10000, c: 20000 büyütme)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Pelin GÜRSES
Doğum Tarihi ve Yeri :07.01.1989/ İstanbul
Yabancı Dili :İngilizce & Almanca
E-posta :pelin.gurses@daimler.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Erasmus	Kimya Mühendisliği	Berlin Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Hüseyin Yıldız Anadolu Lisesi	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011 - Devam etmekte	Mercedes Benz Türk	Ürün Geliştirme Mühendisi
2010 - 2011	ÖKOTEK Çevre Teknolojileri	Kimya Mühendisi

YAYINLARI

Makale (SCI/SCI-exp)

1. Kıpçak, A.S., [Gürses, P.](#), Möröydor Derun, E., Tuğrul, N. ve Pişkin, S., (2013). "Characterization of Boron Carbide Particles and Its Shielding Behavior Against Neutron Radiation", Energy Conversion and Management, 72: 39-44.

Bildiri (Uluslararası-Tam Metin)

1. Kıpçak, A.S., [Gürses, P.](#), Kunt, K., Moroydor Derun, E. ve Pişkin, S., (2013). "Magnesium Borate Synthesis by Microwave Method Using $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and H_3BO_3 ", ICCEE 2013: International Conference on Chemical and Environmental Engineering, 22-23 May 2013, Berlin.
2. Kıpçak, A.S., [Gürses, P.](#), Möröydor Derun, E. ve Pişkin, S., (2013). "Hydrated Magnesium Borate Synthesis from $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ at $80^\circ C$ by Hydrothermal Method", ICCEE 2013: International Conference on Chemical and Environmental Engineering, 22-23 May 2013, Berlin.
3. Kıpçak, A.S., [Gürses, P.](#), Möröydor Derun, E., Tuğrul, N., Pişkin, S., (2012). "Characterization of Boron Carbide Particles and its Shielding Behavior Against Neutron Radiation", III. International Conference on Nuclear & Renewable Energy Resources (Nurer 2012), 20-23 May 2012, İstanbul.

Bildiri (Ulusal-Özet/Poster)

1. [Gürses, P.](#), Kıpçak, A.S., Möröydor Derun, E., Pişkin, S., (2011). "Karbothermal Metodu ile Yüksek Teknoloji Ürünü Olan B_4C Üretimi, Bir Derleme Çalışması", 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK-1), 12-14 Mayıs 2011, Çorum, (Poster).
2. Aygün, A., [Gürses P.](#), Kıpçak, A.S., Möröydor Derun, E., Pişkin, S., (2011). "İleri Teknoloji Ürünü Olan Bor Karbürün Alternatif Metodlar ile Üretilmesi, Bir Derleme Çalışması", 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK-1), 12-14 Mayıs 2011, Çorum, (Poster).