

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

SOL-JEL YÖNTEMİYLE METAL BORAT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

NAZLI ELİF ŞİR

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

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-JEL YÖNTEMİYLE METAL BORAT ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

Nazlı Elif ŞİR tarafından hazırlanan tez çalışması 28.05.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye Pişkin
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Saadet PABUÇCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Prof . Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Türkiye sahip olduğu %72'lik bor rezervleri ile dünyada ilk sırada bulunmaktadır. Bu avantajı kullanabilmesi açısından ticari metal boratlar ile ilgili yeni üretim proseslerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Avantajlı kimyasal bileşimlerinden ve doğrusal olmayan optik özelliklerinden dolayı, lazer etkisiyle oluşan zararlara karşı yüksek direnç ve ultraviole bölgede yüksek geçirgenlik sağlayan borat ailesinin doğrusal olmayan optik kristalleri (özellikle alkali ve toprak alkali boratları) şiddetli UV ışınlarının geliştirilmesi için anahtar malzemelerdir. Bir toprak alkali metali olan stronsiyum ile bor bileşikleri kullanılarak üretilen stronsiyum borat minerallerinin potansiyel birer doğrusal olmayan optik malzeme özelliği teşkil ettiği uzun yıllardan beri bilinmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, yüksek verimli ve tek fazlı stronsiyum borat bileşiklerinin Mineral ve Pechini sol-jel yöntemleri kullanılarak üretilmesi, üretim mekanizmasının aydınlatılması ve yapısal özelliklerinin belirlenmesidir.

Yüksek lisans tezim ve öğretim hayatım boyunca gerçekleştirmiş olduğum çalışmalarda engin bilgisi ve deneyimi ile bana yol gösteren değerli hocam Prof.Dr. Sabriye PIŞKİN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmam süresince bilgisini, desteğini ve sevgisini hiçbir zaman benden esirgemeyen sevgili hocam Arş. Gör. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e çok teşekkür ederim. SEM analizlerinin gerçekleştiren Kimya Yüksek Mühendisi Tuğçe ŞENBERBER' e teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve tüm hayatım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2014

Nazlı Elif ŞİR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTIMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2.....	4
BOR CEVHERİ VE BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	4
2.1 Bor Cevherinin Tarihçesi.....	4
2.2 Bor Elementi	4
2.2.1 Bor Elementinin Fiziksel, Kimyasal ve Optik Özellikleri.....	6
2.2.2 Bor Elementinin Kristal Yapısı.....	8
2.3 Bor Minerali.....	9
2.3.1 Boraks	11
2.3.2 Kernit	13
2.3.3 Kolemanit.....	15
2.3.4 Pandemit (Priseit)	16
2.3.5 Üleksit.....	17
2.4 Bor Bileşikleri ve Ürünleri	18
2.4.1 Ham Bor Ürünleri	19
2.4.2 Rafine Bor Ürünleri	20
2.4.3 Özel Bor Ürünleri	21
2.4.3.1 Amorf Bor	21

2.4.3.2	Kristalin Bor.....	22
2.4.3.3	Bor Karbür	22
2.4.3.4	Bor Nitrür	23
2.4.3.5	Çinko Borat	23
2.4.3.6	Ferrobör.....	24
2.4.3.7	Sodyum Borhidrür.....	24
2.4.3.8	İnorganik Bor Bileşikleri	24
2.4.3.9	Bor Bileşikleri Kullanılan Bazı Yüksek Teknoloji Projeleri	24
2.5	Türkiye’deki Mevcut Durum	25
2.5.1	Borik Asit.....	26
BÖLÜM 3.....		28
STRONSIYUM BORAT GENEL ÖZELLİKLERİ, ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR		28
3.1	Metal Boratlar	28
3.2	Ticari Metal Boratlar ve Genel Özellikleri	31
3.3	Stronsiyum Borat Üretim Yöntemleri.....	36
3.3.1	Hidrotermal Yöntem ile Sentez	36
3.3.2	Sol-Jel Yöntemi ile Sentez.....	36
3.4	Stronsiyum Borat Üretimi ile İlgili Olarak Daha Önceden Yapılmış Çalışmalar	38
BÖLÜM 4.....		43
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		43
4.1	Hammaddeler ve Kimyasal Malzemeler.....	43
4.1.1	Stronsiyum Hidroksit ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).....	43
4.1.2	Borik Asit (H_3BO_3).....	43
4.1.3	Sitrik Asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	44
4.1.4	Etilen Glikol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	44
4.2	Enstrümantal Analiz Cihazları	44
4.2.1	X-Işını Difraktometre (XRD) Cihazı	44
4.2.2	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR).....	45
4.2.3	Diferansiyel Termal Analiz/ Termogramivetrik Analiz (DTA/TG) ..	46
4.2.4	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	46
4.3	Ekipmanlar	47
4.3.1	Yüksek Sıcaklık Fırını	47
4.4	DeneySEL Yöntem.....	47
4.4.1	Hidrotermal Yöntem	47
4.4.2	Mineral Sol-Jel Yöntemi.....	48
4.4.3	Pechini Sol-Jel Yöntemi	50
BÖLÜM 5.....		52
5.1	Hidrotermal Yöntem ile Stronsiyum Borat Üretimi	52
5.1.1	Kristal Faz Karakterizasyonu (XRD)	52
5.1.2	Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları (DTA/TG).....	57
5.1.3	Kimyasal Bağ Yapısı Karakterizasyonu (FT-IR)	61
5.1.4	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	63

5.2	Mineral Sol-Jel Yöntemi ile Sr-Borat Üretimi	66
5.2.1	Kristal Faz Karakterizasyonu (XRD)	66
5.2.2	Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları (DTA/TG).....	70
5.2.3	Kimyasal Bağ Yapısı Karakterizasyonu (FT-IR)	73
5.2.4	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Sonuçları	76
5.3	Pechini Sol-Jel Yöntemi ile Sr-Borat Üretimi	78
5.3.1	Kristal Faz Karakterizasyonu (XRD)	78
5.3.2	Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları (DTA/TG).....	82
5.3.3	Kimyasal Bağ Yapısı Karakterizasyonu (FT-IR)	85
5.3.4	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Sonuçları	88
BÖLÜM 6.....		90
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		91
KAYNAKLAR.....		94
ÖZGEÇMİŞ.....		97

SİMGE LİSTESİ

Au	Altın
B	Bor
K	Kelvin
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
m	Metre
nm	Nanometre
Pa	Pascal
Sr	Stronsiyum
W	Watt
μm	Mikrometre

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
DTA/TG	Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetrik analiz
FT-IR	Fourier Transfor Infrared Spektrofotometresi
NLO	Doğrusal Olmayan Optik
SBO	Stronsiyum tetraborat (β -SrB ₄ O ₇)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını Difraktometre Cihazı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Bor elementi [5]..... 5
Şekil 2. 2	Bor elementinin kristal yapısı [4] 5
Şekil 2. 3	B ₁₂ ikosahedron yapısı [6] 8
Şekil 2. 4	α-Rombohedral bor kristali tek tabaka yapısı [6] 8
Şekil 2. 5	Merkezde B ₁₂ ikosahedronun yerleştiği β-rombohedral bor türü [6] 9
Şekil 2. 6	B ₁₂ ikosahedron zincirinin iç içe geçtiği β-tetragonal bor türü [6]..... 9
Şekil 2. 7	Boraks minerali [5] 11
Şekil 2. 8	Kernit minerali [5] 13
Şekil 2. 9	Kolemanit mineral [5] 16
Şekil 2. 10	Pandermit minerali [10]..... 16
Şekil 2. 11	Üleksit minerali [10]..... 17
Şekil 3. 1	Tünelit minerali [11]..... 34
Şekil 3. 2	Sol-jel yönteminde ürün morfolojisini kontrol adımları [20]..... 37
Şekil 3. 3	SrB ₂ O ₄ .2.5H ₂ O ve SrB ₆ O ₁₀ .5H ₂ O XRD patternleri 39
Şekil 3. 4	A,B ve C numunelerinin XRD patternleri 41
Şekil 3. 5	XRD sonuçları 42
Şekil 4. 1	X-Işını difraktometre (XRD) cihazı 45
Şekil 4. 2	Fourier transform infrared spektrofotometresi (FT-IR)..... 45
Şekil 4. 3	Diferansiyel termal analiz/termal gravimetri (DTA/TG) 46
Şekil 4. 4	Taramalı elektron mikroskopu (SEM)..... 46
Şekil 4. 5	Yüksek sıcaklık fırını..... 47
Şekil 4. 6	Hidrotermal yöntem akış şeması..... 48
Şekil 4. 7	Mineral sol-jel yöntemi akış şeması 50
Şekil 4. 8	Kaslinasyon öncesi ve sonrasında stronsiyum borat numunesi..... 51
Şekil 4. 9	Pechini sol-jel yöntemi akış şeması..... 51
Şekil 5. 1	Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)H-1, (b)H-2, (c) H-4 55
Şekil 5. 2	Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)H-6, (b)H-8, (c) H-10 56
Şekil 5. 3	Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)H-1, (b)H-2, (c) H-4 59
Şekil 5. 4	Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)H-6, (b)H-8, (c)H-10..... 60
Şekil 5. 5	Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunesinin FT-IR spektrumu (H-1)..... 61
Şekil 5. 6	Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin FT-IR spektrumları (a)H-2, (b)H-4, (c)H-6 62

Şekil 5. 7	Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin FT-IR spektrumları (a)H-8, (b)H-10.....	63
Şekil 5. 8	H-1 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütme).....	64
Şekil 5. 9	H-2 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme).....	64
Şekil 5. 10	H-4 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme).....	64
Şekil 5. 11	H-6 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme).....	65
Şekil 5. 12	H-8 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütme).....	65
Şekil 5. 13	H-10 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme).....	65
Şekil 5. 14	Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunesinin XRD paterni (M-1)	67
Şekil 5. 15	Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)M-2, (b)M-4, (c)M-6	68
Şekil 5. 16	Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)M-8, (b)M-10	69
Şekil 5. 17	Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)M-1, (b)M-2	71
Şekil 5. 18	Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)M-4, (b)M-6	72
Şekil 5. 19	Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (M-10).....	73
Şekil 5. 20	Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin FT-IR spektrumları (a)M-1, (b)M-2, (c)M-4	74
Şekil 5. 21	Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin FT-IR spektrumları (a)M-6, (b)M-8, (c)M-10.....	75
Şekil 5. 22	M-1 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme).....	76
Şekil 5. 23	M-2 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme).....	77
Şekil 5. 24	M-4 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme).....	77
Şekil 5. 25	M-6 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme).....	77
Şekil 5. 26	M-8 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x ve 5000x-ölçüm büyütme).....	78
Şekil 5. 27	M-10 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (2000x,5000x,10000x ve 10000x-ölçüm büyütme).....	78
Şekil 5. 28	Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)P-1, (b)P-2, (c)P-4	80
Şekil 5. 29	Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)P-6, (b)P-8, (c)P-8	81
Şekil 5. 30	Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)P-1, (b)P-2	83

Şekil 5. 31	Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)P-4, (b)P-6,(c)P-8.....	84
Şekil 5. 32	Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (P-10).....	85
Şekil 5. 33	Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin FT-IR spektrumları (a)P-1, (b)P-2, (c)P-4.....	86
Şekil 5. 34	Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunesinin FT-IR spektrumu (a)P-6, (b)P-8,(c)P-10	87
Şekil 5. 35	P-1 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (2000x,5000x,10000x ve 10000x-ölçüm büyütme).....	88
Şekil 5. 36	P-2 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütme).....	88
Şekil 5. 37	P-4 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (2000x,5000x,10000x ve 10000x-ölçüm büyütme).....	89
Şekil 5. 38	P-6 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütme).....	89
Şekil 5. 39	P-8 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütme).....	89
Şekil 5. 40	P-10 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütme).....	90

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Bor elementinin kimyasal özellikleri [3] 6
Çizelge 2. 2	Bor elementinin fiziksel özellikleri [3]..... 7
Çizelge 2. 3	Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri [7] 10
Çizelge 2. 4	Dünya bor rezervleri dağılımı [8] 11
Çizelge 2. 5	Boraks mineralinin özellikleri [4]..... 12
Çizelge 2. 6	Kernit mineralinin özellikleri [4]..... 14
Çizelge 2. 7	Kolemanit mineralinin özellikleri [4] 15
Çizelge 2. 8	Pandermit mineralinin özellikleri [10] 17
Çizelge 2. 9	Üleksit' in özellikleri [10] 18
Çizelge 2. 10	Ticari ham bor ürünleri 19
Çizelge 2. 11	Rafine bor ürünleri..... 20
Çizelge 2. 12	Türkiye bor rezervi [11] 25
Çizelge 2. 13	Eti Bor A.Ş.'ye bağlı bulunan beş işletme ve ürünleri 26
Çizelge 2. 14	Boraks pentahidratın kimyasal özellikleri [4] 26
Çizelge 3. 1	Borat yapılarının sınıflandırılması [15] 30
Çizelge 3. 2	Tünelit (Stronsiyum borat) mineralinin özellikleri [11] 35
Çizelge 3. 3	B/Sr oranları 41
Çizelge 4. 1	H ₃ BO ₃ kimyasal içeriği [11]..... 43
Çizelge 4. 2	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O bileşimi..... 44
Çizelge 4. 3	C ₂ H ₅ OH bileşimi 44
Çizelge 4. 4	Sol-jel prosesi için optimum sıcaklığın seçilmesi 49
Çizelge 5. 1	Hidrotermal yöntem için B/Sr oranı ile numune numaralandırmaları.... 52
Çizelge 5. 2	Hidrotermal yöntem ile üretilen numunelerin XRD sonuçları 53
Çizelge 5. 3	Hidrotemal yöntem ile üretilen Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları 57
Çizelge 5. 4	Mineral sol-jel yöntem için B/Sr oranları ile numune numaralandırmaları 66
Çizelge 5. 5	Mineral sol-jel yöntemi ile üretilen Sr-Borat XRD analiz sonuçları..... 66
Çizelge 5. 6	Mineral sol-jel yöntemi ile üretilen Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları 70
Çizelge 5. 7	Pechini sol-jel yöntemi için B/Sr oranı ile numune numaralandırmaları 79
Çizelge 5. 8	Pechini sol-jel yöntemi ile üretilen Sr-Borat XRD analiz sonuçları..... 79
Çizelge 5. 9	Pechini sol-jel yöntemi ile üretilen Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları 82

SOL-JEL YÖNTEMİYLE METAL BORAT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Nazlı Elif ŞİR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Dünya bor rezervlerinin %72' lik kısmına sahip olması nedeni ile Türkiye bor teknolojilerinin geliştirilmesi açısından oldukça avantajlı bir konumda bulunmaktadır. Metal boratlar son yıllarda avantajlı özellikleri nedeni ile birçok prosesin önemli bir ham malzemesi konumunda bulunmaktadır. Sol-jel yöntemi yüksek kalitede ürün eldesi sağlaması nedeni ile diğer yöntemlere alternatif olarak son yıllarda özellikle bor bileşiklerinin üretilmesinde tercih edilmektedir. Bu yöntem kullanılarak sentezlenen Ba, Li, Sr metal boratlar gibi doğrusal olmayan optik özelliklerinden dolayı tıptan elektroniğe kadar pek çok alanda kullanılmaktadırlar.

Bu tez çalışmasında, doğrusal olmayan optik malzeme özelliği taşıyan stronsiyum boratın (SrB_xO_y) Mineral ve Pechini olmak üzere iki farklı sol-jel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapısal karakterizasyon sonuçları neticesinde tek fazlı Sr-B-O yapısının Mineral sol-jel yöntemi ile SrB_6O_{10} , Pechini sol-jel yöntemi ile SrB_4O_7 ve SrB_6O_{10} kimyasal yapılı bileşikleri üretilmiştir.

Yüksek verimli ve tek fazlı SrB_xO_y bileşiklerinin geleneksel hidrotermal üretim yöntemi ile üretilmediği tespit edilmiş olup, doğrusal olmayan optik malzeme olarak kullanılması hedeflenen SrB_xO_y bileşiklerinin uygulama kolaylığı, çevreye duyarlılığı ve düşük maliyet avantajlarından dolayı Mineral sol-jel yöntemi ile üretimi önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Pechini sol-jel yöntemi, mineral sol-jel yöntemi, stronsiyum borat

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL BORATE BY USING SOL-GEL METHOD

Nazlı Elif ŞİR

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Turkey has %72 of the boron reserves in the world. In terms of this situation our country has the advantages of development the boron technologies. In recent years, metal borates are very important input lots of process because of their many advantages of many features.

Sol-gel process has attracted much attention for the advantages such as obtaining excellent purity. Metal borates of Ba, Li, Sr which are synthesized with this process, are using many fields from medicine to electronics that makes it possible to obtain nonlinear optical materials.

In this thesis study, non linear optical material SrB_xO_y , investigated by using Mineral and Pechini sol-gel process. As a result of the structural characterization single-phase Sr-B-O; SrB_6O_{10} chemical compound by Mineral sol-gel process, SrB_4O_7 and SrB_6O_{10} chemical compounds by Pechini sol-gel process have been produced. SrB_xO_y chemical compound which is single-phase and high efficiency couldn't synthesized by hydrothermal process. SrB_xO_y chemical compound which is intended to be used as a nonlinear optical material production is recommended by using Mineral sol-gel method due to its ease of application and sensitivity of the environment of compounds and low cost advantages.

Keywords: Pechini sol-gel process, mineral sol-gel process, strontium borate

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Bor mineralleri insalık tarihinin farklı dönemlerinde farklı amaçlar için kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde ise gelişen teknolojiler sayesinde bor mineralleri; sağlık, tarım sanayi, enerji depolama, nükleer sanayi ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Bu açıdan bakıldığı zaman, bor minerali pek çok sektör ve teknoloji alanının hammadde girdisi olarak kullanılmaktadır. Ülkemizin bor rezervleri açısından zenginliği göz önüne alındığında, bor minerallerinin son derece önemli ve stratejik bir kaynak olduğu açık bir şekilde fark edilmektedir.

Ticari açıdan önem taşıyan boratlar son yıllarda oldukça fazla çalışılmaya başlanmıştır. Boratlar üzerine yapılan araştırmaların temel hedefi, başka hiçbir tür ile elde edilemeyen ayırt edici fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin bulunmasına ve tanımlanmasına olanak sağlamaktır.

Metal boratlar doğrusal olmayan optik özellikleri, ferroelektirik ve yarı iletkenlik gibi davranışlarından dolayı oldukça ilgi görmektedir [1].

Doğrusal olmayan optik malzemeler, optik bilgi depolama, optik anahtarlama, optik haberleşme, optik bilgisayarlar, optik algılayıcılar ve optik sınırlayıcılar gibi çok önemli teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesinin yanında, tıp alanında foto dinamik terapi de kullanılacak malzemelerin geliştirilmesi gibi çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır [2].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, sol-jel üretim yöntemi kullanılarak doğrusal olmayan optik malzeme uygulamalarında kullanılmak amacı ile saf ve tek kristal fazlı SrB_xO_y üretilmesi ve üretim mekanizmasının araştırılmasıdır. Mineral ve Pechini sol-jel yöntemi ile geleneksel hidrotermal yöntem olmak üzere üç farklı metod kullanılarak SrB_xO_y bileşiklerinin üretimi gerçekleştirilmiş ve üretim mekanizması incelenmiştir. Bununla beraber farklı B/Sr oranlarında, farklı sıcaklıklarda ve farklı üretim yöntemleri ile sentezlenen SrB_xO_y bileşiklerinin yapısal özelliklerinin karakterize edilmesidir.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında, Mineral ve Pechini sol-jel yöntemleri ve geleneksel hidrotermal yöntem kullanılarak potansiyel bir doğrusal olmayan optik malzeme olan SrB_xO_y bileşiklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Geleneksel hidrotermal yöntemde B/Sr oranlarının 1,2,4,6,8, ve 10 olduğu farklı üretim denemeleri gerçekleştirilmiş ve yapısal karakterizasyon sonucunda tek fazlı ve saf SrB_xO_y bileşiklerinin üretiminin gerçekleştirilemediği belirlenmiştir. Bu sebepten dolayı doğrusal olmayan optik uygulamalarda kullanılması önerilmemiştir.

Mineral sol-jel üretim yöntemi ile sentezlenen SrB_xO_y bileşiklerinin yapısal karakterizasyonları sonucunda tek fazlı ve yüksek saflıkta SrB_6O_{10} bileşiği elde etmek için en uygun B/Sr oranının 6 olduğu tespit edilmiştir. B/Sr oranındaki değişikliklerin son ürün bileşimini, termal özelliklerini, yüzey morfolojisini etkilediği belirlenmiştir. B/Sr oranlarının 1, 2, 4, 8 ve 10 olduğu durumlarda elde edilen üründe ana fazların yanında ikincil ve yan fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir.

Pechini sol-jel yöntemi ile B/Sr:4 ve 6 oranlarında gerçekleştirilen üretimlerde SrB_4O_7 ve B/Sr:10 olduğu durumda ise SrB_6O_{10} olmak üzere iki farklı saf ve tek fazlı SrB_xO_y bileşikleri sentezlenmiştir. Diğer B/Sr oranlarında farklı kristal sistemlerde oluşan birden fazla SrB_xO_y bileşikleri oluşmuştur.

Sonuç olarak gerçekleştirilen yüksek lisans tezi çalışmaları sonucunda; yüksek verimli ve tek fazlı SrB_xO_y bileşiklerinin geleneksel hidrotermal üretim yöntemi ile üretilmediği tespit edilmiş olup, doğrusal olmayan optik malzeme olarak kullanılması hedeflenen SrB_xO_y bileşiklerinin uygulama kolaylığı, çevreye duyarlılığı ve düşük maliyet avantajlarından dolayı Mineral sol-jel yöntemi ile üretimi önerilmektedir.

BOR CEVHERİ VE BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1 Bor Cevherinin Tarihçesi

Bor bileşikleri ve türevleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Tarihçesine bakılınca, Bor tuzlarının 4 bin yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılar tarafından mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. Bor endüstrisi, 13. yy' da Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa' ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. Aynı zaman diliminde 1852' de Şili' de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Daha sonra, Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye' de ise ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir [3].

2.2 Bor Elementi

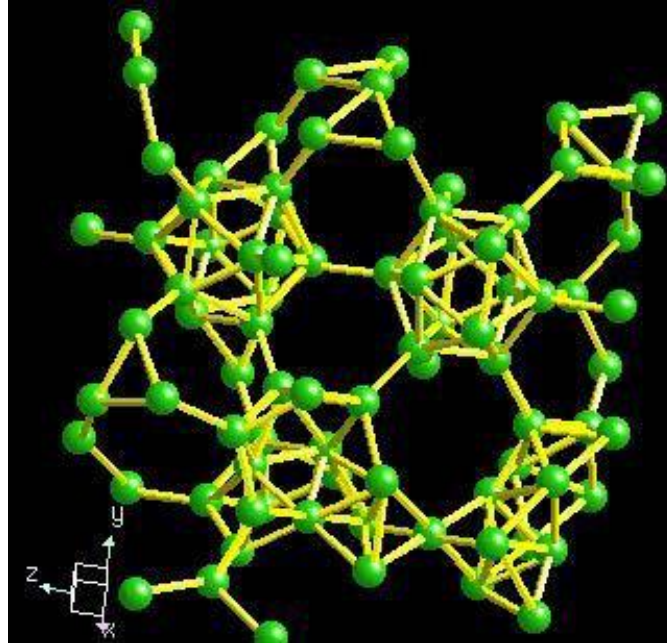
Bor, ametal (metal olmayan) sınıfında B harfi ile gösterilen bir kimyasal elementtir. Aslında metal ile ametal arasındaki bir sınırdadır. Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir.

Daha saf bor, ancak bromit veya klorit formlarının tantalyum flamenti vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir. Bor ismi borun tuzu olan borakstan türetilmiştir [4].

Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Atom numarası 5' tir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ ' dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJ.mol^{-1} ' dir ve grup IIIA' nın diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktürler.



Şekil 2.1 Bor elementi [5]



Şekil 2. 2 Bor elementinin kristal yapısı [4]

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, bor bileşiklerinin birçok endüstride kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [3].

2.2.1 Bor Elementinin Fiziksel, Kimyasal ve Optik Özellikleri

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur.

Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Çizelge 2. 1' de bor elementine ait kimyasal özellikler verilmektedir [3].

Çizelge 2. 1 Bor elementinin kimyasal özellikleri [3]

ÖZELLİK	DEĞERİ
Elektrokimyasal eşdeğer	0.1344g/amp-sa
Elektronegativite	2.04 Pauling
Füzyon Isısı	50.2 kJ/mol
İyonizasyon Potansiyeli	
Birinci	8.298
İkinci	25.154
Üçüncü	37.93
Valans elektron potansiyeli	190 eV
Kristal yapısı	Hekzagonal

Bor yanıcıdır, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır [4].

Çizelge 2. 2 Bor elementinin fiziksel özellikleri [3]

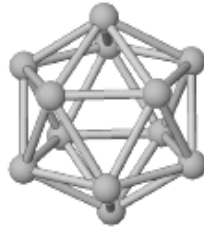
ÖZELLİK	DEĞERİ
Atom Numarası	5
Atom Ağırlığı	10.811±0.005 veya 0.007
Yoğunluk	2.46 kg/m ³
Molar Hacim	4.39 cm ³
Erime Noktası	2190+20 °C
Kaynama Noktası	3660°C
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/cm/°C(0°C)
Kondüktivite	Elektriksel:1.0E ⁻¹² 10 ⁶ /cm Termal:0.274 W/cmK
Görünüş	Sarı-kahverengi ametal kristal
Elastik Modülü	Bulk:320/GPa
Atomizasyon Entalpisi	573.2kJ/mol (25°C)
Entalpi	Füzyon Entalpisi:22.8 kJ/mol Buharlaşma Entalpisi: 480 kJ/mol
Sertlik	Mohs: 9.3 Vickers:49000MN m ⁻²
Buharlaşma Isısı	489.7 kJ/mol
Fiziksel Durumu	Katı (25°C) (1atm)
Spesifik Isısı	1.02 J/gk
Buhar Basıncı	0.348 Pa(2300°C)

Elementel borun α - formu parlak kırmızı renkli, diğer formları ise siyah renklidir. İnce filmleri, safsızlıklardan kaynaklanan renk farklılıkları gösterirler. Işık geçirildiğinde, amorf bor opak (ışık geçirmez), tetragonal-I turuncu kırmızı, tetragonal-III kırmızı, β - sarıdan kırmızıya değişen renklere sahiptir.

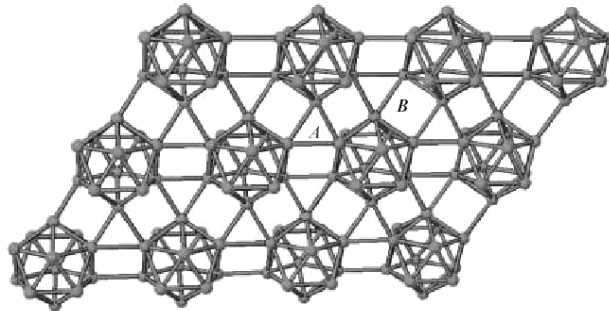
B_2H_6 'nın bozunmasıyla çok ince filmler ($10 \mu m$ 'den ince) elde edilebilmektedir ve bu kalınlıktaki filmler opak ve kusurlu filmlerdir.

2.2.2 Bor Elementinin Kristal Yapısı

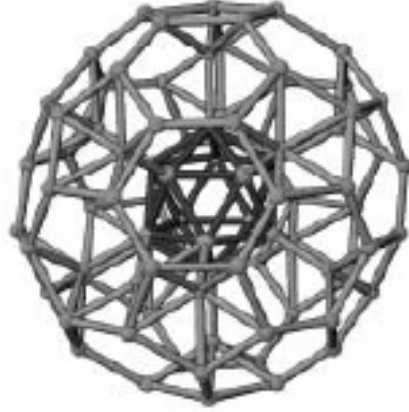
Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkendir, kimyasal olarak inerttir, hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir. Bor elementini saf olarak elde etmek zordur. % 95-98 saflıkta bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir. Bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir. Borun birçok allotropu olmasına rağmen en çok 5 allotropu bilinir. Bunlar amorf bor (Şekil 2. 3), B_{12} ikosahedronlarından oluşan α -rombohedral bor (Şekil 2. 4), en kararlı allotrop olan β -rombohedral bor (Şekil 2. 5) tetrahedral bor (Şekil 2. 6) ve α -tetrahedral bordur [5].



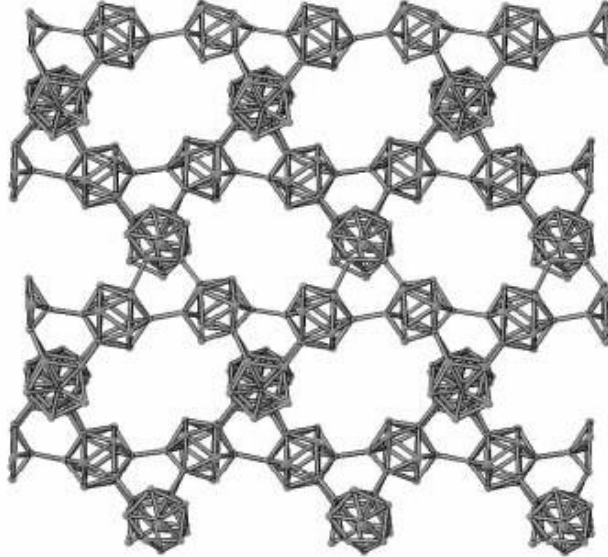
Şekil 2. 3 B_{12} ikosahedron yapısı [6]



Şekil 2. 4 α -Rombohedral bor kristali tek tabaka yapısı [6]



Şekil 2. 5 Merkezde B₁₂ ikosahedronun yerleştiği β-rombohedral bor türü [6]



Şekil 2. 6 B₁₂ ikosahedron zincirinin iç içe geçtiği β-tetragonal bor türü [6]

2.3 Bor Minerali

Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali mevcuttur fakat ekonomik açıdan önemli olanlar ise kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunan bor mineralleridir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki % B₂O₃ ile ölçülmekte ve yüksek oranda B₂O₃ bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Çizelge 2. 3'de ekonomik açıdan önemli olan bor mineralleri ve % B₂O₃ içerikleri gösterilmektedir.

Çizelge 2. 3 Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri [7]

Yapı	Mineral adı	Kimyasal formül	B ₂ O ₃ (%)	H ₂ O (%)
Sodyum borat	Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5	47.2
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	48.8	30.9
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51.0	26.4
Kalsiyum borat	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8	21.9
	İyonit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37.6	42.1
	Pandermit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O	49.8	18.1
Sodyum-kalsiyum borat	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0	35.6
	Proberit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6	49.6
Magnezyum borat	Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ .5H ₂ O	41.4	10.7
Magnezyum-kalsiyum borat	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6 H ₂ O	50.5	26.1
Magnezyum-demir borat	Ludvigit	Mg ₂ FeBO ₅	17.8	-
Magnezyum tuzu	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	-
Hidrojen borat	Sassolit	H ₃ BO ₃	56.4	43.6

Ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri halinde daha çok Türkiye, ABD, Rusya, Arjantin, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Şili'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi yoğun olan bazı bölgelerinde bulunmaktadır.

Türkiye dünya bor rezervlerinin % 72 'lik kısmına sahip olmasının yanı sıra, son ürünlerin karakterlerini olumsuz yönde etkileyen istenmeyen safsızlık oranının çok düşük olması ve yüksek miktarda B₂O₃ içermesi nedeniyle bor minerallerinin işletmeciliğinde daha avantajlıdır. Dünya bor rezervlerinin dağılımı Çizelge 2. 4' de gösterilmektedir.

Çizelge 2. 4 Dünya bor rezervleri dağılımı [8]

Ülke	Toplam Rezerv (Bin ton B_2O_3)	Toplam Rezerv (% B_2O_3)
Türkiye	864500	72.1
A.B.D	80000	6.7
Rusya	100000	8.4
Çin	47000	3.9
Arjantin	9000	0.8
Bolivya	19000	1.6
Şili	41000	3.4
Peru	22000	1.8
Kazakistan	-	-
Sırbistan	16200	1.3
İran	1000	0.0
Toplam	1199700	100.0

2.3.1 Boraks

Boraks veya tinkal, doğal boraks dekahidratıdır. Dört bin yıldan beri bilinmektedir. İlk olarak Babil'liler tarafından Himalayalardan getirilmiş ve altın işlemede kullanılmıştır.



Şekil 2. 7 Boraks minerali [5]

Avrupa'ya Marco Polo tarafından 13. yüzyılda Moğolistan' dan getirildiği sanılmaktadır. Bir zamanlar bu maddeye Sanskrit' çe bir isim olan 'Tincona' adı verilmiş ve bu isimde günümüze tinkal olarak gelmiştir. Doğada en bol bulunan ve ticari önemi büyük bor cevheridir. Kristal sistemi monoklinikdir. Klivaj açıları 120° ye yakındır, çok güzel klivajları vardır. Beyaz, grimsi, mavimsi veya yeşilimsi renklerde. Reçine veya cam parlaklığı gösterir. Çizgisi beyazdır. Alkali tadındadır. Sodyum borat hidratı olup kimyasal bileşimi %16.6 Na₂O, %36.51 B₂O₃ ve %47.23 H₂O içerir. Bunsen alevinde ergir ve renkli cam meydana getirir (boraks camı). Alkali bir eriyik vererek suda çözünür. Yalnız suda çözülmesi sıcaklığa göre artar ve aynen tinkalkonit gibidir. Boraks veya tinkal, çamurlu ve tuzlu göllerin buharlaşması sonucu oluşan yataklarda Halit (NaCl), üleksit (NaCaB₅O₉.8H₂O), jips (CaSO₄), kalsit (CaCO₃) gibi minerallerle bulunur.

Soda işlemi düşük basınçta 80-100°C' de veya iki atmosfer basınç altında 120-140°C' de yapılır. Göl sularından buharlaşma ve karbonizasyon yöntemiyle boraks elde edilir [9].

Çizelge 2. 5 Boraks mineralinin özellikleri [4]

Kimyasal formülü	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O
Ampirik formülü	Na ₂ (B ₄ O ₅)(OH) ₄ .8(H ₂ O)
Kristal biçimi	Kısa prizmatik kristalli
Kristal sistemi	Monoklinik
Sertlik	2-2.5 Mohs
Özgül ağırlık	1.71 gr/cm ³
Renk ve şeffaflık	Renksiz; beyaz, grimsi, yeşilimsi, mavimsi: şeffaf-yarı şeffaf
Ayırıcı özellikleri	Kristal şekli, düşük özgül ağırlığı, suda çözünübilirlik

2.3.2 Kernit

Öz biçimli tek kristaller Californiya' nın Kraver yataklarında gözlenmiştir. Kolay kırılan ve ince kılcal iğneciklere ayrılan saydam bir mineraldir. Soğuk suda yavaş da olsa çözülür. Kernit, kramer yatakları için önemli bir mineral olmasına karşılık, diğer yataklarda çok az bulunur.



Şekil 2. 8 Kernit minerali [5]

Üfleç alevinde kabırır ve kolayca eriyerek beyaz karnıbahar biçiminde bir kitle bırakır. Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde derhal çözünür. Ayrışınca dehidrasyon ile tinkalkonite dönüşür. Türkiye’de Kırka Boraks yataklarında cevher kütlelerinin alt kısımlarında oluşmuştur. Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir. Tek kristallerin uzunluğu 10 cm’ dir [4].

Çizelge 2. 6 Kernit mineralinin özellikleri [4]

Kimyasal bileşimi	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Monoklinik Hücre parametreleri: $a=7.016 \text{ \AA}$ $b=9.152 \text{ \AA}$ $c=15.678 \text{ \AA}$ $\beta=108^\circ 53'$
Kristal yapısı	$\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2^{-2n}$ bileşimindeki poliiyonlar iki üçgen ve dörtyüzlü dörtyüzlü gruplardan oluşur. Bu poliiyonlar birleşerek b eksenine paralel zincirler yaparlar. Bir BO_2OH üçgeni ve BO_4 dörtyüzlüleri köşelerde ki oksijeni paylaşarak altı üyeli halka oluştururlar. Üç halka her iki dörtyüzlüdeki köşe oksijen atomlarını paylaşarak bir zincir meydana getirir. Zincirler hidrojen bağları ile birleşerek c doğrultusunda uzanırlar. İki Na atomu beş oksijen atomu ve bir su molekülü ile çevrenirler.
Görünüm	Kristaller (100) boyunca hafif uzun (010) doğrultusunda keskin çizgilidir. Bazen kama yüzlerin tekrarlarından ötürü yuvarlak görünümlüdür. Ayrıca dilinebilen kitleler tsel yapılar gösterirler. Masif olabilir.
İkizlenme	İkiz düzlemi $\{110\}$ 'dir.
Kimyasal bileşimi	% 22,66 Na_2O , % 51,02 B_2O_3 , % 26,32 H_2O
Sertlik	3 Mohs
Özgül ağırlık	1.95 gr/cm^3
Renk ve şeffaflık	Kristaller keskin çizgilidir. Bazen kama yüzeylerin tekrarlarından dolayı yuvarlak görünümlüdür. Ayrıca tsel yapılar gösterirler.

2.3.3 Kolemanit

Başka bor minerallerinin egemen olduğu yataklarda olduğu kadar, kolemanit yataklarında da killer içinde ve cevher boşluklarında iri parlak ve saydam kristal kümeleri şeklinde bulunur. Suda çok yavaş fakat sıcak HCl içinde oldukça hızlı çözülür, soğuyan çözeltide bor, borik asit (H_3BO_3) olarak ayrılır.

Çizelge 2. 7 Kolemanit mineralinin özellikleri [4]

Kimyasal bileşimi	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$
Kristal sistemi	Monoklinik Hücre parametreleri: $a=8.74 \text{ \AA}$ $b=11.26 \text{ \AA}$ $c=6.10 \text{ \AA}$ $\beta=110^{\circ}07'$
Kristal biçimi	Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli; masif, kompakt, taneli.
Kristal yapısı	Kolemanitte a ekseni doğrultusunda uzanan zincirler Ca iyonları ile yatay olarak iyonik bağlanarak tabaka oluştururlar. Tabakalar zincirlerdeki hidroksil gruplar ve su molekülleri nedeni ile H bağları ile tutulurlar. Zincir biçimi $(B_3O_4(OH)_3)^{-2}$ bileşimindedir. Burada bir BO_3 üçgeni bir $BO_3(OH)$ dörtyüzlüsü ve bir $BO_2(OH)_2$ dörtyüzlüsü köşe paylaşarak bir halka oluştururlar.
Kimyasal bileşimi	% 27.28 CaO, % 50.81 B_2O_3 , % 21.91 H_2O
Sertlik	4.5 Mohs
Özgül ağırlık	2.42 gr/cm^3
Renk ve şeffaflık	Renksiz, beyaz; şeffaf-yarı şeffaf
Parlaklık	Camsı



Şekil 2. 9 Kolumanite mineral [5]

Kolumanite ısıtıldığında suyunu kaybederek toz şekline dönüşür. Buda kolumanitin, ısıtılıp elenmesiyle içindeki ısıdan etkilenmeyen yabancı maddelerden temizlenmesine yardımcı olur.

Kristal formu, mükemmel dilinimi, diğer boratlardan daha sert olması, üfleç alevinde çatırdar, kıvrılır, sinterleşir ve erir. Çözelti soğuyunca borik asit ayrılır. Ayrıca kalsite dönüşür. İnyoit üzerine kolumanite psödomorfları gözlenir. Üleksit ve hidroborasitten oluşabilir. Kolumanite üzerinde hidroborasit ve Veaçit-A ornatmalarına rastlanır [4].

2.3.4 Pandermit (Priseit)

Beyaz renkte ve yekpare olarak gözükmektedir. Kireçtaşına benzemektedir. Kolumanite ve kalsite dönüşmektedir.

Şekli, mükemmel dilinimi, akkor ateşte erir, suda çözünmez, asitlerde kolayca çözünür. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur. Kil ve jips yataklarında da bulunur [10].



Şekil 2. 10 Pandermit minerali [10]

Çizelge 2. 8 Pandemit mineralinin özellikleri [10]

Kimyasal bileşimi	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Triklinik
Kristal biçimi	Nodüler ya da düzensiz kütleler halinde; yumuşak-sert tebeşirimsi ve kompakt.
Kimyasal bileşimi	% 32.11 CaO , % 49.84 B_2O_3 , % 18.05 H_2O
Sertlik	3-3.5 Mohs
Özgül ağırlık	2.42 gr/cm^3
Renk ve şeffaflık	Beyaz
Parlaklık	Toprağımsı

2.3.5 Üleksit

Boraks yataklarının bulunduğu alanlardaki sedimanter kayalarda genellikle kolemanit ile birlikte bulunan bir evaporit mineralidir.



Şekil 2. 11 Üleksit minerali [10]

Çizelge 2. 9 Üleksit' in özellikleri [10]

Kimyasal bileşimi	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O
Kristal sistemi	Triklinik Hücre parametreleri: a=8.73 Å b=12.75 Å c=6.70 Å α=90°16' β=110°07'
Kristal biçimi	Genellikle iğnemsiz kristalli; merceksi ya da nodüler, ışınsal, pamuk yumağı şekilli .
Kristal yapısı	Yapıdaki B ₅ O ₆ (OH) ₆ polianyonu izoledir ve 2 B-O üçgeni ve 3 B-O dörtyüzlüsünden oluşur.
Kimyasal bileşimi	% 7.65 Na ₂ O , % 18.85 CaO, %42.95 B ₂ O ₃ , % 35.55 H ₂ O
Sertlik	2.5 Mohs
Özgül ağırlık	1.955 gr/cm ³
Dilinim	{010} mükemmel, {110} iyi
Renk ve şeffaflık	Beyaz, renksiz, ipeksi; şeffaf
Ayrıcı özellikleri	Pamuk yumağı şekli, düşük yoğunluğu, soğuk suda çözünmeyip sıcak suda çözünmesi
Ayrışması	Ayrışarak jips ve kolemanite dönüşür.

2.4 Bor Bileşikleri ve Ürünleri

Bor bileşiklerini ham bor ürünleri, rafine bor ürünleri ve özel bor ürünleri olmak üzere üç grupta toplanmaktadır. Bunlardan ham bor ürünleri konsantre cevher ürünleri, rafine bor ürünleri konsantre cevherlerden rafinasyon ya da reaksiyon sonucu birincil olarak üretilen boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, sodyum perborat, borik asit ve susuz borik asittir.

Özel bor ürünleri ise rafine bor ürünlerinden üretilen; çinko borat, sodyum borhidrür, bor karbür, bor nitrür, disodyum oktaborat tetrahidrat, amonyum pentaborat, boranlar olarak tanımlanmaktadır [11].

2.4.1 Ham Bor Ürünleri

Bor minerallerince zengin yataklardan, uygun madencilik yöntemleriyle çıkarılması sonucunda elde edilmiş olan ve herhangi bir zenginleştirme ve sınıflandırma gibi işlemlere tabi tutulmamış bor ürünleridir.

Dünyada ve Türkiye’de üretilen bor cevherlerinin tamamına yakın bir kısmı zenginleştirme işlemlerinden sonra, ya parça halinde ya da öğütülmüş konsantre halde hazırlanır ve kullanılır. Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemine (kırma, eleme, öğütme, yıkama, sınıflandırma) tabi tutulan bor cevherinden, gang minerallerinin uzaklaştırılması ve B₂O₃ içeriğinin yükseltilmesiyle teknolojik olarak doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir duruma getirilmesi sonucunda elde edilen ürünlere konsantre bor adı verilmektedir (Çizelge 2. 10).

Çizelge 2. 10 Ticari ham bor ürünleri

Ürün Adı	Formülü
Tinkal konsantre	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
Üleksit konsantre	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O
Kolemanit konsantre, Öğütülmüş kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O
Hidroborasit konsantre	CaMgBO ₁₁ .6 H ₂ O
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)

Ham bor ürünleri %90 dolayında borik asit, boraks penta ve dekahidrat gibi rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, çeşitli amaçlara yönelik cam elyafı (fiberglas), borosilikat cam, nükleer uygulamalar ve metalürjide kullanılmaktadır. Özellikle, borlu çelik yapımında kolemanit, çelik üretiminde fluorit yerine üleksit ve kolemanit tercih edilmeye başlanmıştır. Türkiye tinkal, üleksit ve kolemanit konsantreleri üretilip, Dünyaya satmaktadır. Türkiye bu satışlar ile Dünya konsantre satışlarının (387000 ton B₂O₃) yaklaşık 80’nini karşılamaktadır. Diğer bir ifadeyle,

Dünya üleksit ve kolemanit konsantresi talebinin hemen hemen tamamını Türkiye karşılamaktadır [11].

2.4.2 Rafine Bor Ürünleri

Ticari boyutta Dünyada üretilen rafine bor ürünleri Çizelge 2. 11' da verilmiştir. Rafine bor ürünlerinin temel kullanım alanları olarak, cam ve cam elyafı, sabun ve deterjan, seramik, yangın geciktirici gereçler, taran, nükleer uygulamalar, metalürji, ilaç ve kozmetik, elektronik ve bilgisayar sanayi dalları sayılabilir.

Çizelge 2. 11 Rafine bor ürünleri

Ürün Adı	Formülü	B ₂ O ₃ (%)
Boraks pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47.8
Boraks dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5
Susuz boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69.3
Borik asit	H ₃ BO ₃	56.5
Susuz borik asit	B ₂ O ₃	100.0
Sodyum perborat	NaBO ₃ .4H ₂ O	22.0
Sodyum metaborat	NaBO ₂ .4H ₂ O	64.2
Sodyum oksiborat	Na ₂ B ₈ O ₁₃	81.8

Rafine boraks ürünleri (Boraks penta ve dekahidrat, susuz boraks) üretim tesislerinin toplam Dünya kurulu kapasitesi 1600000 ton dolayında olup, bunun 452000 tonu Türkiye'de bulunmaktadır.

Türkiye'nin boraks penta ve dekahidrat üretimi ise yıllık 135000 ton B₂O₃ düzeyindedir; bu üretim düzeyi Dünya üretiminin %23'ünü oluşturmaktadır. Dünya borik asit üretim kapasitesi ise 800000 ton dolayındadır. Kurulu kapasitenin % 25'i US Boraks'a, % 11' i Eti Holding AŞ' ye aittir [11].

2.4.3 Özel Bor Ürünleri

Rafine bor ürünlerinin daha ileri rafinasyona ve/veya metalurjik veya kimyasal bir işleme tabi tutulmasıyla elde edilen karakteristik bir amaç için kullanılan ürünlerdir. Dünya pazarında geniş bir tüketici kitlesi olan ham bor ürünleri (konsantre cevherler) ve rafine bor ürünlerinin (borakslar, borik asit, sodyum perborat) yanında üçüncü grup bor ürünleri “özel bor ürünleri”dir. Bu ürünlerin başlıcaları; çinko borat, bor karbür, bor nitrür, borhidrürler (sodyum ve potasyum borhidrür), ferrobora, inorganik boratlar, elementer bor, borik asit esterleri, fluoroboratlar, organobora bileşikleri, bor-azot bileşikleridir.

Bu grupta yer alan ürünlerin bir bölümü ülkemizde laboratuvar çapında başarılı olarak üretilmiş olmakla birlikte henüz hiçbiri ticari olarak üretilmemektedir. Hedef; bu ürünlerin üretimi paralelinde bunların tüketimine yönelik endüstrilerin geliştirilmesidir. Zaman zaman kullanılmakta olan bor uç ürünü ya da ileri bor ürünü tanımlamasına uyan bir tanıma rastlanmamaktadır. Ülkemizde bu tanımlama; bor karbür, bor nitrür, çinko borat v.b.ürünler için yapılırken fiberglas içinde yapılabilmektedir [4].

Tamamen %100 yerli sermaye ile kurulan Birleşmiş Milletler Bor Teknolojileri, ülkemizin yerel hammadde kaynaklarının, bilgi kaynaklarının ve bağlı olduğu grubun sanayi birikimini kullanarak yüksek teknolojlili özel bor ürünleri elde etmek üzere kurulmuştur. Bunların sonucunda Türkiye Cumhuriyetinin askeri ve sivil alanda kritik sayılabilecek hammadde ve bitmiş ürünlerde dışa bağımlılığını olabildiği ölçüde azaltmak hedeflenmiştir [11].

2.4.3.1 Amorf Bor

Günümüzde askeri amaçlı olarak karakteristik yeşil renkli hedef aydınlatma malzemesi ve roketlerde ateşleyici olarak kullanılmaktadır. Amorf borun fiyatı 2000 \$/kg'dır. Yüksek Teknoloji Seramik ve Kompozitleri Araştırma Merkezi (YTSKAM) laboratuvarlarında 500 kg/yıl kapasiteli bir tesis mevcuttur. Amorf bor, bor karbürün KBF_4 ile beraber ergimiş tuz rafinasyon elektrolizi ile elde edilmektedir.

2.4.3.2 Kristalin Bor

Wolfram filament üzerinde bor klorürün hidrojen gazı altında ayrıştırılması ile üretilmektedir. Oda sıcaklığında yarı iletken bir malzemedir. Yüksek sıcaklıkta metaller gibi elektriği iyi iletir. 2180°C’de ergir ve 3650°C’de kaynar.

Metal berillerin hazırlanmasında kullanılır. Yarı iletkenlerde dopant element olarak ve lazer teknolojisinde kullanılmaktadır.

2.4.3.3 Bor Karbür

Elmas ve kübik yapıdaki bor nitrürden sonra günümüzde bilinen malzemeler içerisinde en yüksek sertliğe sahip olan bor karbür ise; makina ve çalışma aletleri yüzeylerinin işlenmesinde (Matkap uçları, dişli mekanizmalar, rulman yatakları, suni malzeme pres kalıpları, frezeler vb.), seramik ve sert çalışma malzemelerinin işlenmesinde (kuvars, optik camlar vb.), seramik yapı parçaları imalatında, nükleer kalkan ve termik nötronların tutulmasında, metal matriks kompozitlerinde kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür üretimleri konusunda ülkemizde laboratuvar çapında sonuçlandırılmış birçok çalışma mevcuttur [4].

Bor karbür üretim teknolojileri:

Ark ocağında veya rezistanslı fırınlarda borik asidin veya B₂O₃’ün karbonla birlikte aşağıdaki reaksiyona sokularak elde edilmektedir.



Teorik olarak enerji gereksinimi; $\Delta H_{25^\circ C} = 1812 \text{ kJ/mol}$ veya $9.1 \text{ kWh/kgB}_4\text{C}$

Borik asitten üretim için, borik asidin parçalanma enerjisi bu değere ilave edilmelidir.

Görüleceği gibi bor karbür üretiminde enerji önemli bir parametredir. Alüminyum üretiminde teorik olarak 6.53 kWh/kg Al enerji kullanıldığı göz önüne alınırsa bor karbürde enerji tüketimi alüminyuma göre 1.4 katı daha fazladır.

Borik asitten üretim sırasında CO ile birlikte H₂O gaz çıkışı sebebi ile patlayıcı özellikte su gazı oluşumu söz konusu olduğu için üretimde direnç tipi fırınlar tercih edilmektedir. Borik asit bir karıştırıcıda petrol koku ile beraber iyice karıştırılarak grafit direnç fırınına beslenir. Kontrollü elektriksel parametrelerle ısıtma hızı denetim altında tutulur. Başlangıçta borik asidin kristal suyunun uçması sağlanır.

Bu aşamada minimum bor kaybının olmasına dikkat edilir. Kristal suyunun uçmasını takiben hızlıca fırın ısıtılır. Reaksiyon sıcaklığına çıkılarak bor karbür oluşturulur. Verilen reaksiyon süresi sonunda fırın soğumaya terk edilir.

Fırın soğuduktan sonra şarj havalı kırıcılarla kırılarak dışarı alınır. Sert fırın çekirdeği elle nispeten yumuşak olan üst katmanlardan dikkatlice ayrılır. Sert bor karbür bölgeleri parlak parça özelliği ile şarjın diğer kısımlarından kolaylıkla gözle ayırt edilebilir.

Bor karbür fırın direncinin etrafındaki 2300°C sıcaklığındaki fırın grafit direncinin etrafında bir çekirdek ergimiş faz olarak teşekkül etmektedir. Çekirdek etrafında kısmen reaksiyona girmiş karbonla karışık kalitesi düşük ikinci fazlarda mevcuttur. Bu kısım ikinci şarja ilave edilerek kullanılmaktadır. Ergimiş parça bor karbür çok sert bir malzeme olduğu için öğütme ortamından kirliliğin bulaşmaması için otojen öğütme tercih edilir. Bununla beraber demir bilyalı ortamlarda da öğütme yapılabilir. Bu durumda, öğütülmüş tozun manyetik aynına ve kimyasal arındırma işleminden geçirilmesi gereklidir. Üretilen toz malzeme her zaman tane boyutuna göre sınıflandırma işleminden geçirilir [11].

2.4.3.4 Bor Nitrür

En çok kullanılan bor nitrür türü hegzagonal bor nitrür'dür. Hegzagonal bor nitrür çok iyi yağlama özelliğine sahip olduğu için; mekanik aksamlarda, seramik ve cam endüstrisinde kullanılmaktadır. Diğer bir bor nitrür türü olan kübik bor nitrür çok yüksek ısı direnci nedeniyle kesme aletlerinde, aşındırıcı malzeme olarak, sertleştirilmiş çeliklerin işlenmesinde, kuru yağlayıcı olarak ve yağlama yağı katkısı olarak, seramik sanayinde, kozmetik sanayinde, havacılık ve uzay uygulamalarında çeşitli kompozit malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır [4].

2.4.3.5 Çinko Borat

Henüz ülkemizde ticari boyutta üretimi olmayan çinko borat alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde ve kaplamalarda kullanılır.

Başlıca kullanım alanları; yanmaya dayanıklı kablolar, boyalar, kumaşlar, elektrik/elektronik parçalar, halı kaplamalar, otomobil/uçak iç aksamları, tekstil ve kağıt endüstrisidir [11].

2.4.3.6 Ferrobor

Ferrobor çelik, dökme demir, sürekli mıknatıslar ve amorf metallerin üretiminde kullanılır. Dünya ferrobor üretiminin %50' den fazlası çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Üretimin %10' luk bir bölümü ise Nd-Fe-B mıknatıslarının üretiminde kullanılmaktadır. Ferrobor üretimi konusunda laboratuvar çapında başarılı sonuçlanmış çalışmalar vardır [11].

2.4.3.7 Sodyum Borhidrür

Sodyum borhidrür kağıt sanayinde, bir ağartıcı olan sodyum hidrosülfid üretiminin yanında, birçok ilaç ve özel organik kimyasalların üretiminde de kullanılmaktadır. Son yıllarda hidrojen taşıyıcı özelliğinden yararlanma konusunda çalışmalar yapılmaktadır [11].

2.4.3.8 İnorganik Bor Bileşikleri

Baryum metaborat, amonyum biborat, amonyum pentaborat, kalsiyum borat, bakır borat, lityum borat, magnezyum diborür, titanyum diborür, potasyum pentaborat bu grupta sayılabilecek bileşiklerdir.

İnorganik bor bileşiklerinden potasyum pentaborat paslanmaz çelik ve çeşitli demir dışı metallerin kaynak ve lehim işlemlerinde, baryum metaborat korozyon önleyici, amonyum biborat üreformatdehit reçinelerinde nötralizasyon amacı ile, amonyum pentaborat elektrolitik kapasitörlerde elektrolit olarak, magnezyum diborür süperiletken olarak, kalsiyum borat antifriz bileşiklerinde, metalurjik fluxlarda ve porselen üretiminde, bakır borat mantar oluşumunu önleyici olarak, lityum borat cam ve seramik endüstrilerinde ve X-ışını spektroskopide flaks olarak kullanılmaktadır [4].

2.4.3.9 Bor Bileşikleri Kullanılan Bazı Yüksek Teknoloji Projeleri

- Sodyum borhidrürlü yakıt pilleri
- Nd-Fe-B mıknatısları ve Maglev teknolojisinden yararlanılan hızlı trenler
- Bor'un nötron tutucu özelliği ve BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) yöntemi
- Çinko borat üretimi

2.5 Türkiye’deki Mevcut Durum

Türkiye rezervler yönünden dünyanın en zengin ülkesi olmasına rağmen üretimde ABD’nden sonra gelmektedir. Bunun nedeni ABD’nin aynı zamanda dünyanın en büyük tüketicisi olmasıdır. Öyle ki, bu ülke ürettiği boratların yaklaşık %55’ini kendisi tüketmektedir. Kendi içinde bu kadar tüketim yapan bir ülkenin bir de dış satım yaptığı miktar düşünülürse, üretim de önde gelmesi doğal karşılanmalıdır.

Oysa Türkiye için durum farklıdır. Türkiye’ nin teknolojisinin çok ileri olmaması nedeniyle tüketimi azdır ve üretim doğal olarak dış satıma yöneliktir. Fakat burada da pazarlama sorunları çıktığı için üretim nispeten düşük bir seviyede kalmaktadır. Türkiye’deki bilinen borat yatakları özellikle Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Kestelek ve Kütahya-Emet’te bulunmaktadır (Çizelge 2. 12).

Çizelge 2. 12 Türkiye bor rezervi [11]

Rezerv Yeri	Rezervler (milyon/ton)	B ₂ O ₃
Bigadiç	935	330
Emet	545	200
Kestelek	7	3
Kırka	520	140
TOPLAM	2007	673

Türkiye’de bor minerallerinin işletmeciliği yalnızca Eti Bor A.Ş. tarafından gerçekleştirildiği için ham ve konsantre bor, Çizelge 2. 13 ’de gösterilen dört işletme tarafından üretilmektedir.

Çizelge 2. 13 Eti Bor A.Ş.'ye bağlı bulunan beş işletme ve ürünleri

Kuruluş adı	Yeri	Üretim Konusu	Ürünler
Bigadiç Bor İşl.Müd	Balıkesir	Kolemanit, Üleksit	Konsantre kolemanit Konsantre üleksit Öğütülmüş kolemanit
Kestelek Bor İşl.Müd	Bursa	Kolemanit	Konsantre kolemanit
Kırka Bor İşl.Müd	Eskişehir	Tinkal	Konsantre tinkal Boraks pentahidrat
Emet Bor İşl.Müd	Kütahya	Kolemanit	Konsantre kolemanit Borik asit
Bandırma Bor ve Asit Fab.İşl.Müd	Bandırma	Rafine bor ürünleri	Borik asit Sodyum perborat Bor oksit Sülfürik asit

Çizelge 2. 14 Boraks pentahidratın kimyasal özellikleri [4]

Kimyasal Özellikler (Tipik)	
Safılık	99.90% min
B ₂ O ₃	47.76% min
Kimyasal Özellikler (Kristal)	
Molekül Ağırlığı	291.35
Özgül Ağırlık	1.815 gr/cm ³
Yığın yoğunluğu	0.980 gr/cm ³

2.5.1 Borik Asit

Renksiz, parlak ve parmaklar arasında kayan kokusuz, kristal halinde bir maddedir. Birçok maden sularında ve bazı göllerde sodyum borat ve magnezyum tuzları halinde bulunur. Zayıf bir asit olduğu için tadı ekşimsi bir antiseptiktir, mikropların üremelerini yavaşlatır ve durdurur.

Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe, çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır.

Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için genellikle doymuş çözeltiyi 80°C'den 40°C'ye soğutmak yeterlidir [12]. İlk olarak Wilhelm Homberg tarafından bulunmuş olup, sülfürik asidin yan ürünü olarak ortaya çıkmıştır.

Türkiye'de borik asit, kolemanitten üretilmektedir. Üretimi Etibank yapmaktadır. Üretim prosesi temelde, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sokulmasından ibarettir [13].

STRONSIYUM BORAT GENEL ÖZELLİKLERİ, ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

3.1 Metal Boratlar

Bor minerallerinin sınıflanması kristal yapılarına, kristal yapılarındaki karmaşık bor-oksijen polianyonlarına göre yapılmaktadır. 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 yaparlar.

Hidroksilli boratların polianyonlarında iki bor ile paylaşılabilen oksijenlere bir proton eklenir ve bunlar hidroksil gruplarını oluştururlar. Bu polianyonlar bir molekül su bırakarak çeşitli biçimlerde birleşir ve değişik bor minerallerini meydana getirirler [4].

Metal boratların sınıflandırılması [14]:

1.Yapısal Özellikleri Bakımından

- Sulu metal boratlar
- Susuz metal boratlar
- Bor-oksijen bağ uzunlukları
- Spektroskopik tekniklerle yapı aydınlatılması

2.Metal Boratların Sulu Çözeltileri

- Sulu çözeltilerdeki bor türleri
- Çözünebilir metal borat kompleksleri
- Heterojen sistemler

3.Metal Boratların Hazırlanması ve Özellikleri;

- Alkali metal, amonyum ve gümüş boratlar

- Grup II metal boratları
- Grup III metal borat hidratları
- Grup IV metal borat hidratları
- Geçiş metal boratları

Metal boratların yapı kimyası, sitokiyometrisi ve faz bağıntıları jeokimyasal karmaşıklık düzeyleri ve teknolojik önemlerinden dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır. Kristal metal boratlarda bağların temelini oluşturan temel yapı prensipleri şu şekildedir:

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

Metal boratların çoğu doğada çeşitli minerallerde kristal suyu ile birlikte bulunur. Susuz boratlar ise sulu olanların ısıtılmasıyla elde edilir ve düz BO_3 ya da oksijen atomlarınca paylaşılan tetrahedral BO_4 birimlerine sahiptir. Borat yapılarında H bağlarının oldukça çok önemi vardır ve yapıda OH^- ve H_2O şeklinde bağlanmış olan hidrojenin varlığı ile borat yapısının fiziksel ve kararlılık özellikleri etkilenir. Bir başka deyişle, borat yapısının kararlılığında pH önemli rol oynar [6].

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

Çizelge 3. 1 Borat yapılarının sınıflandırılması [15]

Yapı	Üçgen Düzlem (BO ₃)	Tetrahedral (BO ₄)	Üçgen-Düzlem ve Tetrahedral (BO ₃ ve BO ₄)
Monomerler	<u>(BO₃)⁻³</u> XBO ₃ , CaSn(BO ₃) ₂ Mg(BO ₃) ₂ , Co ₃ (BO ₃) ₂ , YAl ₃ (BO ₃) ₄ , Be ₂ OH BO ₃ , B(OH) ₃	<u>(BO₄)⁻³</u> TaBO ₄ , Ca ₂ H ₄ BA ₂ O ₈ <u>B(OH)₄⁻¹</u> Na ₂ B(OH) ₄ Cl, CuB(OH) ₄ Cl	-----
Dimerler	<u>(B₂O₅)⁻⁴</u> Mg ₂ B ₂ O ₅ , Co ₂ B ₂ O ₅ , Fe ₂ B ₂ O ₅	<u>[B₂O(OH)]₆⁻²</u> MgB ₂ O(OH) ₆ <u>B₂O₇</u> CaB ₂ Si ₂ O ₈ <u>B₂(O₂)₂(OH)⁻²</u> NaBO ₃ 4H ₂ O	-----
Trimerler	<u>(B₃O₆)⁻³</u> <u>(halkalı)</u> HBO ₂ -III, NaBO ₂ KBO ₂	-----	<u>B₃O₃(OH)₄⁻</u> <u>B₃O₄(OH)₂⁻</u> HBO ₂ -II <u>BO₃(OH)₅⁻² (halkalı)</u> Meyerhofferite, İnyoite <u>B₃O₄(OH)₃⁻² (zincirde halkalar)</u> Kolemanit <u>B₃O₅(OH)⁻² (yapraklarda halkalar)</u> CaB ₃ O ₅ OH <u>B₃O₅ (ağlar)</u> CsB ₃ O ₅
Tetramerler	-----	-----	<u>B₄O₅(OH)₄⁻²</u> Boraks <u>(B₄O₇)⁻² (ağlar)</u> Li ₂ B ₄ O ₇
Pentamerler	-----	-----	<u>B₅O₆(OH)₄⁻</u> KB ₅ O ₈ .4H ₂ O <u>B₅O₈⁻ (ağlar)</u> KB ₅ O ₈
Bir ve iki boyutlu bağlanmalar	<u>(BO₂)_n⁻ⁿ</u> Ca(BO ₂) ₂	<u>BO₃OH (tabakalar)</u> CaB(OH)SiO ₄	HBO ₂ -II, kolemanit, kernit
3 boyutlu bağlanmalar	<u>BO₃</u> Tourmaline, B ₂ O ₃ -camsı	<u>BO₄</u> B ₂ O ₃ -kuartz tipi, BPO ₄ , HBO ₂ ⁻¹ , NaBSi ₃ O ₈ , Zn ₄ B ₆ O ₁₃	<u>BO₃ ve BO₄</u> Mg ₃ B ₇ O ₁₃ , Alkali-borat camlar, CsB ₃ O ₅ , Li ₂ B ₄ O ₇

Borat bileşikleri sadece düzlem üçgen BO_3 veya tetrahedral BO_4 anyonlarından oluşabileceği gibi hem BO_3 hem de BO_4 gruplarının karışımından oluşabilirler. İzole (BO_3) veya (BO_4) gruplarından oluşan monomer yapısındaki borat bileşiklerine ortoborat adı verilir. Tek bir oksijen atomunu paylaşan (BO_3) veya (BO_4) gruplarından oluşan dimer yapısındaki borat bileşiklerine piroborat, iki oksijen atomunu paylaşan (BO_3) veya (BO_3 ve BO_4) gruplarının halkalı ve zincir yapılı anyonları oluşturmasıyla meydana gelen borat bileşiklerine metaborat adı verilir. Metaboratlar genellikle $M_x(BO_2)_y$ yapısındaki susuz bileşiklerdir. H_2O molekülü içeren sulu metaboratlar $B(OH)_4$ iyonları içerir. Borat bileşiklerinin en genel sınıflandırılması Çizelge 3. 1' de verilmiştir [15].

3.2 Ticari Metal Boratlar ve Genel Özellikleri

Bor bileşikleri içinde ticari olarak en fazla önem taşıyanlar boratlardır. Bunlardan boraksın gerek doğada yaygın bulunuşu, gerekse endüstriyel kullanım alanının en çok oluşu nedeniyle, bor bileşikleri ile ilgili endüstri boraks endüstrisi; madenciliği de boraks madenciliği olarak bilinir. Bugün bor ürünleri birçok endüstri dalının ana ham maddesidir. Kullanılan alanlarında tüketimin hızla artışı kadar, yeni kullanım alanlarının da günden güne artışı ve borun yakın gelecekte enerji üretim kaynağı olarak kullanılabilme olasılığı bu hammaddeye diğerleri arasında bir ayrıcalık kazandırır [4].

Katı hal boratların geliştirilmesine, malzemenin işlenmesine, yapısal karakterizasyonu ve sentezlenmesine yönelik çalışmalar geçmiş dönemlere göre önemli derecede artış göstermektedir. Boratlar üzerine yapılan araştırmaların temel hedefi, başka hiçbir tür ile elde edilemeyen ayırt edici fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin bulunmasına ve tanımlanmasına olanak sağlamaktır. Çok küçük olan bor atomlarının oksit matriksi içerisinde dağılması sonucu tek bir kristal yapı ve üstün elektronik özelliklere sahip bileşiklerin elde edilmesi mümkündür. Katı boratların kimyasal yapısı, bor atomlarının üç veya dört oksijen atomuyla yapabildiği bağlar sonucu hatırı sayılır çeşitlilikte karakterize edilebilmektedir [11].

Avantajlı kimyasal bileşimlerinden ve lineer olmayan (NLO) optik özelliklerinden dolayı, lazer etkisiyle oluşan zararlara karşı yüksek direnç ve ultraviyole (UV) bölgede yüksek geçirgenlik sağlayan borat ailesinin NLO kristalleri (özellikle alkali ve toprak alkali boratları) şiddetli UV ışınlarının geliştirilmesi için anahtar malzemedir.

Şiddetli UV bölgesinde uygun radyasyon gösteren NLO malzemelerinin geliştirilmesi için kimyasal bileşimleri, borat kristallerinin kristal yapısı ve onların optik özellikleri arasındaki ilişkinin anlaşılması gerekmektedir. BO_3 ve BO_4 polihedra temelli boratların yapısı en iyi şekilde bilinmektedir. NLO özelliğin alkali ve toprak alkali borat kristallerinin yapı- özellikleri arasındaki ilişkiler anyonik grup teorisi, bağ şarj modeli, birinci hesaplama prensibi gibi bazı teorik yaklaşımlar kullanılarak analiz edilebilir.

NLO etkisinin fiziksel özelliklere kazandırdığı özelliklerin tam olarak anlaşılabilmesi için bazı ek çalışmalar yapmak gerekebilir. Yapılan çalışma sonuçları, bu malzemelerin NLO özelliği için kristal yapıdaki borat gruplarının temel etken olduğunu göstermektedir [11].

Tüm yataklarda boratlarla birlikte değişik oranlarda borat olmayan mineraller gözlenmektedir. Borat mineralleri, genellikle kalsit, dolomit, anhidrit, jips, sölestin, realgar ve orpiment ile birlikte bulunmaktadır. Kalsit, kuvars, çört ve jips bütün yataklarda yaygındır. Tüm yataklarda montmorillonit ve illit yaygın kil mineralleri olup Emet yataklarında sülfür ve kükürt mineralleri daha baskın olarak bulunmaktadır. Türkiye'deki yataklarda borat mineralleri, kimyasal bileşimlerine ve birbirleriyle olan mineralojik ilişkilerine göre; kalsiyum boratlar, sodyum-kalsiyum boratlar, sodyum boratlar, magnezyum-kalsiyum boratlar, magnezyum boratlar, stronsiyum boratlar, silisyum-kalsiyum boratlar, kompleks boratlar, bileşik boratlar şeklinde gruplandırılabilir. Diğer bir gruplandırma alkali ve toprak alkali metal boratlar şeklinde yapılabilir. Lityum, sodyum, potasyum içeren alkali metal boratlar ile magnezyum, kalsiyum, baryum içeren toprak alkali metal boratlar yaygın olarak sentezlenen ve kullanılan boratlardır. Bunlardan başka bakır, çinko, stronyum gibi metalleri içeren boratlarla ilgili araştırmalar yapılmaktadır [16].

Beta baryum borat frekans karıştırma ve diğer doğrusal olmayan optik uygulamalar için sıkça kullanılan bir kristaldir. 200 nanometreden 3 mikrometreye kadar geniş bir iletim aralığına sahiptir ve özellikle derin UV şeffaflık için kullanılır. BBO trigonal kristal sistemine sahiptir [17].

Baryum borat monohidrat ($BaB_2O_4 \cdot H_2O$), baryum sülfür (BaS) ve sodyum tetraborat ($Na_2B_4O_7$) çözeltilerinden hazırlanmaktadır. Boyalarda, beyazlatıcı, alev geciktirici, küf ve korozyon önleyici katkı maddesi olarak kullanılır.

Baryum borat dihidrat sodyum metaborat ve baryum klorür çözeltilisinden 90-95°C sıcaklıkta hazırlanmaktadır. Boyalarda alev geciktirici, tekstilde ve kağıtta kullanılmaktadır.

Baryum metaborat UV ışınlarına ve neme karşı dirençlidir. Polivinil klorür (PVC) için UV stabilizör olarak kullanılabilir. Ancak çözünürlüğü baryum metaboratın pigment olarak kullanılmasında bir dezavantaj oluşturmaktadır. Çinko oksitlerle değişik oranlarda karıştırılarak kullanılan baryum boratlar sinerjik performans göstermektedir. Yüksek sıcaklık formunda tanımlanan alfa baryum borat (α -BaB₂O₄), yüksek çift kırılımlı ve 189 nm'den 3500 nm'ye kadar geniş optik geçirgenliğe sahip bir optik malzemedir. Kalsit, titanyum dioksit ve lityum niyobatin yerini alabilecek olan α -BaB₂O₄ iyi mekanik özelliklere ve yüksek güçte UV polarizasyona sahiptir. Nötron dedektörü olarak kullanılabilir [11].

En çok bilinen lityum borat bileşiği olan LiB₃O₅, 1989'daki ilk keşfinden günümüze de doğrusal olmayan optik uygulamalarda kullanılan en önemli kristal haline gelmiştir. Çok geniş geçiş aralığı, yüksek bozulma eşiği ve kimyasal kararlılık gibi aranan özelliklere sahip olması nedeniyle LBO, lazer silahları yapımı, kaynak, radar, cerrahi ve haberleşme gibi alanlarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [18].

Yeni geliştirilen bir doğrusal olmayan optik malzeme olan LBO, yüksek bozunma eşiği, çok geniş geçiş aralığı ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olması nedeniyle; yüksek güç yoğunluğu, yüksek kararlılık ve uzun işlem sürelerine gerek duyulan Nd:YAG lazerlerinin yapımında, kaynak, radar, lazer silahları yapımı, cerrahi ve haberleşme gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bir sulu stronsiyum-borat minerali olan tunelit ilk olarak 1957 yılında, Erd tarafından Kaliforniya'daki Kramer borat yataklarının Jenifer ocağından toplanan numuneler arasında tanınmıştır.

Yapılan ilk mineralojik araştırmalar tunelitin optik özelliklerinin yaklaşık olarak hidroborasite (MgCaB₆O_n.6H₂O) ait olanlara uyduğunu göstermiştir. Bu ilk araştırmada numunelerin X-ışınları difraksiyon analizi yapılmamıştır. Daha sonra aynı ocaktan toplanan numunelerin kimyasal analizini yapan Morgan tunelitin kimyasal formülünün SrB₆O₁₀.4H₂O şeklinde olduğunu saptamıştır.

1959 yılında McAllister aynı minerali Kaliforniya'daki Death Valley bölgesinin Furnace Creek yataklarında gözlemiştir. Bu numuneler Clark tarafından goniometrik ve X ışınları difraksiyon metotları ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar tunelitin nobleit ($\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ile izomorf yeni bir borat türü olduğunu göstermiştir.

Sarıkaya borat yataklarında, Türkiye' de bilinen diğer yataklardan farklı olarak, başta Na-borat olmak üzere, Na+Ca-borat, Mg-borat, Ca-borat, Mg+Ca-borat ve Sr-borat minerallerine bir arada rastlanmıştır. Bu yataklarda tunelit, şimdilik ekonomik bir değer taşımamakla beraber, boraks, üleksit, kurnakovit ve kolemanitten sonra en fazla gözlenen bir mineraldir. Tunelit sınırlı bir dağılıma sahiptir ve Emet yataklarındaki borat bölgesinin sadece üst kısımlarında, Kırka ve Bigadiç yataklarında çok az olarak kil tabakalarında bulunmaktadır.

Bir kısım tunelit kristalleri ise, Şekil 3. 1' de gösterildiği gibi dilinim yüzeylerinin arasına giren kil minerali nedeniyle gri-beyaz ve donuk veya hafif dehidratasyon nedeniyle gümüş-beyazı renktedir.



Şekil 3. 1 Tünelit minerali [11]

Veaçit genellikle, kolemanit ile birlikte bulunmaktadır. Arazi ve dokusal veriler, kolemaniti yerinden ettiği ve diğer bir Sr borat olan tunelit ile birlikte bulunmadığını göstermektedir

Çizelge 3. 2 Tünelit (Stronsiyum borat) mineralinin özellikleri [11]

Birim hücre muhtevası	4[SrO.3B ₂ O ₃ .4H ₂ O]
Kristal sistemi	Monoklinik
Kafes sabitleri	a=14.36± 0.05Å b=8.19± 0.02 Å c=9.93± 0.02 Å β= 113°55' ±10'
Birim hücre hacmi	1068 Å ³
Yoğunluk	2.40±0.01
Işığın kırma indisleri	n _x = 1.519±0.003 n _y = 1.534±0.002 n _z = 1.569±0.002
Dilinim	{100} çok güzel, {001} belirli
Sertlik	2.5 Mohs

Diğer toprak alkali metal boratlarda olduğu gibi SrB₄O₇ mükemmel mekanik ve yüksek SHG katsayılı, yüksek optik bozunma eşikli optik özelliklerinden dolayı potansiyel NLO malzemesidir. SrO-B₂O₃ sistemi dört farklı oranda bir araya gelerek Sr₃B₂O₆, Sr₂B₂O₅, SrB₂O₄ ve SrB₄O₇ bileşiklerini oluşturur.

Bunların arasından Sr₃B₂O₆ Sr⁺² iyonları arasında dağılmış düzlemsel BO₃ gruplarını içerir. Sr₂B₂O₅ iki BO₃ grubunun üçgen olarak bağlanması sonucu oluşan B₂O₅ gruplarını içerir. SrB₂O₄ yüksek basınç altında polimorf olarak bulunur.

Bir boyutlu metal borat nanoyapıları üstün kimyasal inertlik, yüksek sıcaklık kararlılığı, üstün mekanik özellikleri ve düşük sıcaklık genişleme katsayısı gibi özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir. Önemli bir optik malzeme tipi olan stronsiyum boratlar yüksek basınç sensörleri, manyeto-optik medya, ultraviyole (UV) fosforla ve termoluminesans dozimetri için dedektörler gibi çeşitli gelecek vadede uygulamalarda kullanım potansiyeli bulunmaktadır [30].

3.3 Stronsiyum Borat Üretim Yöntemleri

3.3.1 Hidrotermal Yöntem ile Sentez

Hidrotermal metod ilk olarak İngiliz Jeolog Roderick Murchison (1792-1871) tarafından çeşitli kayaç ve minerallerin oluşumuna yol açan yer kabuğu değişikliklerini açıklamak üzere yüksek sıcaklık ve basınçta suyun etkisini incelemek amacı ile kullanılmıştır [19].

Bu gün hidrotermal teknikler bilim ve teknolojinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilimde malzeme mühendisliği, metalürji, fizik, kimya ve biyoloji alanlarında; hidrotermal elektrokimyasal reaksiyonlarda, hidrotermal faz dengelerinde, hidrotermal cüruf (toprak) oluşturmada, metamorfoz, dehidrasyon, yeniden düzenleme, ekstraksiyon (çıkarma), büyütme ve sentez reaksiyonlarında kullanılmaktadır [18].

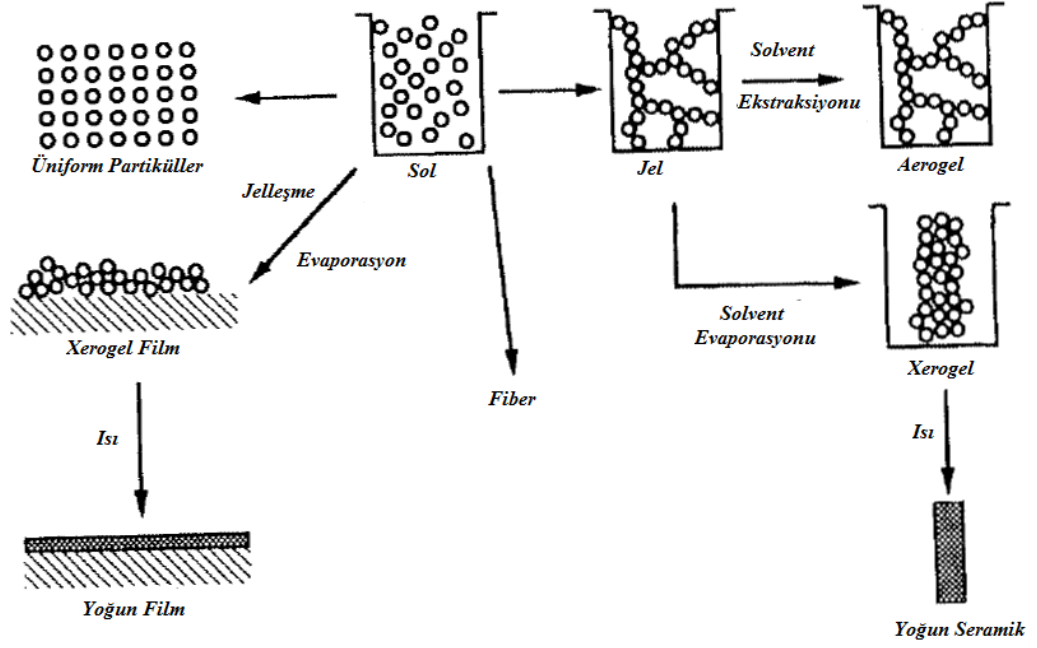
3.3.2 Sol-Jel Yöntemi ile Sentez

İlk metal alkoksit Ebelmen tarafından SiCl_4 bileşiği ve alkol kullanılarak atmosfer ortamında jelleştirilmiştir. 1930 yılında Geffcken alkoksitlerin oksit film hazırlamada kullanılabilirliğini fark etmiştir. Daha sonra bu proses Almanya' daki Schott cam şirketi tarafından geliştirilmiş ve Schroeder tarafından gözden geçirilerek açıklanmıştır

Sol; sıvı içerisindeki katı maddelerin oluşturduğu koloidal süspansiyona verilen isimdir. Molekül çözelti botunca uzanan makroskopik boyutlara uzandığı zaman jel olarak adlandırılır. Jelleşme noktası veya reaksiyon derecesi makromolekülü tamamlayan son bağın oluşturulmasıdır. Bu nedenle jel sıvı bir fazdaki iskelet şeklindeki katı madde ihtivası olarak ifade edilir. Katı halin devamlılığı ise jele elastiklik özelliği kazandırır.

Sol-jel yöntemi ile sentez aşamaları şu şekilde özetlenebilir:

- Hidroliz ve kondenzasyon,
- Partikül sol oluşumu,
- Jelleşme,
- Yaşlanma,
- Kurutma,
- Sinterleme [20]



Şekil 3. 2 Sol-jel yönteminde ürün morfolojisini kontrol adımları [20]

Bir sol-jel reaksiyonunun ilk adımı hidroliz ve kondenzasyon sonucu inorganik bir polimer oluşmasıdır. Hidroliz sol oluşumuna, bir sıvı içinde kolloidal parçacıkların dispersiyonu ve jelin kondenzasyonu sonucu sıvı faz ile çevrelenen bağlantılı, sert ve gözenekli inorganik ağa yol açar. Bu dönüşüme sol-jel geçişi denir. Jelleri kurutmak için iki olasılık bulunmaktadır. Hiperkritik koşullar altından gözenek sıvısının çıkarılması ile aerogeller üretilir. Jel çevre koşulları altında kurutulduğu zaman, gözeneklerin küçülmesi ile xerogel oluşur. Sol-jel sürecinin son derece çekici özelliklerinden biride, filmler, lifler, tekboyutlu tozlar gibi herhangi bir malzeme halinde şekillendirilmesi olasılığıdır ve sonradan ısı işlemi ile seramik malzemeye dönüştürülebilir.

Sol-jel yönteminin avantajları;

- ✓ Mümkün olan çok farklı kristal morfolojisi ve partikül boyutlarında üretimi mümkün kılabilir [20],
- ✓ Sol-jel prosesi eşsiz özelliklere sahip yeni kimyasal bileşimler, mükemmel saflık ve daha homojen ürünlerin elde edilmektedir,
- ✓ Nispeten daha düşük reaksiyon sıcaklıkları ve yoğunlaşma dışındaki tüm basamaklarda ihtiyaç duyulan sıcaklıklar düşüktür, çoğunlukla oda sıcaklığına yakındır [21], [22]

- ✓ Yaşlandırma ve kurutma koşulları kontrol edilerek, ayrıca gözenek boyutu ve mekanik mukavemet kontrol edilebilir [22],
- ✓ Materyallerin optik kalitesi optik parça uygulamalarında öncülük edecek kadar iyidir [22].

Sol-jel metodu, metal tuzları kullanılarak hazırlanan katyonik bileşim ve bunları sıvı bir çözelti içerisinde karıştırılması ile düşük sıcaklıklarda homojen madde eldesini mümkün kılmaktadır. Sol-jel yönteminin en belirgin avantajı ise karışımın çoğunlukla atomik seviyede gerçekleşmesi ki buda reaksiyon derecesini arttırıp, sentez sıcaklığını düşürmeyi sağlamaktadır. 1967 yılında Pechini öncü polimerik reçine hazırlama prosesini geliştirmiştir. İlk olarak, karışım organik kompleks haline getiren ajan (sitrik asit veya etilendiamintetra asetik asit, EDTA) ve etilen glikol çözeltisi katyon karışımına dönüşür. İkinci olarak katyonlar bir şelat ve polimerik reçine oluşturur. Son olarak polimerler 573K' de bozunmaya uğrar. İki reaksiyon gerçekleşmiş olur; sitrik asit veya EDTA ve metallere kompleks oluşumu, sitrik asit veya EDTA ve etilen glikol arasındaki sterifikasyon. Polimerik organiklerin amacı katyonlar arasındaki ayrılması azaltmaktır [31].

3.4 Stronsiyum Borat Üretimi ile İlgili Olarak Daha Önceden Yapılmış Çalışmalar

Son birkaç yılda saf ve katkılandırılmış stronsiyum borat bileşiklerinin optik özellikleri, optik iletim, dielektrik sabiti, lüminesans ve özellikle de non-lineer optik özellikleri araştırılmaktadır.

Santiago vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmada sulu çözeltisi hazırlanmış olan $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bileşiği, konsantre $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine yavaşça eklenmiştir. Reaksiyon sırasında beyaz kar taneciği şeklinde yapılar oluştuğu gözlenmiştir. Vakum filtresinden geçirilen çözelti 12 saat süre ile 100°C sıcaklıkta fırında kurutulmuştur. Daha sonrasında ise elde edilen materyal 900°C ' de 20 saat fırında bekletilmiştir. Sonuç numunenin termolüminesans analizleri sonucunda kişisel dozimetrede kullanılmaya uygun olduğu raporlanmıştır [23].

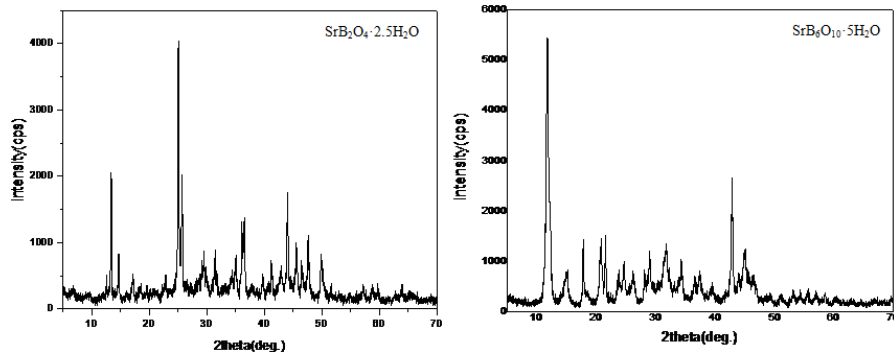
$\text{SrO-B}_2\text{O}_3$ oksit yapısı elektronik cihazlarda bulunan önemli optik materyallerin sentezlenmesinde temel olarak kullanılan temel sistemlerdendir.

Özellikle stronsiyum tetraborat SrB_4O_7 (SBO) çok fonsiyonlu bir malzeme örneği olduğundan yaygın olarak çalışılmaktadır. SBO ortorombik sistemde kristallenmektedir. SBO tek kristalleri geniş spektral aralıktta şeffaf ve KTiOPO_4 ile karşılaştırıldığında yüksek etkili non-lineer optik karakteristiği göstermektedir. Gelecek vaad eden aktive SBO kristalleri yüksek basınç sensörleri, magnetooptik medya, UV fosforları ve termoluminesans dozimetrelerinde dedektör gibi kullanmak üzere çalışılmaktadır [24].

Stronsiyum tetraborat (SBO), SrB_4O_7 , boratlar arasında nadir bir kristal yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Yapı eşidi sadece iki diğer kimyasal bileşikte (PbB_4O_7 , EuB_4O_7) bulunan, bor iyonları tetrahedral koordinasyonda ve yoğun paketlenmiş olduğundan nadir karakteristik bir özelliktir. Bu yapısal özellikleri stronsiyum boratın kimyasal ve fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Ayrıca, UV bölgesindeki (130nm den dşuk dalga boylarında) eşsiz iletim, yüksek radyasyon hasar eşiği ve oldukça iyi non-lineer optik zellikleri, SrB_4O_7 mineralini UV uygulamaları için çekici kılmaktadır. [25]

Huang vd. farklı bir hidrotermal yöntemi kullanarak hidrat stronsiyum borat minerallerini elde etmişlerdir. Deneysel yöntem ise şu şekilde gerçekleştirilmiştir. $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ retimi; 1.30 g $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 2.45 g H_3BO_3 kullanılarak, $30 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ teflon bir kaba konularak 445K sıcaklıklıkta 5 gün boyunca bekletilmiştir. Bu süre sonunda elde edilen katı faz ayrılmış, sıcak distile su ve etanol ile sırasıyla yıkandıktan sonra oda sıcaklığında, kütle sabit hale gelinceye kadar kurutulmuştur. $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ise 3.71 g H_3BO_3 , 40 ml suda ozlmş $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1.33g) ozeltisine eklenmiş ve kaynama noktasında kadar refluks edilmiştir. 10 saat sonunda karışım 12 saat süre ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen katı faz ayrılmış ve sıcak distile su, alkol ve eter ile yıkanmış daha sonrada oda sıcaklığında kütle sabitleninceye kadar kurutulmuştur. Bu iki sentetik malzeme XRD ile karakterize edilmiştir (şekil 3. 3) [26].



şekil 3. 3 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ XRD patternleri

Tang vd. yeni bir stronsiyum borat bileşiği olan $Sr_2B_{16}O_{26}$ bileşiği katı hal yöntemi ile sentezlemiştir. 0.437 g Bi_2O_3 , 0.139 g $SrCO_3$ ve 1.004 g H_3BO_3 ($Bi_2O_3/SrCO_3/H_3BO_3$ mol oranı= 3:3:26) toz karışı Au krozeeye yerleştirilmiştir.

Örnek kademeli olarak $735^{\circ}C$ ' e ısıtılmış ve 2 hafta süre ile orada tutulmuştur. Daha sonra $5^{\circ}C/saat$ hız ile $500^{\circ}C$ ' ye soğutulmuş ve onu takiben $20^{\circ}C/saat$ hız ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Renksiz $0.4 \times 0.4 \times 0.5$ mm³ boyutlarında renksiz $Sr_2B_{16}O_{26}$ kristali elde edilmiştir [1].

Geleneksel katı hal yöntemi reaksiyonu sonucunda, tek bir faz elde etmek için bazı katkı maddeleri eklemek, yüksek sıcaklıklarda kalsine etmek gerekmektedir. Çoğu zaman elde edilen ürünler geniş parçacık büyüklüğü dağılımına sahip homojen olmayan ürünlerdir. Bu yüzden, nanopartikül üretimi sırasında boyut ve morfolojilerini kontrol etmek için yeni yöntemlerin araştırılması gerekmektedir.

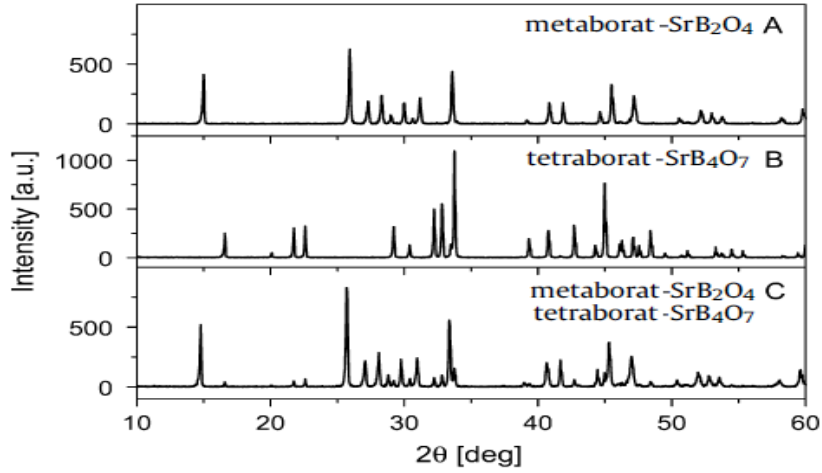
Yeni bir teknoloji olarak, sol-jel prosesi eşsiz özelliklere sahip yeni kimyasal bileşimler, mükemmel saflık ve daha homojen ürünlerin elde edildiği, nispeten daha düşük reaksiyon sıcaklıkları gibi avantajlarından dolayı oldukça dikkat çekmektedir [21].

Katı hal sentezi yöntemi, düşük homojenitede ve yüksek kalsinasyon sıcaklığı gerektiren fosfor sentezi için yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu dezavantajlardan kaçınmak için, sol-jel ve yakma gibi düşük sıcaklık yöntemleri alternatifleri ortaya konulmuştur. Bu yöntemlerden Pechini tipi sol-jel yöntemi en çok bilineni ve çok bileşenli metal oksit malzemelerinin sentezlemesi için kullanılmaktadır [27].

Santiago vd. yaptığı çalışmada Sr-borat toz numunesi mineral sol-jel metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yöntemde yüksek saflıkta hammaddeler kullanılmıştır. Reaksiyon borik asidin amonyak çözeltisine $Sr(NO_3)_2$ eklenerek gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon pH=8 ve sıcaklık $60^{\circ}C$ ' de sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Bu sentez prosedürü sırasında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırma sağlanmıştır. Elde edilen beyaz jel $110-120^{\circ}C$ sıcaklıkta fırında kurutulduktan sonra, son olarak $900^{\circ}C$ ' de 24 saat boyunca kalsine edilmiştir. Bu reaksiyonlar farklı B/Sr oranları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3. 3). Elde edilen numunelerin XRD sonuçları Şekil 3. 4' de gösterilmiştir [28].

Çizelge 3. 3 B/Sr oranları

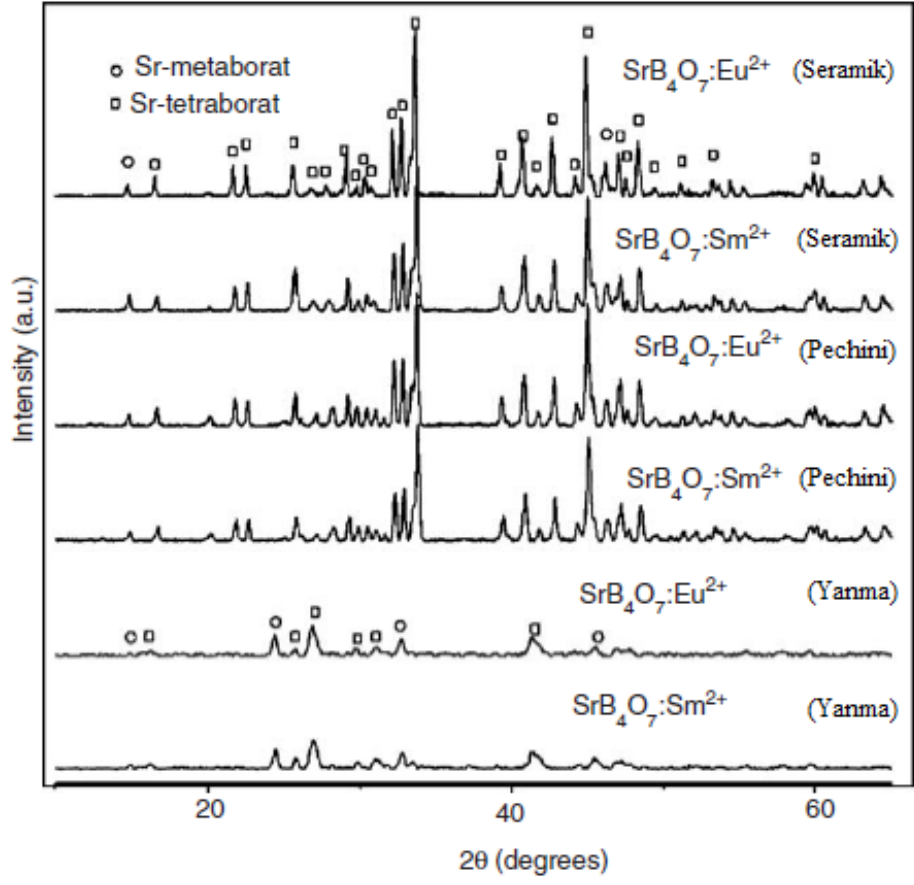
Örnek	B/Sr	H ₃ BO ₃ (% w/v)	Sonuç Ürün
A	1	30	SrB ₂ O ₄
B	4	30	SrB ₄ O ₇
C	1	>30	SrB ₂ O ₄ , SrB ₄ O ₇



Şekil 3. 4 A, B ve C numunelerinin XRD patternleri

Stefani vd. yaptığı çalışmada seramik, pechini ve yanma methodu kullanılarak Sr-borat mineralleri elde edilmiştir. Elde edilen Sr-borat mineralleri luminesans özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile Sm ve Eu ile katkılandırılmıştır.

Pechini methodu hazırlanması şu şekilde gerçekleştirilmiştir; stokiometrik oranlarda Sr(NO₃)₂, RE(NO₃)₃.6H₂O ve H₃BO₃ deiyonize suda çözülmüştür. Bu çözelti 70⁰C' ye ısıtılmıştır. Daha sonra 3:1 (sitrik asit: Sr⁺²) mol oranında sitrik asit ve 3.6:1 (sitrikasit: etilen glikol) ağırlık oranında etilen glikol karışma sırasında çözeltiliye eklenmiştir. Tüm bu işlemlerden sonra çözelti 110⁰C' ye ısıtılmış ve kahverengi polimerik reçine eldesi gözlenmiştir. Sonra, bu numune 300⁰C' de 2 saat fırında bekletilmesi sonucunda yumuşak siyah kütle elde edilmiştir. Son olarak farklı sıcaklıklarda kalsine edilen numune, 900⁰C' de 3 saat fırında bekletilerek optimizasyonu ile SrB₄O₇:Sm⁺² elde edilmiştir. Bu numunelerin XRD sonuçları Şekil 3. '5 de gösterilmektedir [29].



Şekil 3. 5 XRD sonuçları

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Dünya bor rezervlerinin %72' si Türkiye' de bulunmakta ve bu rezervler arasından en çok tinkal, kolemanit ve üleksit mineralleri Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır. Bununla beraber stronsiyum borat mineralleri tünelit ve veaçit doğal doğal olarak oldukça az bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında SrB_xO_y bileşikleri Mineral, Pechini Sol-Jel Yöntemleri ve Geleneksel Hidrotermal Yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir.

4.1 Hammaddeler ve Kimyasal Malzemeler

4.1.1 Stronsiyum Hidroksit ($Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$)

Deneysel çalışmalarda stronsiyum kaynağı olarak Sigma-Aldrich marka, stronsiyum hidroksit ($Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$) kullanılmıştır.

4.1.2 Borik Asit (H_3BO_3)

Deneysel çalışmalarda, bor kaynağı olarak Eti Maden işletmesinden temin edilen toz boriks asit (H_3BO_3) kullanılmıştır. H_3BO_3 bileşimi Çizelge 4. 1' de gösterilmektedir.

Çizelge 4. 1 H_3BO_3 kimyasal içeriği [11]

İçerik	Birim	Değer
B_2O_3	%	56.25 min.
Safiyet	%	99.90 min.
SO_4^{-2}	ppm	500 max.
Cl ⁻	ppm	10 max.
Fe	ppm	10 max.

4.1.3 Sitrik Asit (C₆H₈O₇.H₂O)

Pechini yönteminde Carlo Erba marka sitrik asit (C₆H₈O₇.H₂O) kullanılmıştır. C₆H₈O₇.H₂O bileşimi Çizelge 4. 2' de verilmektedir.

Çizelge 4. 2 C₆H₈O₇.H₂O bileşimi

Sülfat külü	≤0.02%
Oksalik asit	≤0.035%
Su	7.5~8.8%
Klorid	≤0.001%
Suda çözülebilir madde	≤0.005%
Organik uçucu	-
Sülfirik asit	-
Ağır metaller	-
Fosfat	≤0.002%
Demir	≤0.0003%
Kurşun	≤0.0002%
Arsenik	≤0.0003%

4.1.4 Etilen Glikol (C₂H₅OH)

Deneysel yöntemlerden pechini yönteminde Merck marka etilen glikol C₂H₅OH kullanılmıştır.

Çizelge 4. 3 C₂H₅OH bileşimi

Saflık	≥99%
Yoğunluk	1.112-1.114
Su	≤0.3%
Klor	≤0.0002%
Demir	≤0.0002%

4.2 Enstrümantal Analiz Cihazları

4.2.1 X-Işını Difraktometre (XRD) Cihazı

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddenin ve elde edilen ürünlerin kristal faz özellikleri, Şekil 4. 1' de gösterilen Philips Panalytical X'Pert Pro X-Işını Difraktometre cihazıyla incelenmiştir.



Şekil 4. 1 X-Işını difraktometre (XRD) cihazı

4.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Malzemenin fonksiyonel grup özellikleri Şekil 4. 2' de gösterilen Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR Spektroskopisinde incelenmiştir.



Şekil 4. 2 Fourier transform infrared spektrofotometresi (FT-IR)

4.2.3 Diferansiyel Termal Analiz/ Termogramivetrik Analiz (DTA/TG)

Malzemelerin termal analizlerinde Şekil 4. 3' te gösterilen Perkin Elmer Pyris Diamond DTA\TG cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4. 3 Diferansiyel termal analiz/termal gravimetri (DTA/TG)

4.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Deneysel çalışmalarda, elde edilen Sr-borat numunelerinin mikro yapıları CamScan marka SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazı aracılığı ile tayin edilmiştir.

Kristaller, yapışkan bant yardımı ile cihazın numune kroze kısmına sabitlenerek altın kaplanma gerçekleştirilerek analiz gerçekleştirilmiştir. SEM cihazı Şekil 4. 4' e gösterilmektedir.



Şekil 4. 4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

4.3 Ekipmanlar

4.3.1 Yüksek Sıcaklık Fırını

Deneysel çalışmalarda kalsinasyon amacı ile Şekil 4. 5' de görülen Protherm marka yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır.



Şekil 4. 5 Yüksek sıcaklık fırını

4.4 Deneysel Yöntem

Bu tez çalışmasında Sr-borat mineralleri farklı yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntemler şu şekilde sıralanmaktadır:

- i. Hidrotermal Yöntem
- ii. Mineral Sol-Jel Yöntemi
- iii. Pechini Sol-Jel Yöntemi.

4.4.1 Hidrotermal Yöntem

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, farklı B/Sr (1 ,2 ,4 ,6 ,8 ve 10) oranları için, hammadde kaynağı $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ve H_3BO_3 kullanılarak hidrotermal üretim koşullarında Sr-borat sentezi gerçekleştirilmiştir.

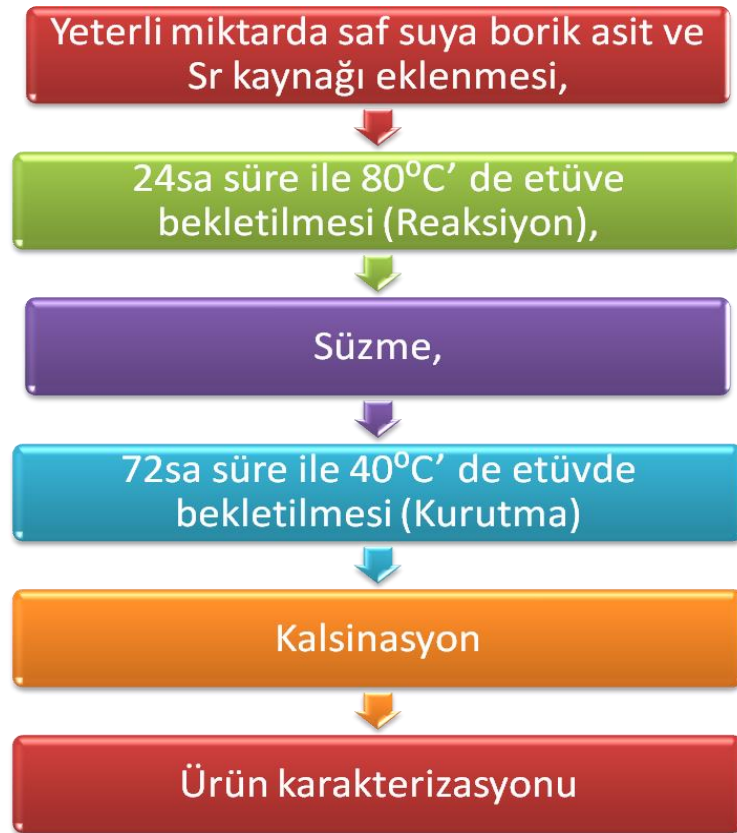
Hidrotermal ile Sr-borat üretimi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: ağzı kapalı cam numune kaplarına borik asitin suda çözünürlüğü ele alınarak hesaplanan gerekli saf su miktarı koyulmuştur. Üzerine B/Sr oranlarına göre borik asit ve stronsiyum hidroksit hammaddeleri eklenmiştir. Numune kapları 80°C sıcaklıkta, 24 saat süre ile etüvde reaksiyonun gerçekleşmesi amacı ile bekletilmiştir.

Bu süre sonunda çözeltiler nuçe erlenli süzme setinde süzölmüştür. Süzme işleml sonrasında, elde edilmiş olan numuneler 40°C' de 72 saat süre ile etüvde kurumaya bırakılmıştır.

Kurutma işlemine tabi tutulduktan sonraki beyaz toz numuneler kalsinasyon sıcaklıkları ve termal özelliklerinin belirlenmesi için DTA/TG analizleri gerçekleştirilmiştir.

152°C, 420°C, 621°C, 712°C ve 854°C karakteristik sıcaklıklarında 2 saat süre ile yüksek sıcaklık fırınında kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonucunda numuneye XRD, FT-IR ve SEM analizleri yapılmıştır.

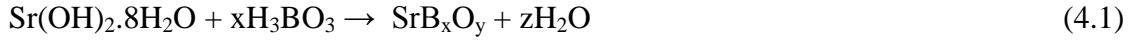
Hidrotermal Yöntemin akış şeması Şekil 4. 6' de gösterilmektedir.



Şekil 4. 6 Hidrotermal yöntem akış şeması

4.4.2 Mineral Sol-Jel Yöntemi

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, stronsiyum hidroksit ve borik asit hammadde olarak kullanılarak mineral sol-jel yöntemi ile Sr-borat üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar farklı B/Sr (1, 2, 4, 6, 8 ve 10) oranı kullanılarak tekrarlanmıştır. Eşitlik 4.1 temel alınarak gerçekleştirilmiştir.



Yapılan çalışmalar sonucunda, 50°C, 60°C ve 70°C de gerçekleştirilen mineral sol-jel yöntemi ile üretilen Sr-borat numuneleri için jel oluşma süreleri sırası ile; 165, 75, 60 dakika olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresi ve verim değerleri incelendiğinde de sol-jel üretim prosesinin optimum reaksiyon sıcaklığı 60°C (Çizelge 4. 4) olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle mineral sol-jel yöntemi ile üretim gerçekleştirilirken tüm reaksiyonlar 60°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4. 4 Sol-jel prosesi için optimum sıcaklığın seçilmesi

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi(dak)	Reaksiyon Verimi(%)
60	75	73

Mineral sol-jel yöntemi ile Sr-borat üretimi gerçekleştirilirken reaksiyon süresi boyunca ortam pH değeri 1M'lık NH₃ çözeltisi ile 7-8 aralığında sabit tutulmuştur. Jel oluşumuna kadar reaksiyona devam edilerek Sr-borat üretimi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 60°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık değişimi ±3°C olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresi boyunca ortamın sıcaklığı termometre ile ölçülerek sıcaklık kontrolü sağlanmış ve reaksiyon sıcaklığının ayarlanan değerde kalması sağlanmıştır. Bununla beraber, reaktanlar 500 rpm sabit karıştırma hızında süre boyunca homojen karışımı sağlanmıştır.

Jel oluşumu gözlemlendikten sonra reaksiyona son verilmiştir. Oluşan beyaz numune nuçe erlenli pompa düzeneği kullanılarak süzme işlemine tabi tutulmuştur.

Daha sonrasında ise numune etüvde 40°C sıcaklıkta kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen kuru beyaz toz numune safsızlıkların giderilmesi için 3 defa saf su ile yıkanarak filtre edildikten sonra 40°C sıcaklık koşulunda etüvede kurutulmuştur.

Saflaştırma işlemi sonucundaki kuru beyaz toz numunenin XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar yorumlandığında safsızlık içermeyen bir Sr-borat bileşiği elde edildiği gözlenmiştir.

Farklı B/Sr oranı ile sentezlenen Sr-borat numunelerinin kalsinasyon sıcaklıkları ve termal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla DTA-TG analizleri gerçekleştirilmiştir.

Yukarıda anlatılan Mineral Sol-Jel Yöntemi ile Sr-borat üretiminin özeti akış şeması halinde Şekil 4. 7' da gösterilmiştir.



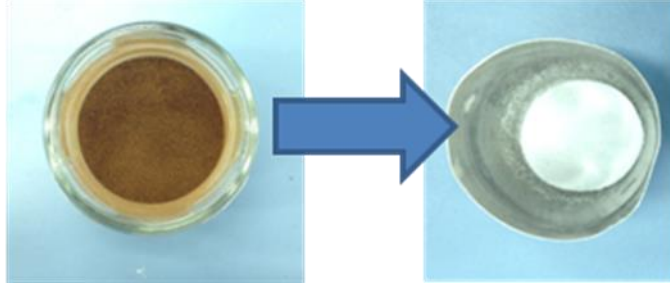
Şekil 4. 7 Mineral sol-jel yöntemi akış şeması

4.4.3 Pechini Sol-Jel Yöntemi

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, stronsiyum hidroksit ve borik asit ana hammaddeler ve bunların yanında etilen glikol, sitrik asit kullanılarak pechini sol-jel yöntemi ile Sr-borat üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar farklı B/Sr (1 ,2 ,4 ,6 ,8 ve 10) oranı kullanılarak tekrarlanmıştır. Pechini sol-jel yöntemi ile Sr-borat üretimi gerçekleştirilirken ilk olarak borik asit ve stronsiyum hidroksit gerekli miktardaki saf suda çözülmüştür.

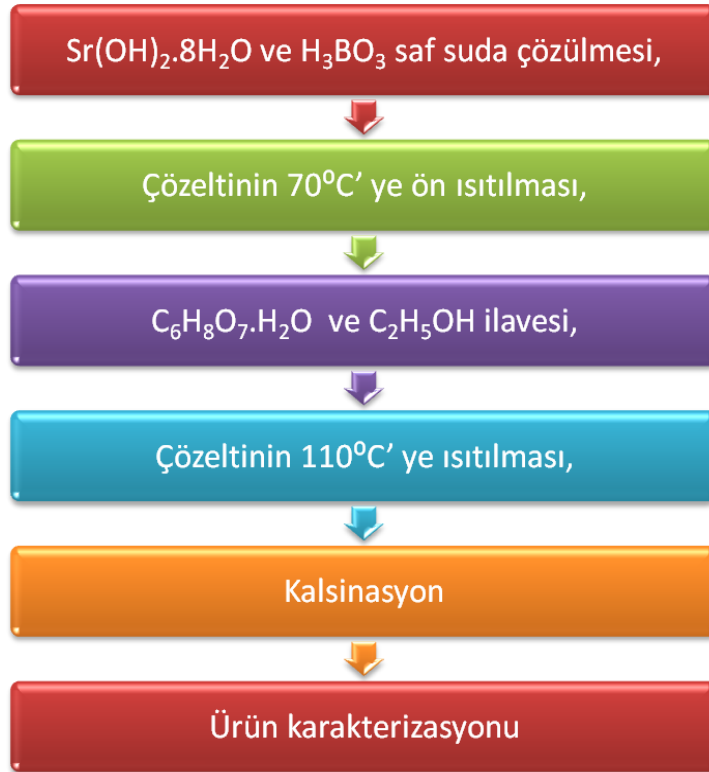
Çözelti 70°C sıcaklığa ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. İstenen sıcaklığa jel çözeltiye Sitrik asit: Sr⁺²=3:1 (mol oranı), Sitrik asit:Etilen glikol:3.6:1 (ağırlık oranı) göz önüne alınarak hesaplanan gerekli sitrik asit ve etilen glikol miktarı çözeltiye ilave edilmiştir. Daha sonra elde edilen çözelti 110°C' ye ısıtılmıştır. Sarı renkli jel madde elde edildiğinde reaksiyona son verilmiştir. Elde edilen numune 300°C sıcaklıkta 2 saat süre ile yüksek sıcaklık fırınında bekletildikten sonra kahverengi toz madde elde edilmiştir.

Kahverengi toz numunelere gerçekleştirilen XRD analizleri sonucundanda malzemenin amorf yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklıkları ve termal özelliklerini belirlemek için DTA/TG analizlerinin gerçekleştirilmesi ile numune belirlenen karakteristik sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonucunda kahverengi toz numunelerin beyaza dönüştüğü gözlenmiştir.



Şekil 4. 8 Kalsinasyon öncesi ve sonrasında stronsiyum borat numunesi

Beyaz toz numunelerin XRD analizleri sonucunda ise Sr-borat numunesi elde edildiği tespit edilmiştir. Bu numunelerin aynı zamanda FT-IR ve SEM analizleride gerçekleştirilmiştir. Şekil 4. 9' de Pechini Sol-Jel Yönteminin akış şeması gösterilmektedir.



Şekil 4. 9 Pechini sol-jel yöntemi akış şeması

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hidrotermal yöntem, Mineral sol-jel yöntemi ve Pechini sol-jel yöntemi ile üretilen Sr-borat numunelerinin kristal faz özellikleri XRD, termal özellikleri DTA/TG, kızılötesi özellikleri FT-IR ve mikro yapıları SEM, enstrümantal analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

5.1 Hidrotermal Yöntem ile Stronsiyum Borat Üretimi

5.1.1 Kristal Faz Karakterizasyonu (XRD)

Hidrotermal mehod ile farklı B/Sr oranları kullanılarak üretilen Sr-borat numunelerinin kristal faz özellikleri XRD cihazı ile tespit edilmiştir. B/Sr oranına karşılık gelen numune numaralandırmaları Çizelge 5. 1' de gösterilmektedir.

Çizelge 5. 1 Hidrotermal yöntem için B/Sr oranı ile numune numaralandırmaları

B/Sr	Numune no
1	H-1
2	H-2
4	H-4
6	H-6
8	H-8
10	H-10

Hidrotermal yöntem ile üretilen Sr-borat numunelerinin XRD analiz sonuçları Çizelge 5. 2' de verilmiştir.

Çizelge 5. 2 Hidrotermal yöntem ile üretilen numunelerin XRD sonuçları

		XRD PDF No	Bileşik Adı	Kimyasal Formül
H-1	Numune	00-041-0538	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		01-074-2286	Stronsiyum Bor Hidroksit	$\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$
	Kalsine Numune	01-084-2175	Stronsiyum Borat	SrB_2O_4
		00-020-1189	Stronsiyum Borat	$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$
H-2	Numune	00-041-0538	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		01-074-2316	Stronsiyum Bor Hidroksit	$\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$
	Kalsine Numune	00-015-0779	Stronsiyum Borat	SrB_2O_4
H-4	Numune	01-074-2316	Stronsiyum Bor Hidroksit	$\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$
		00-016-0489	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		00-016-0492	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Kalsine Numune	01-084-2175	Stronsiyum Borat	SrB_2O_4
		01-080-1276	Stronsiyum Borat	SrB_2O_4
		01-074-1587	Stronsiyum Borat	$\text{SrO}(\text{B}_2\text{O}_3)_2$
H-6	Numune	00-016-0495	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
		01-074-2286	Stronsiyum Bor Hidroksit	$\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$
	Kalsine Numune	00-020-1190	Stronsiyum Borat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10}$
		00-015-0801	Stronsiyum Borat	SrB_4O_7
H-8	Numune	00-016-0495	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
		01-074-2286	Stronsiyum Bor Hidroksit	$\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$
	Kalsine Numune	00-020-1190	Stronsiyum Borat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10}$
		00-015-0801	Stronsiyum Borat	SrB_4O_7
H-10	Numune	00-016-0495	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
		01-074-2286	Stronsiyum Bor Hidroksit	$\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$
	Kalsine Numune	00-020-1190	Stronsiyum Borat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10}$
		00-015-0801	Stronsiyum Borat	SrB_4O_7

B/Sr oranı 1 için analiz sonucunda üretilen toz numune içerisinde ana faz olarak $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF: 00-041-0538), ikincil faz olarak ise $\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$ (PDF:01-074-2286) olduğu tespit edilmiştir. Kalsine edilmiş ürünün XRD sonuçlarında ise ana faz SrB_2O_4 (PDF:01-084-2175) ve ikinci faz olarak ise $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (PDF:00-020-1189) olduğu belirlenmiştir.

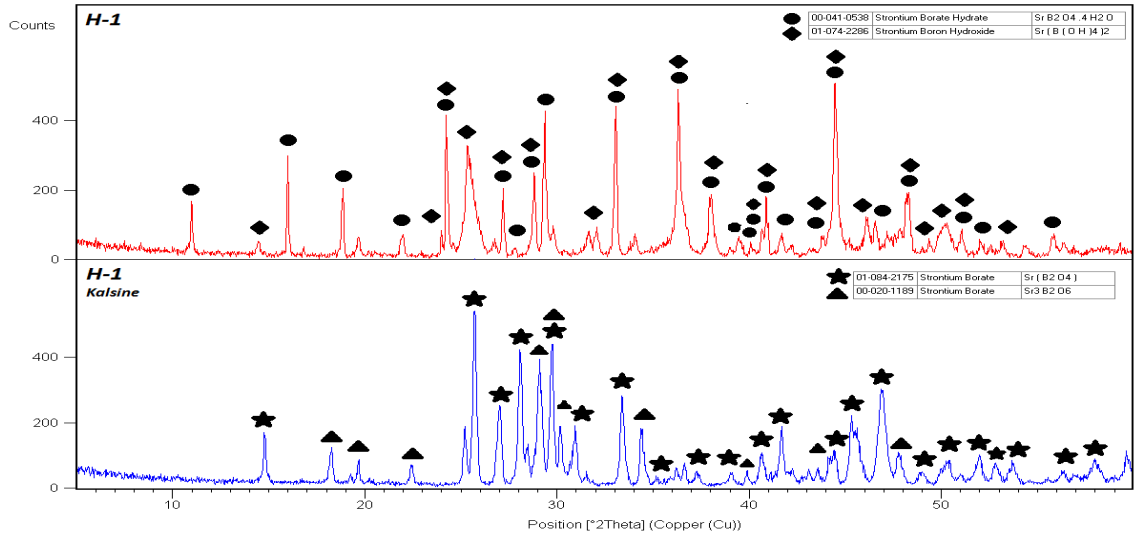
B/Sr oranının 2 olduğu H-2 nolu hidrotermal reaksiyon sonucunda elde edilen numunenin XRD sonuçları incelendiğinde ana faz $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF: 00-041-0538) yanında ikincil faz olarak $\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$ (PDF:01-074-2316) olduğu belirlenmiştir. Termal analiz sonucu tespit edilen kalsinasyon sıcaklıklarına göre kalsine edilmiş numunenin kristal faz analizi sonucunda ise tek faz olarak SrB_2O_4 (PDF:00-015-0779) tespit edilmiştir.

H-4 nolu B/Sr oranı 4 olan hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş Sr-borat numunesinin kristal faz analiz sonucunda birincil faz olarak $\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$ (PDF:01-074-2316), yan fazlar olarakta $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF:00-016-0489) ve $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF:00-016-0492) tespit edilmiştir. Kalsine numunenin XRD paternleri incelendiğinde ise ana faz SrB_2O_4 (PDF:01-080-1276)'nin yanında SrB_2O_4 (PDF:01-080-1276) ve $\text{SrO}(\text{B}_2\text{O}_3)_2$ (PDF:01-074-1587) olduğu belirlenmiştir.

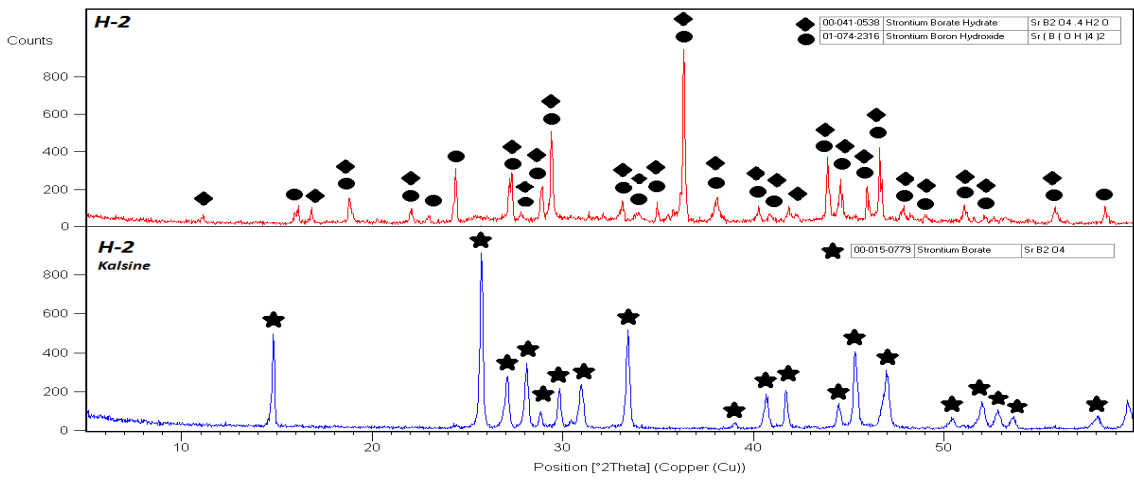
B/Sr oranı 6,8 ve 10 olduğu durumda üretilen Sr-borat XRD paternlerinin aynı olduğu tespit edilmiştir. Bu duruma göre numunelerde ana faz olarak $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF: 00-016-0495) görülmüştür. Yan fazın $\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$ (PDF:01-074-2286) olduğu tespit edilmiştir. $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ (PDF:00-020-1190) ve SrB_4O_7 (PDF:00-015-0801) ise kalsine numunede ana faz ve ikincil fazı temsil ettiği belirlenmiştir.

Genel olarak hidrotermal yöntem ile Sr-borat üretimi incelendiğinde tam dönüşümün az gerçekleştiği ve tüm B/Sr oranlarında yan ürünler elde edildiği gözlenmiştir. Yalnızca B/Sr oranı 2 olan reaksiyonda, kalsine numunede tek fazlı stokiometrik oran ile örtüşen SrB_2O_4 bileşiği elde edildiği gözlenmiştir.

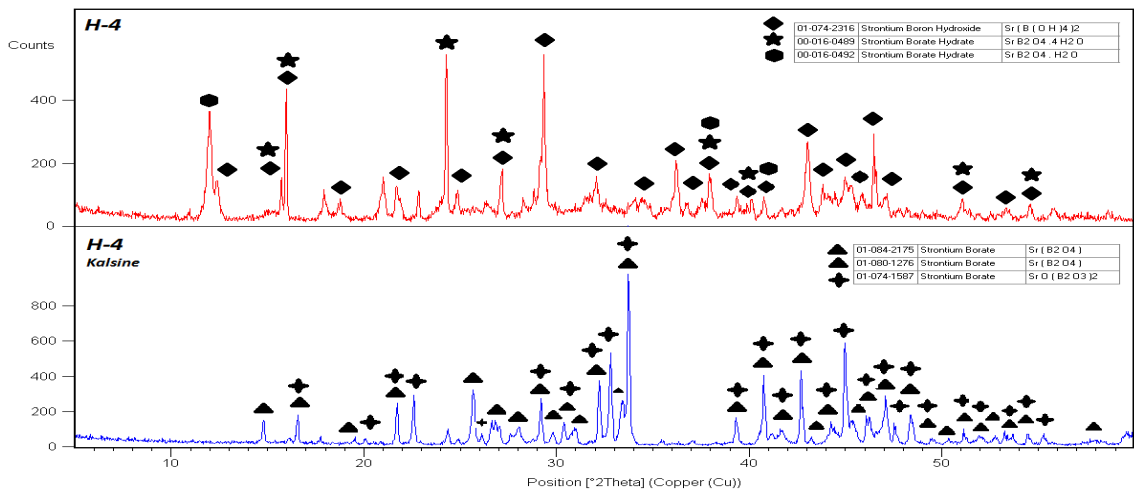
Hidrotermal yöntem ile üretilen Sr-borat numunelerinin kalsinasyon öncesi ve sonrasındaki XRD paternleri Şekil 5.1 ve Şekil 5.2' de gösterilmiştir.



(a)

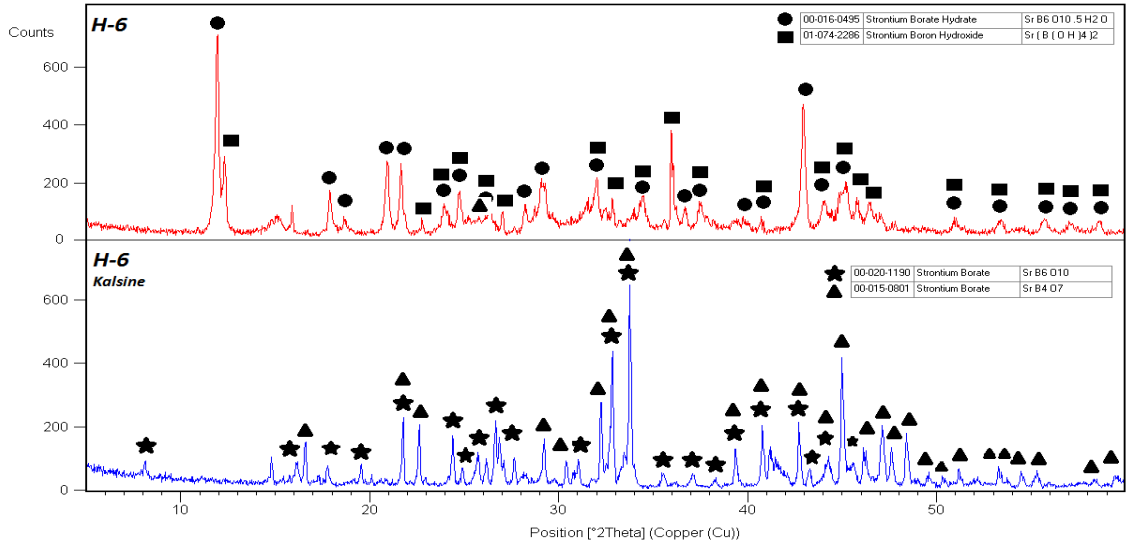


(b)

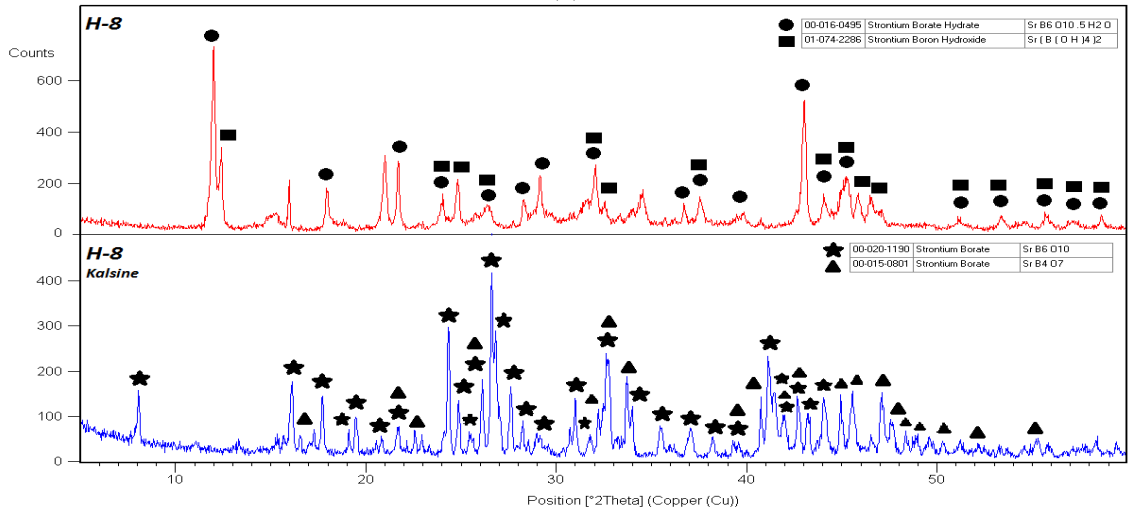


(c)

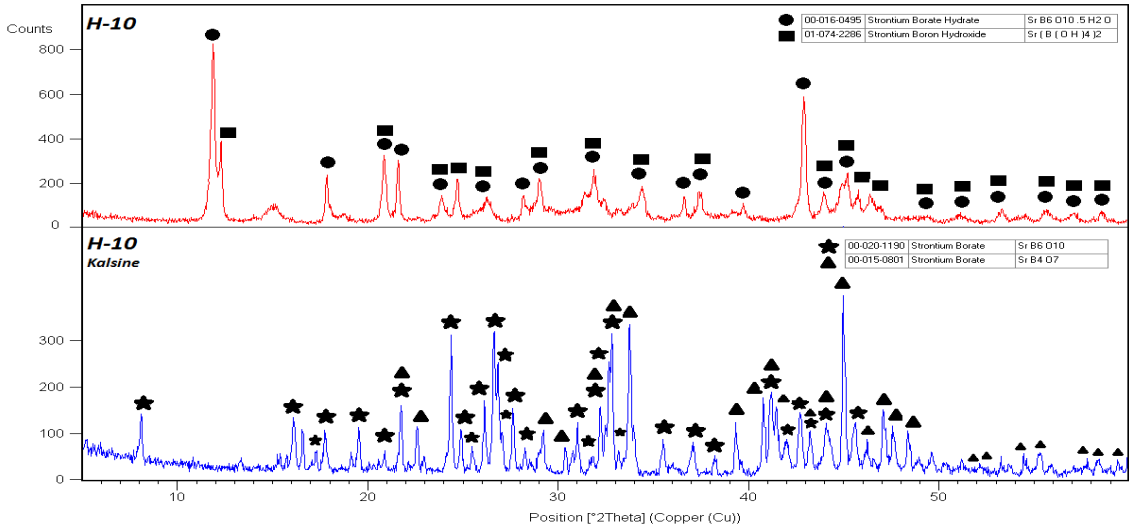
Şekil 5. 1 Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)H-1, (b)H-2, (c) H-4



(a)



(b)



(c)

Şekil 5. 2 Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)H-6, (b)H-8, (c) H-10

5.1.2 Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları (DTA/TG)

B/Sr oranına göre hidrotermal yöntem ile üretilen Sr-borat bileşiklerine ait DTA/TG analizleri sonuçları Çizelge 5. 3' de gösterilmiştir. Bu çizelgede her bir Sr-borat numunesi için gerçekleşen reaksiyonlara karşı reaksiyonların başlangıç bitiş sıcaklıkları ile pik sıcaklıklar gösterilmektedir. Bu çizelge Şekil 5. 3 ve Şekil 5. 4' da DTA/TG grafikleri analiz edilerek elde edilmiştir.

Çizelge 5. 3 Hidrotemal yöntem ile üretilen Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları

Numune No	Reaksiyon no	T _i	T _m	T _f	%M	DTA-T _m
H-1	1	30.00	81.32	121.14	0.53	70.70
	2	121.40	152.11	402.53	23.42	152.11
	3	402.53	415.80	485.72	1.07	420.23
	4	485.72	543.23	606.94	0.02	621.09
	5	606.94	-	728.16	0.02	712.24
	6	728.16	838.77	960.00	4.64	854.70
H-2	1	30.24	94.68	123.35	2.65	-
	2	123.34	151.18	510.85	23.32	152.41
	3	510.85	637.58	790.30	0.18	700.20
	4	790.30	890.05	962.44	0.70	800.60
H-4	1	30	90.34	123.18	6.04	92.12
	2	123.18	155.12	381.41	13.25	154.24
	3	381.141	421.35	469.27	1.10	429.33
	4	469.2	531.38	581.97	1.60	547.36
	5	581.97	-	771.87	0.14	729.27
	6	771.87	-	954.68	0.20	916.52
H-6	1	35.28	76.69	112.61	6.64	76.15
	2	112.61	154.24	299.27	11.09	151.57
	3	299.27	419.57	477.04	1.67	544.69
	4	477.04	534.93	613.03	1.61	726.61
	5	613.03	945.80	961.46	1.72	914.74
H-8	1	30.00	76.85	113.98	7.80	78.62
	2	113.98	159.07	315.54	9.16	151.11
	3	315.54	418.97	465.83	1.60	428.70
	4	465.83	530.36	652.36	2.27	548.93
	5	600.75	663.72	747.84	0.39	664.73
	6	652.36	936.13	960.00	0.98	914.91
H-10	1	31.73	77.88	114.27	7.42	82.36
	2	114.27	-	296.23	7.85	144.48
	3	296.23	423.16	472.86	2.37	428.44
	4	472.86	546.53	648.61	1.49	546.47
	5	648.61	734.70	828.79	0.27	719.51
	6	828.79	906.01	961.93	0.22	864.16

H-1 nolu numunenin DTA eğrisi incelendiğinde 3 adet endotermik 2 adet ekzotermik reaksiyon gerçekleşti tespit edilmiştir. Bu reaksiyonlar ve sıcaklıklar sırası ile; 152.11, 420.23 °C ekzotermik, 621.09, 712.24°C endotermik ve son olarak 854.70°C ekzotermik reaksiyon olmak üzere gerçekleşmiştir. Bunun yanında DTG eğrisine bakıldığında ilk endotermik reaksiyon sonrasında DTA' da gözükmeyen küçük bir reaksiyon daha gerçekleştiği tespit edilmiştir.

B/Sr oranı 2 olan H-2 kodlu numunenin DTG eğrisinden 90.34°C' de gerçekleşen bir reaksiyon olduğu görülmektedir. DTA eğrisinden ise 152.41°C' de 1 adet ekzotermik reaksiyon, 700.20°C' de 1 adet ekzotermik reaksiyon ve son olarakta 800.60°C' de endotermik bir reaksiyon gerçekleştiği belirlenmiştir.

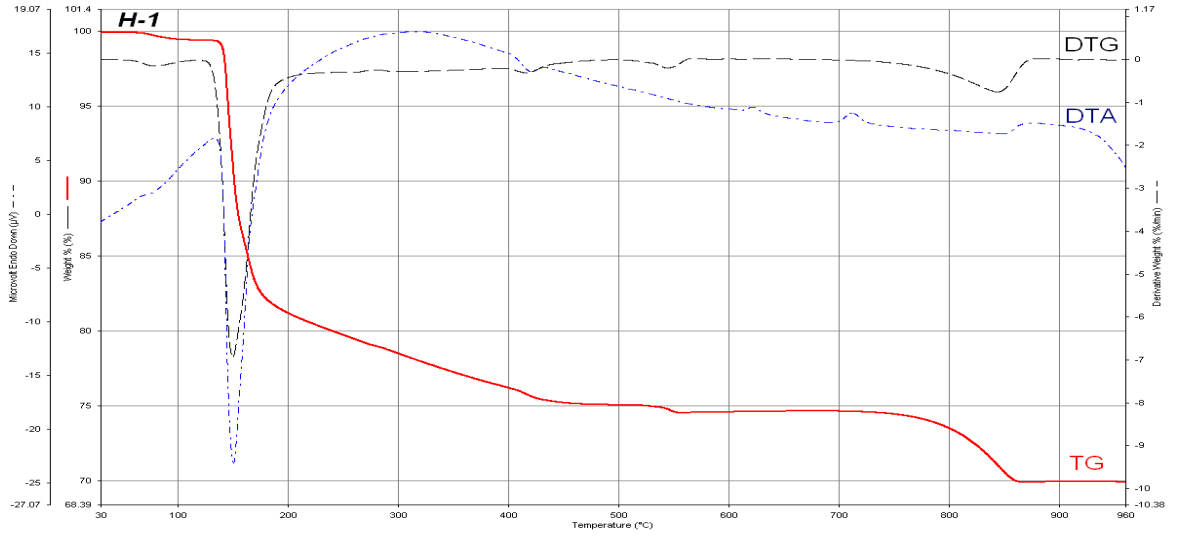
H-4 nolu numunenin termal analizi sonucunda 92.12, 154.24, 419.57 ve 547.36°C sıcaklıklarında 4 adet endotermik, 729.27°C' de 1 adet ekzotermik ve 916.52 °C 1 adet endotermik reaksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.

B/Sr oranı 6 olan H-6 numunesinin termal özellikleri incelendiğinde 76.15, 151.57, 425.18 ve 544.69 °C' de 4 adet ekzotermik, 726.61 °C' de 1 adet endotermik ve 914.74 °C sıcaklıkta 1 adet endotermik reaksiyon gerçekleştiği görülmüştür.

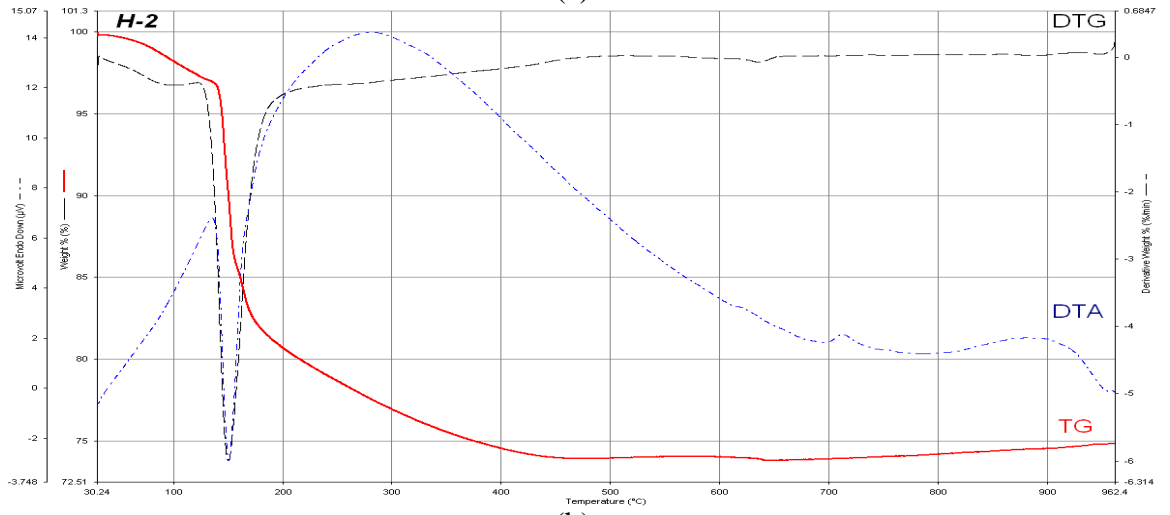
H-8 numunesinin DTG eğrisinden 4 adet ekzotermik reaksiyon sırası ile 78.62, 151.11, 428.70 ve 548.93 °C sıcaklıkta, 664.73 °C' de 1 adet endotermik ve 914.91 °C sıcaklıkta 1 adet endotermik reaksiyon belirlenmiştir.

Aynı şekilde incelenen B/Sr oranı 10 olan Sr-borat numunesinin 82.36, 144.48, 428.44, 546.47, 719.51 °C' de 5 adet endotermik ve 864.16°C' de 1 adet ekzotermik reaksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.

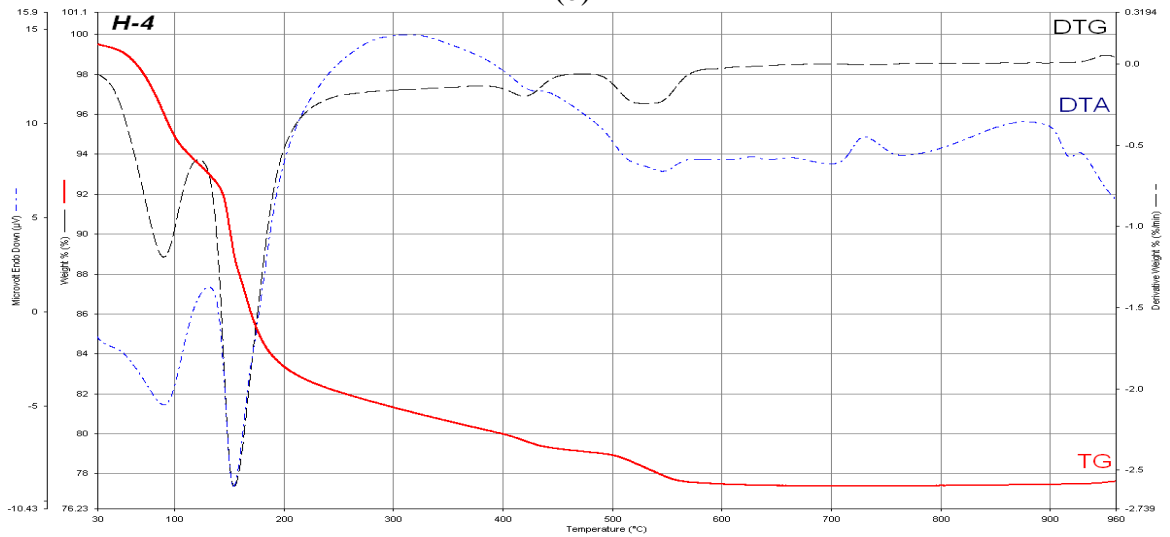
Hidrotermal yöntem ile üretilen Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçlarına bakarak, B/Sr oranı değişimi incelendiğinde H-1 numunesi 6 adet reaksiyon adımıyla gerçekleşirken son reaksiyon bitiş sıcaklığı 960 °C, H-2 numunesi ise reaksiyon sayısı 4 iken bitiş sıcaklığı 962.44 °C, H-6 numunesinin termal analizi sonucunda 5 adet reaksiyon meydana geldiği ve son reaksiyonun bitiş sıcaklığının 961.44 °C' dir. H-4, H-8 ve H-10 nolu Sr-borat numunelerinin termal analizleri sonucunda her birinde ayrı ayrı 6 adet reaksiyon meydana geldiği tespit edilmiştir. Tüm bu numuneler için bitiş sıcaklıkları sırası ile 954.68, 960 ve 961.93 °C' dir.



(a)

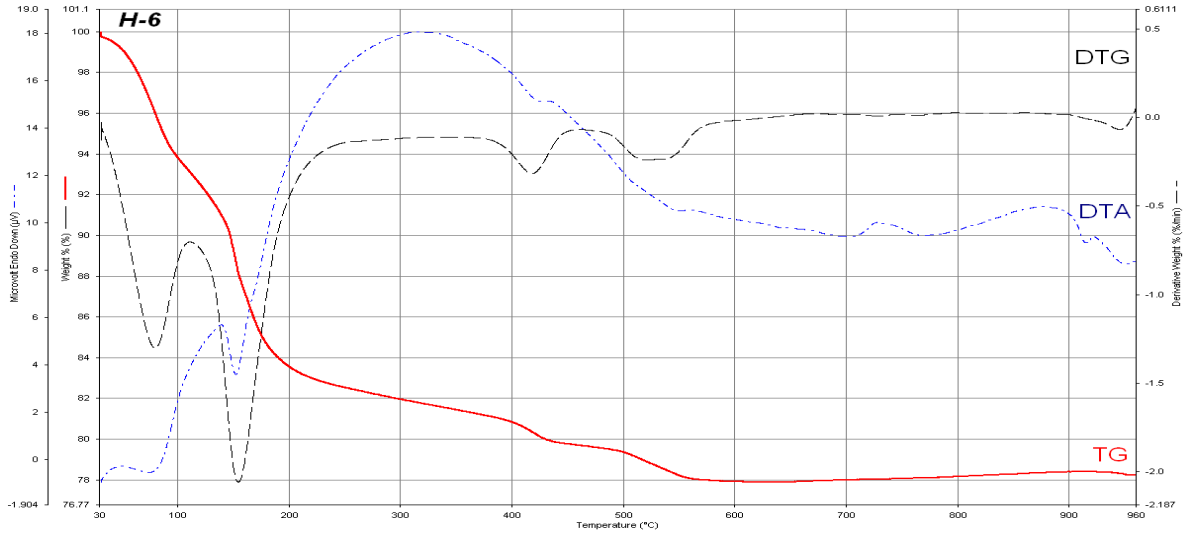


(b)

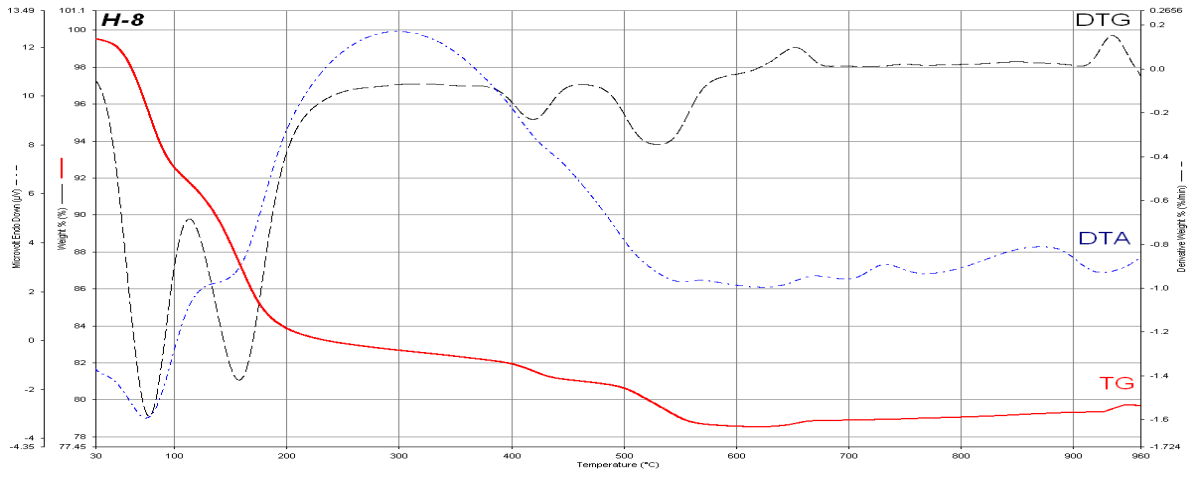


(c)

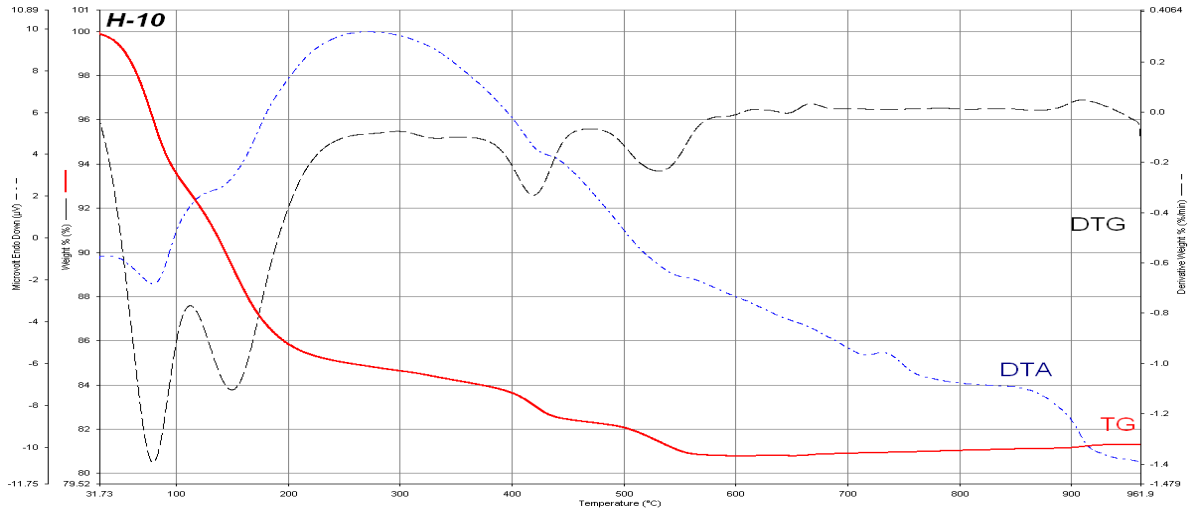
Şekil 5. 3 Hidrotermal yöntemle hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)H-1, (b)H-2, (c) H-4



(a)



(b)



(c)

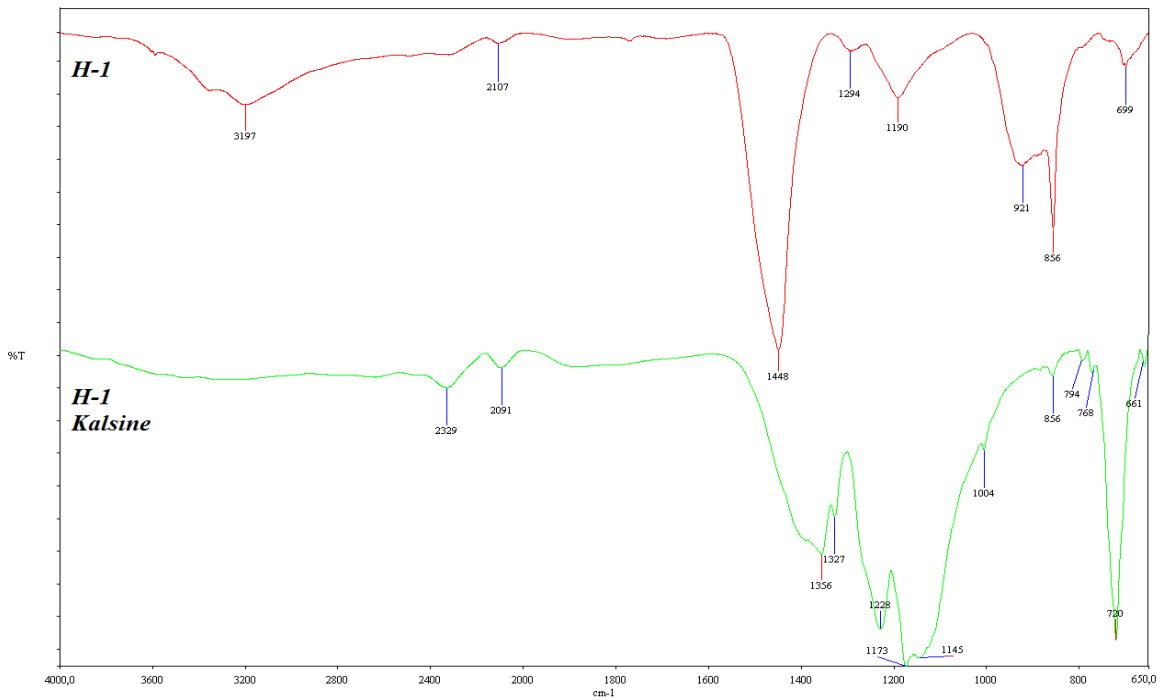
Şekil 5. 4 Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)H-6, (b)H-8, (c)H-10

5.1.3 Kimyasal Bağ Yapısı Karakterizasyonu (FT-IR)

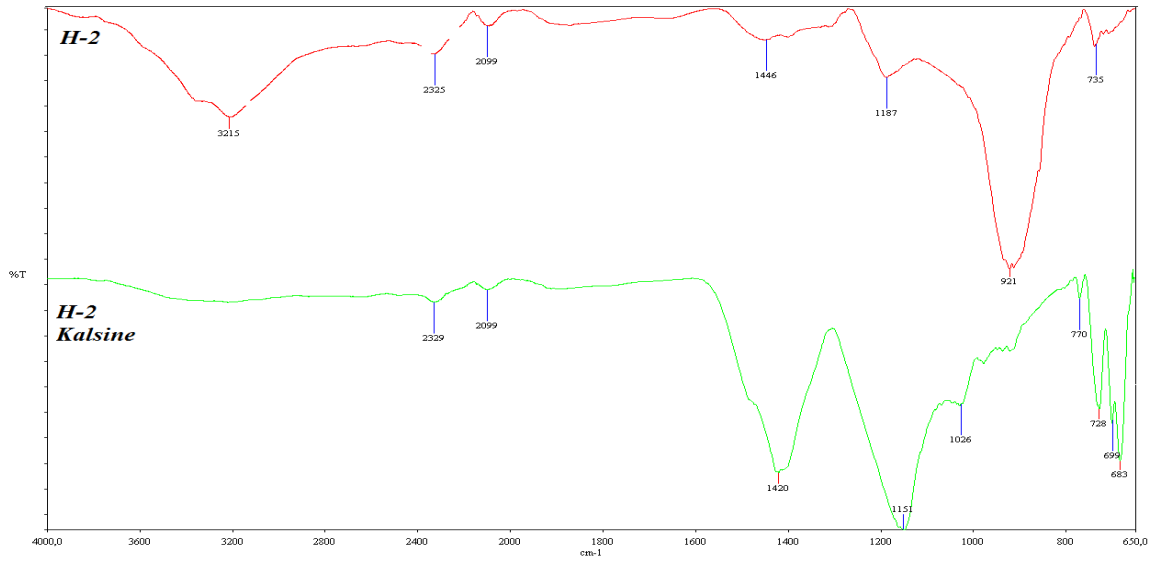
Hidrotermal yöntem ile üretilen farklı bor ve stronsiyum oranlarındaki bileşiklerin kimyasal bağ yapısındaki değişikliklerin gözlenmesi amacı ile FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR kızılötesi sonuçları Şekil 5. 5, Şekil 5. 6 ve Şekil 5. 7' de gösterilmektedir.

Elde edilen sonuçlar yorumlandığında ise; H-4, H-6, H-8 ve H-10 kalsine numuneleri için 3300-3200 cm^{-1} band bölgesinde bulunan pikler $\nu(\text{O-H})$ uzama ve serbest su bandını göstermektedir. H-1, H-2, H-4, H-6 ve H-10 numunelerinin 2300-2000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında aynı şekilde $\nu(\text{O-H})$ uzama ve serbest su bandını göstermektedir. Bu aralık H-8 numunesinde 2600-1800 cm^{-1} band bölgesindeki piklerden oluşmaktadır.

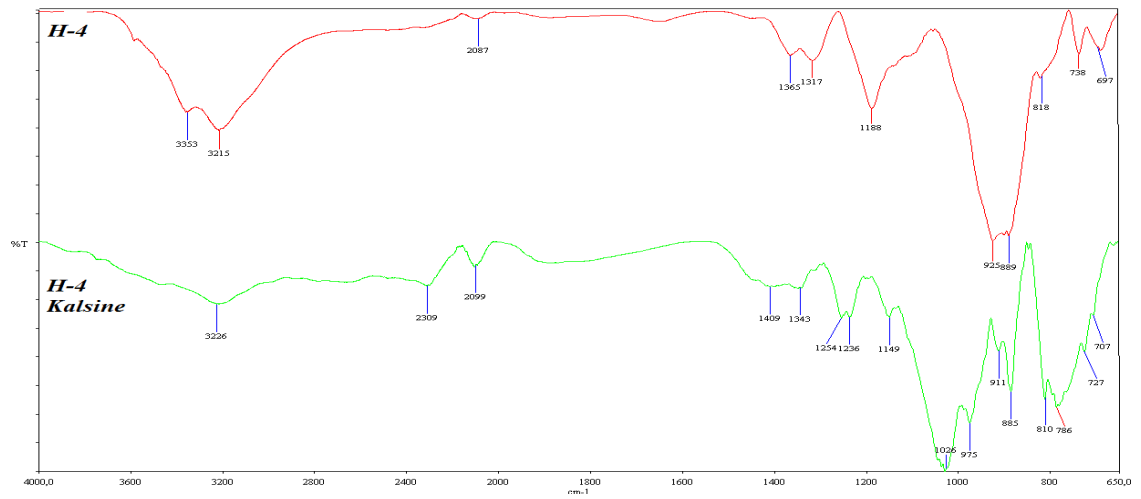
Tüm bor oranları için 1440-1300 cm^{-1} dalga sayısı aralığında bulunan tanımlanan pikler üç dönümlü bor (asimetrik uzama bandını), 1255-1100 cm^{-1} band bölgesi $\delta(\text{B-O-H})$ eğilme bandını, 1000-856 cm^{-1} dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını ve 800-700 cm^{-1} dalga sayısı aralığı dört dönümlü (asimetrik uzama) bor bandını temsil etmektedir.



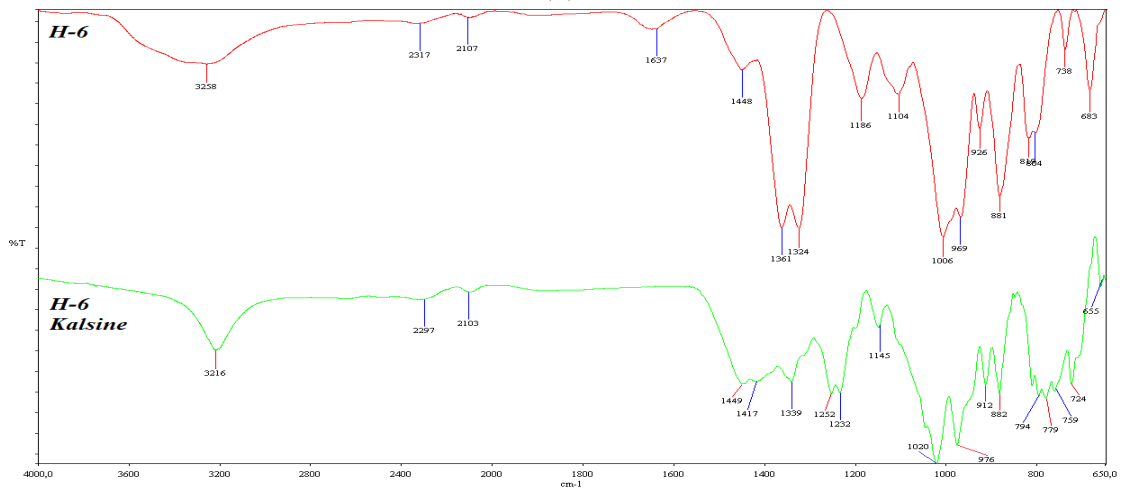
Şekil 5. 5 Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunesinin FT-IR spektrumu (H-1)



(a)

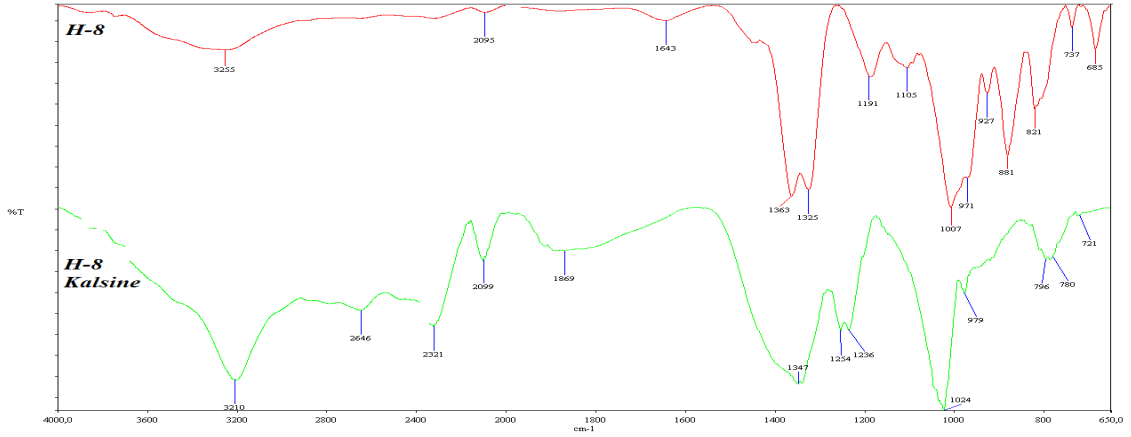


(b)

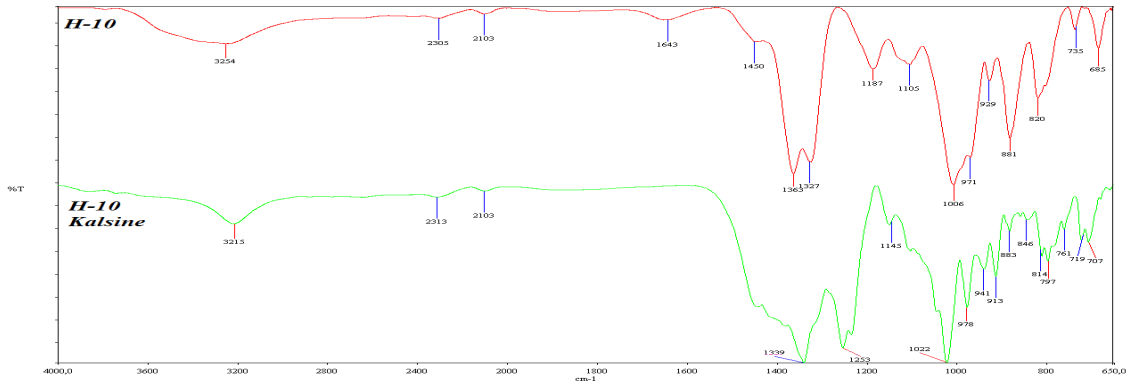


(c)

Şekil 5. 6 Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin FT-IR spektrumları (a)H-2, (b)H-4, (c)H-6



(a)

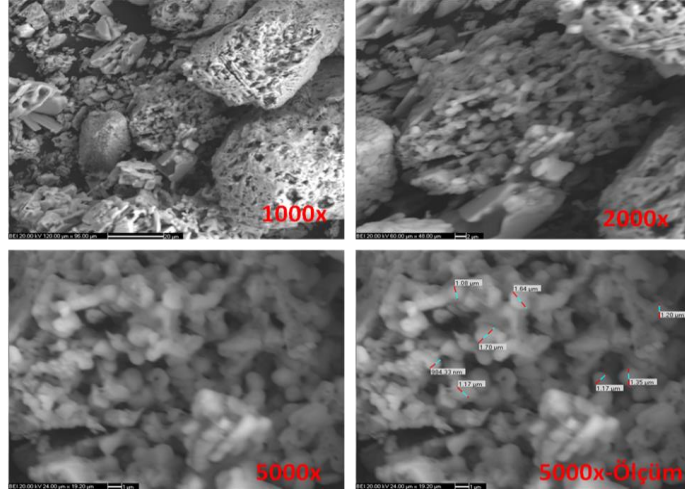


(b)

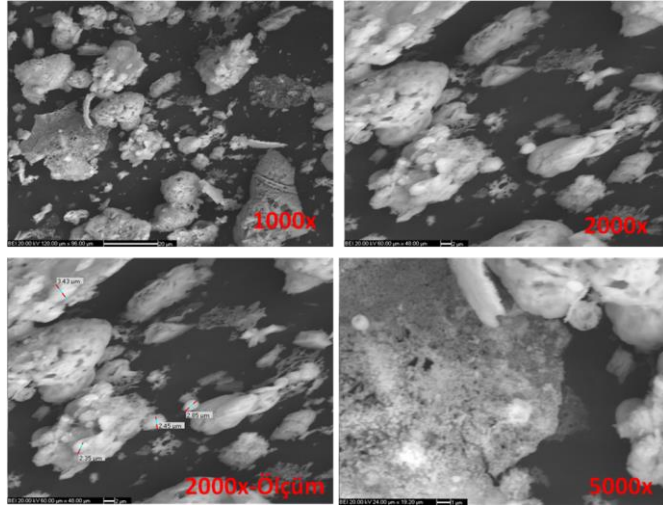
Şekil 5. 7 Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin FT-IR spektrumları (a)H-8, (b)H-10

5.1.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Sonuçları

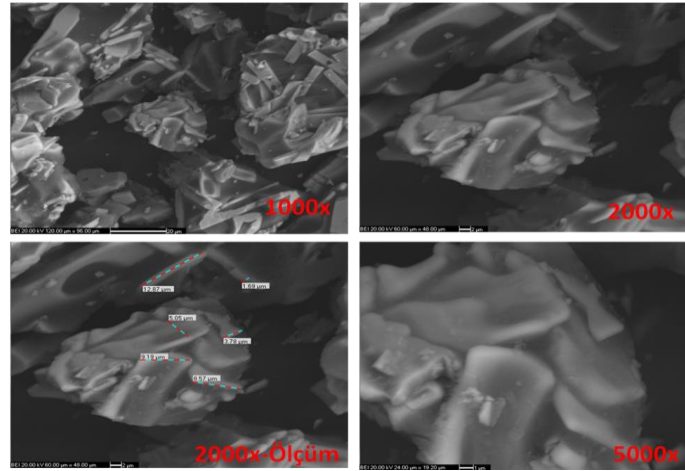
Farklı B/Sr oranları temel alınarak hidrotermal yöntem ile üretilen Sr-borat numunelerine ait mikro yapı analiz sonuçları 1000, 2000 ve 5000 kat büyütme olarak Şekil 5. 8, Şekil 5. 9, Şekil 5. 10, Şekil 5. 11, Şekil 5. 12 ve Şekil 5. 13' de gösterilmiştir. H-1 numunesi için 5000 büyütme ölçüm sonuçlarına göre parçacık boyutları maksimum 1.70 μm ve minimum 984.33 nm' dir. H-2 numunesinde 2000 büyütme sonucunda maksimum 3.43 μm ve minimum 2.35 μm olduğu görülmektedir. Yine 2000 büyütme sonuçlarına göre H-4 numunesindeki maksimum ve minimum parçacık boyutu sırası ile 12.87 μm , 1.69 μm ' dir. H-6 numunesinin 2000 büyütmedeki ölçüm sonucuna göre maksimum 6.04 μm ve minimum 1.42 μm 'dir. H-8'da ise 5000 büyütme ile parçacık boyutları ölçülmüştür. Maksimum değeri 3.32 μm ve minimum değeride 1.83 μm olduğu görülmektedir. Son olarak ise H-10 numunesi için 2000 büyütme ile maksimum 3.43 μm , minimum 2.35 μm parçacık boyutuna sahiptir.



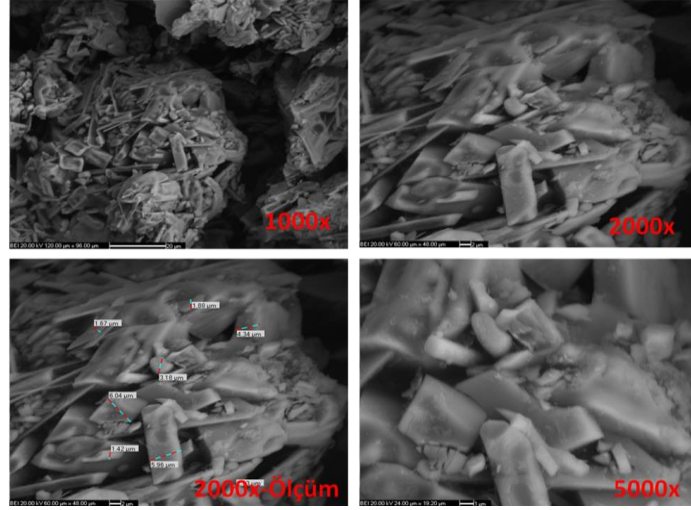
Şekil 5. 8 H-1 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütme)



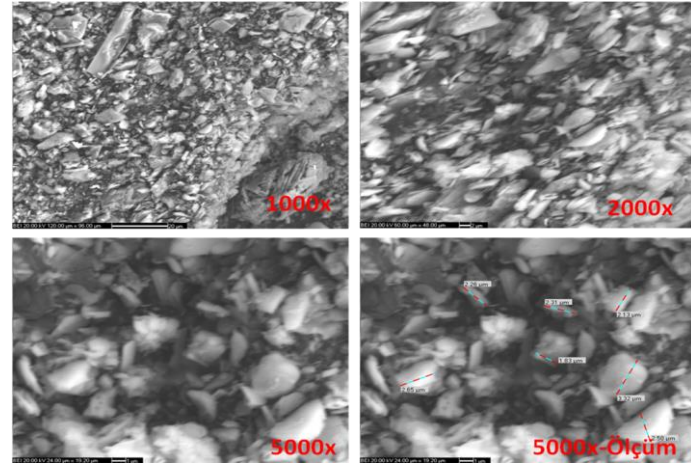
Şekil 5. 9 H-2 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme)



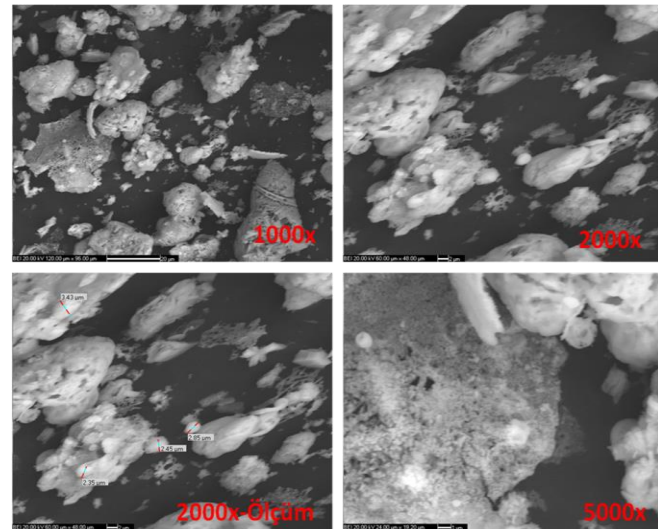
Şekil 5. 10 H-4 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme)



Şekil 5. 11 H-6 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme)



Şekil 5. 12 H-8 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütme)



Şekil 5. 13 H-10 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme)

5.2 Mineral Sol-Jel Yöntemi ile Sr-Borat Üretimi

5.2.1 Kristal Faz Karakterizasyonu (XRD)

Mineral sol-jel yöntemi ile sentezlenen Sr-borat numunelerinin kristal faz karakterizasyonu XRD cihazı ile analiz edilmiştir. Farklı B/Sr oranları Çizelge 5. 4' de gösterilmiştir. Mineral sol-jel yöntem ile üretilen Sr-borat numunelerinin XRD analiz sonuçları Çizelge 5. 5' de verilmiştir.

Çizelge 5. 4 Mineral sol-jel yöntem için B/Sr oranları ile numune numaralandırmaları

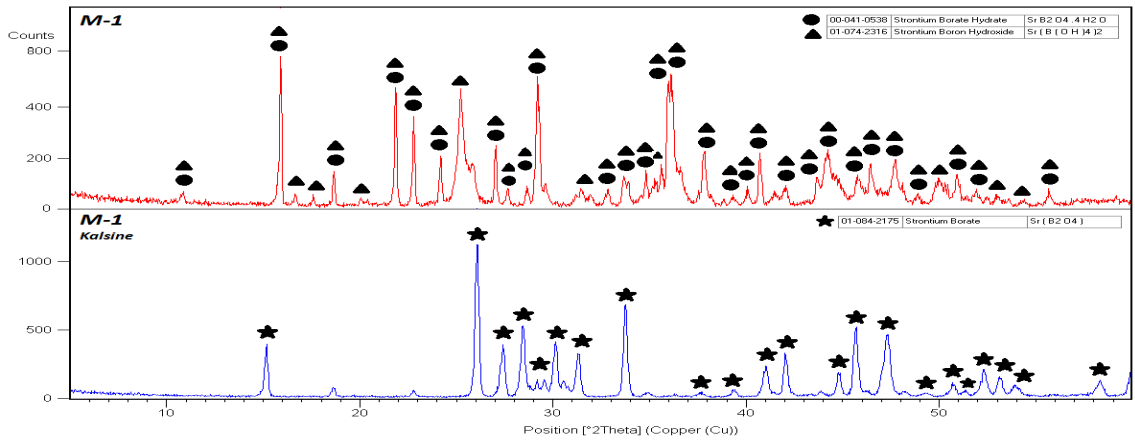
B/Sr	Numune no
1	M-1
2	M-2
4	M-4
6	M-6
8	M-8
10	M-10

Çizelge 5. 5 Mineral sol-jel yöntemi ile üretilen Sr-Borat XRD analiz sonuçları

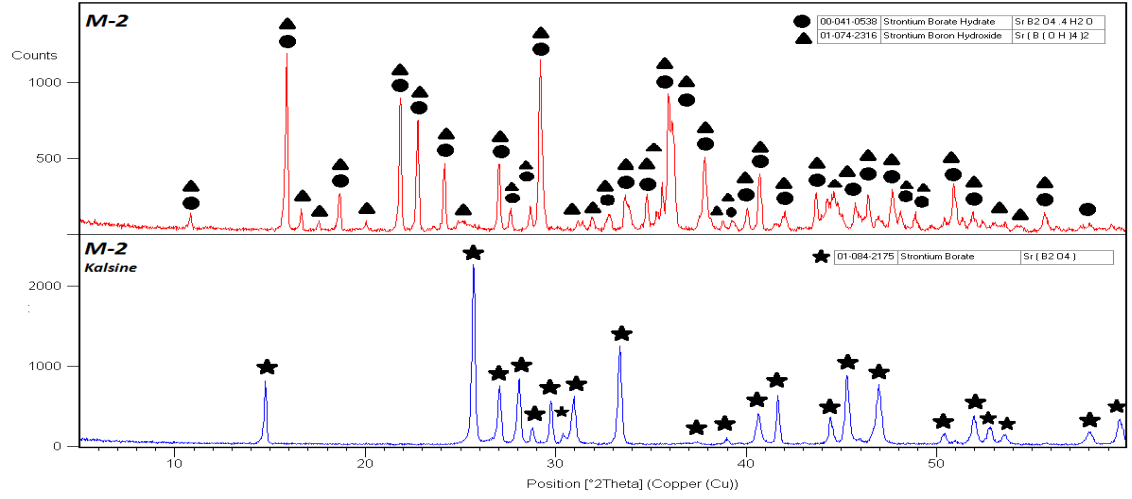
		XRD PDF No	Bileşik Adı	Kimyasal Formül
M-1	Numune	00-041-0538	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		01-074-2316	Stronsiyum Bor Hidroksit	$\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$
	Kalsine Numune	01-084-2175	Stronsiyum Borat	SrB_2O_4
M-2	Numune	00-041-0538	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		01-074-2316	Stronsiyum Bor Hidroksit	$\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$
	Kalsine Numune	01-084-2175	Stronsiyum Borat	SrB_2O_4
M-4	Numune	01-016-0495	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
		00-016-0492	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Kalsine Numune	00-020-1190	Stronsiyum Borat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10}$
		01-084-2175	Stronsiyum Borat	SrB_2O_4
M-6	Numune	00-016-0495	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Kalsine Numune	00-020-1190	Stronsiyum Borat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10}$
M-8	Numune	00-016-0495	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Kalsine Numune	00-020-1190	Stronsiyum Borat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10}$
M-10	Numune	00-016-0495	Stronsiyum Borat Hidrat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Kalsine Numune	00-020-1190	Stronsiyum Borat	$\text{SrB}_6\text{O}_{10}$

B/Sr oranı 1 ve 2 olan mineral yöntem ile sentezlenmiş Sr-borat numunelerinde ana faz olarak $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF: 00-041-0538), ikincil faz olarak ise $\text{Sr}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$ (PDF:01-074-2316) olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde her iki numune içinde (M-1, M-2) kalsinasyon sonrasında tek faz olarak SrB_2O_4 (PDF:01-084-2175) sentezlendiği belirlenmiştir. M-4 kodlu B/Sr oranı 4 olan numunenin XRD analizleri sonucunda $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF: 01-016-0495) ana fazının yanında ikincil faz olarak $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF: 00-016-0492) elde edildiği tespit edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında ise ilk durumda elde edilen numunenin kristal faz analiz sonucu ile uyumlu olarak susuz $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ (PDF: 00-020-1190) ve SrB_2O_4 (PDF: 01-084-2175) bileşikleri belirlenmiştir. B/Sr oranı 6, 8 ve 10 olan (M-6, M-8 ve M-10) Sr-borat numunelerinin kristal faz analizleri incelendiğinde tek faz olarak $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PDF: 01-016-0495), kalsinasyon sonucunda da bununla uyumlu olarak $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ (PDF: 00-020-1190) susuz bileşiği sentezlendiği tespit edilmiştir. Mineral yöntem ile sentezlenen Sr-borat üretimi incelendiğinde B/Sr oranı 1, 2 ve 4 için elde edilen numunelerde ana fazların yanında ikincil fazlarda oluştuğu tespit edilmiştir. B/Sr oranı 6, 8 ve 10 olduğu durumlarda ise ana faz tek olmakla birlikte kalsinasyon sonrasında elde edilen sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür.

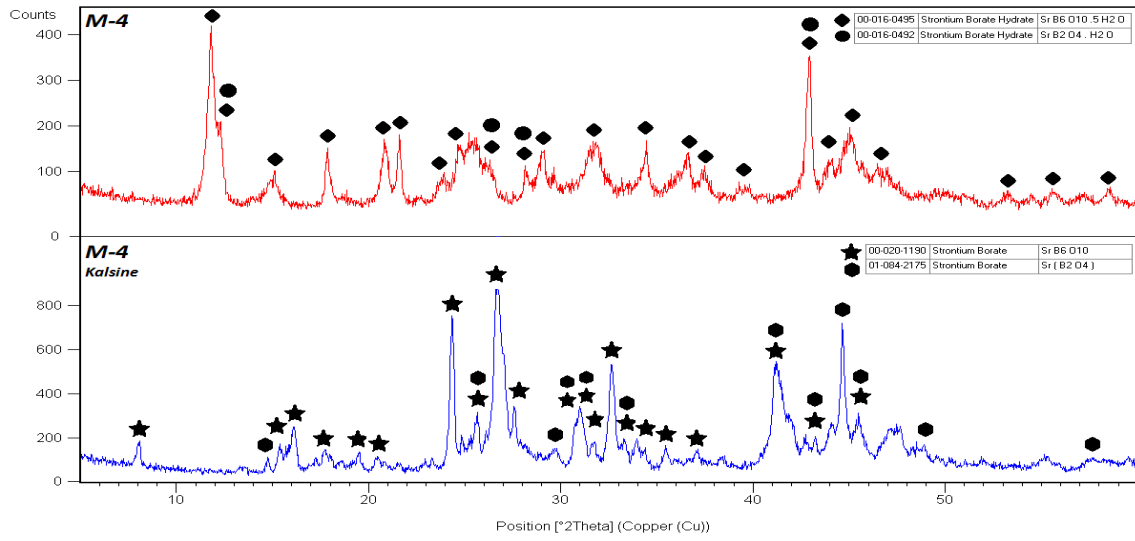
Fakat bunun yanında B/Sr oranı 8 ve 10 iken elde edilen kristal faz analiz sonuçları incelendiğinde Sr-borat numunelerinde fazla bor oranı elde edilen bileşik tipini değiştirmemektedir. B/Sr oranı 6 olması durumu hem saflık hem de B/Sr oranı açısından optimum orandır. Mineral yöntem ile üretilen Sr-borat numunelerinin kalsinasyon öncesi ve sonrasındaki XRD paternleri Şekil 5. 14, Şekil 5. 15 ve Şekil 5. 16' da gösterilmiştir.



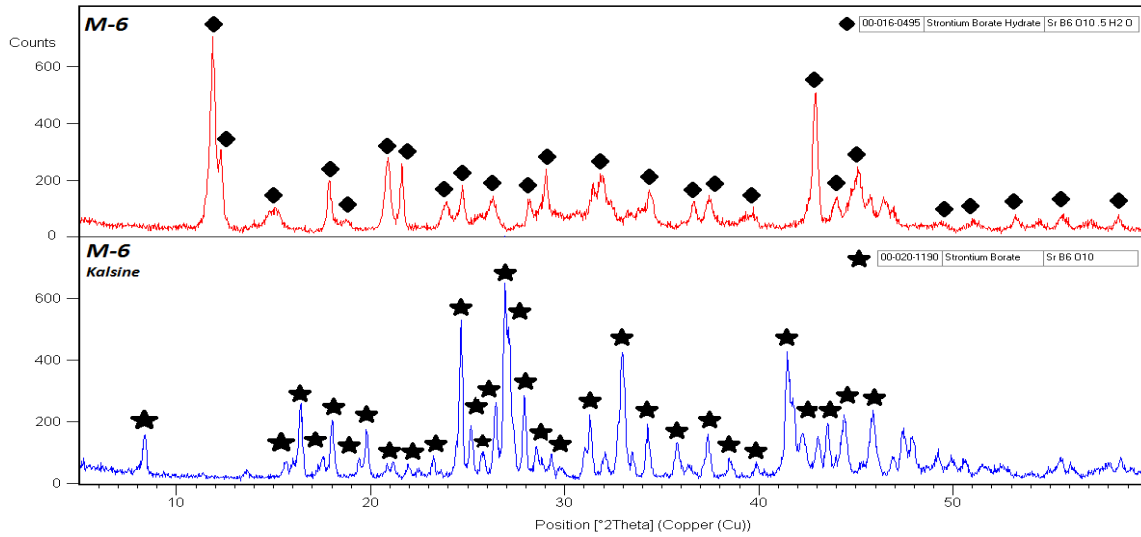
Şekil 5. 14 Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunesinin XRD paterni (M-1)



(a)

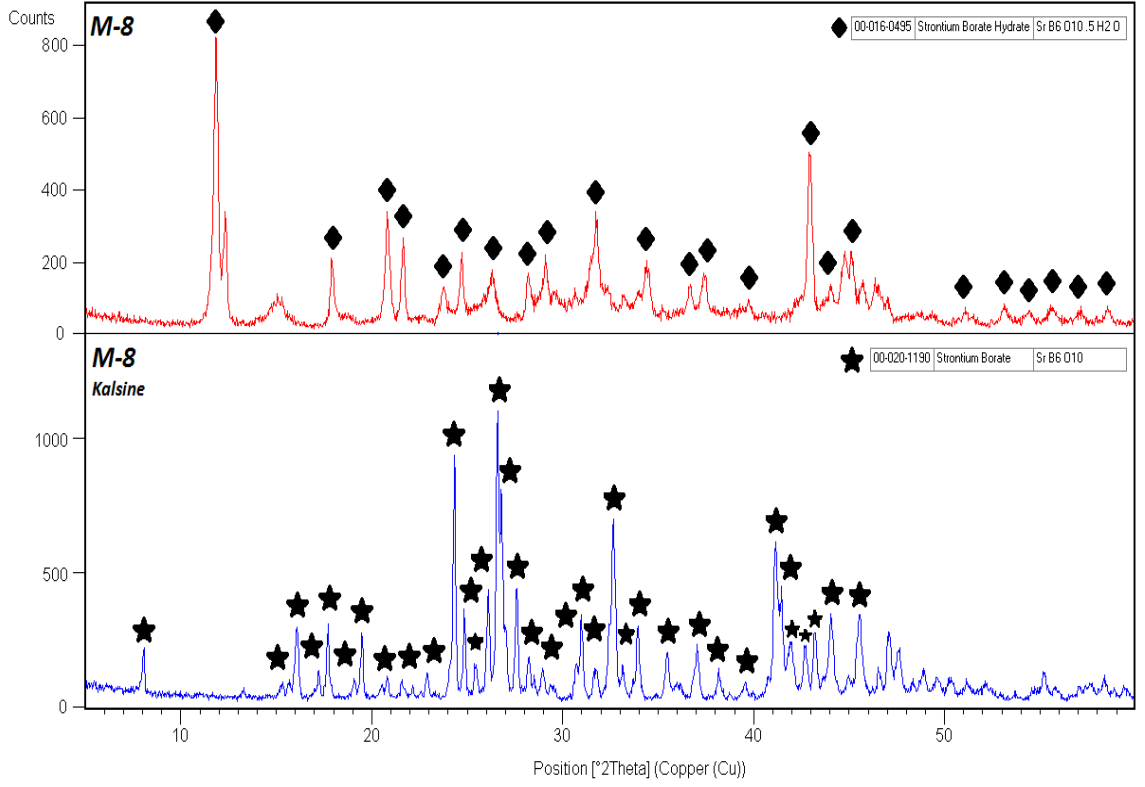


(b)

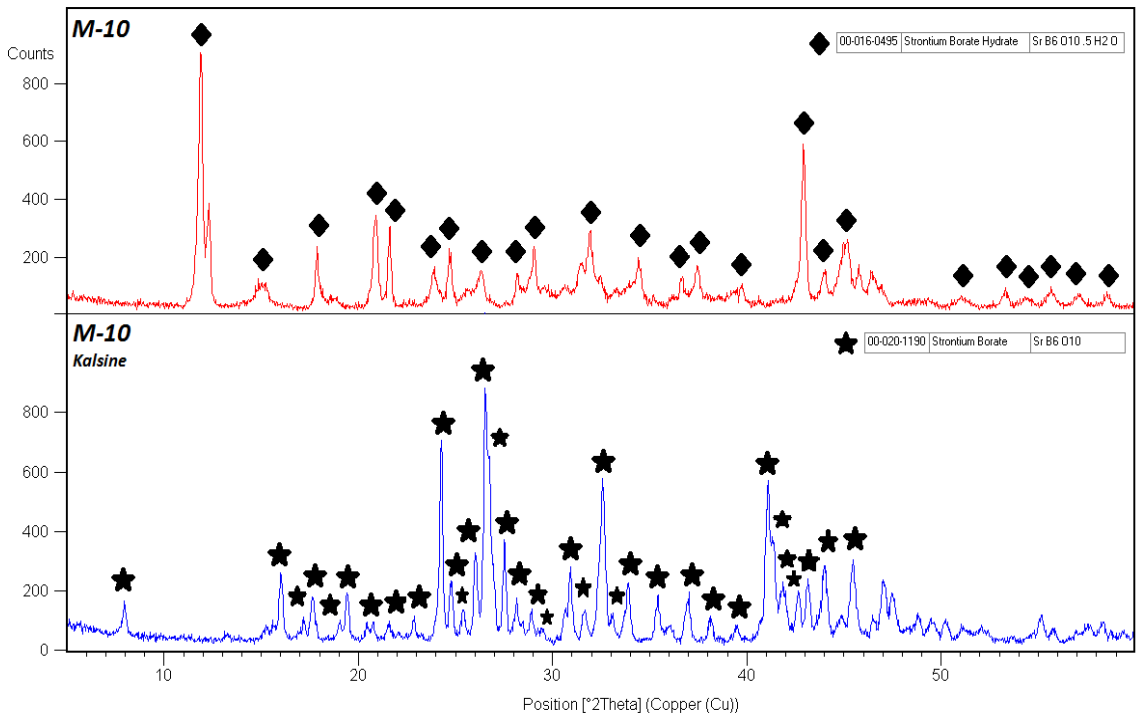


(c)

Şekil 5. 15 Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)M-2, (b)M-4, (c)M-6



(a)



(b)

Şekil 5. 16 Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)M-8, (b)M-10

5.2.2 Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları (DTA/TG)

Çizelge 5. 6 Mineral sol-jel yöntemi ile üretilen Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları

Numune No	Reaksiyon no	T _i	T _m	T _f	%M	DTA-T _m
M-1	1	30.00	144.15	222.02	15.29	143.66
	2	222.02	-	534.38	4.07	619.70
	3	534.38	572.43	851.16	6.26	713.65
	4	851.16	782.14	960.00	0.30	839.20
M-2	1	17.35	62.48	110.33	2.24	25.47
	2	110.33	143.73	299.89	22.52	145.53
	3	300.80	-	915.54	2.26	625.77
	4	915.54	872.21	966.09	0.07	951.64
M-4	1	32.19	86.50	300.84	14.16	83.81
	2	300.84	412.04	464.06	2.71	419.22
	3	464.06	562.71	692.75	2.09	604.86
	4	692.75	743.87	799.47	0.06	745.66
	5	799.47	912.47	939.37	0.11	912.47
M-6	1	31.78	84.38	320.64	16.21	80.58
	2	320.64	418.70	605.03	3.04	424.01
	3	605.03	-	753.03	0.43	730.74
	4	753.03	917.07	951.84	0.55	924.50
M-8	1	34.64	80.84	262.98	18.73	74.37
	2	262.98	359.82	378.48	0.92	-
	3	378.48	422.02	502.87	4.19	426.67
	4	502.87	642.36	766.75	0.30	733.71
	5	766.75	807.62	963.10	0.34	916.52
M-10	1	33.55	81.47	321.96	17.64	90.34
	2	321.96	424.01	479.03	3.87	420.46
	3	479.03	725.73	807.37	0.26	705.31
	4	807.37	919.80	958.11	0.81	918.29

B/Sr oranı 1 olan mineral sol-jel yöntemi ile sentezlenen Sr-borat numunesinin 143.66°C’ de 1 adet endotermik, 619.70, 713.65 ve 839.20 °C sıcaklıklarında 3 adet ekzotermik reaksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.

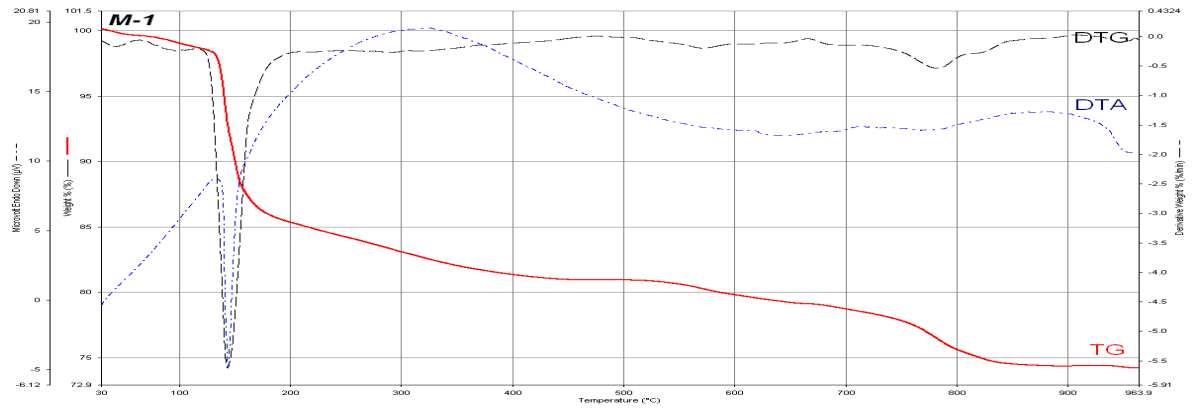
M-2 numunesi için termal analiz sonuçları incelendiğinde 145.53 °C’ de 1 adet endotermik, 625.77 °C’ de 1 adet ekzotermik, 702.01 ve 951.64 °C sıcaklıklarında 2 adet endotermik reaksiyon olduğu belirlenmiştir.

B/Sr oranı 4 olan M-4 nolu numunenin DTG eğrisinden 83.81, 419.22 ve 604.86 °C sıcaklıklarında 3 adet endotermik, 745.66 °C’ de 1 adet ekzotermik ve son olarak 912.47 °C sıcaklıkta 1 adet endotermik reaksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.

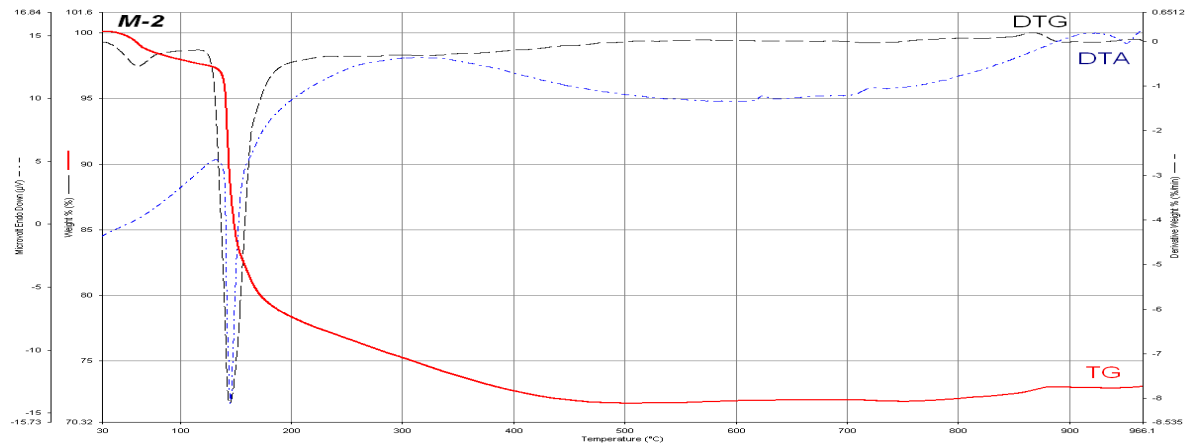
Aynı şekilde termal özellikleri incelenen M-6 numunesinin 80.58, 424.01 ve 730.74 °C’ de 3 adet endotermik, 873.03 °C’ de 1 adet ekzotermik ve son olarak 924.50 °C’ de 1 adet endotermik reaksiyon oluştuğu tespit edilmiştir.

B/Sr oranı 8 olan M-8 numunesinin termal analizi sonucunda 74.37 °C’ de 1 adet endotermik, 426.67 ve 733.71 °C sıcaklıklarında 2 adet ekzotermik ve 916.52 °C’ de endotermik bir reaksiyon meydana geldiği belirlenmiştir.

M-10 numunesinin DTA/TG analiz sonucu incelendiğinde 90.34 ve 420.46 °C’ de 2 adet endotermik, 705.31 ve 918.29 °C’ de 2 adet ekzotermik reaksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.

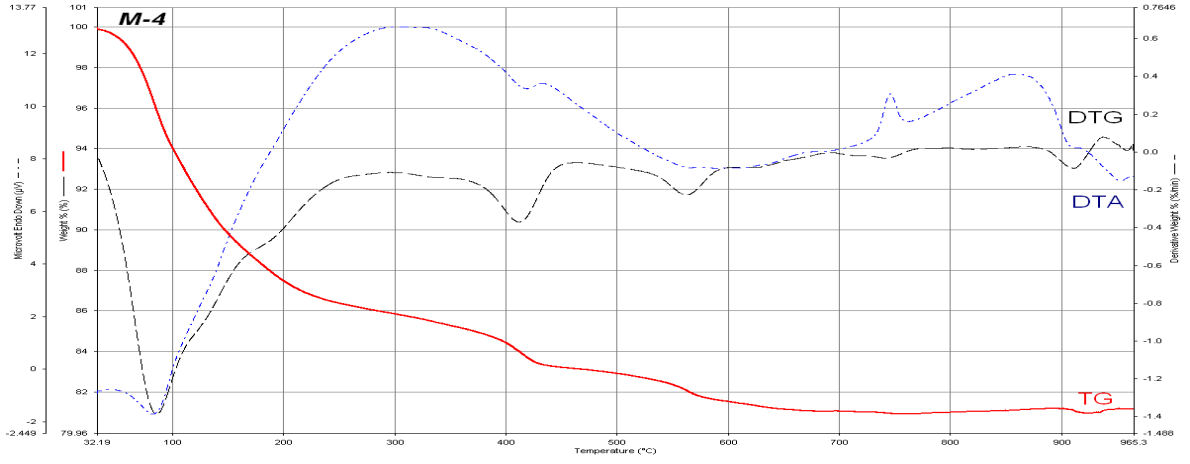


(a)

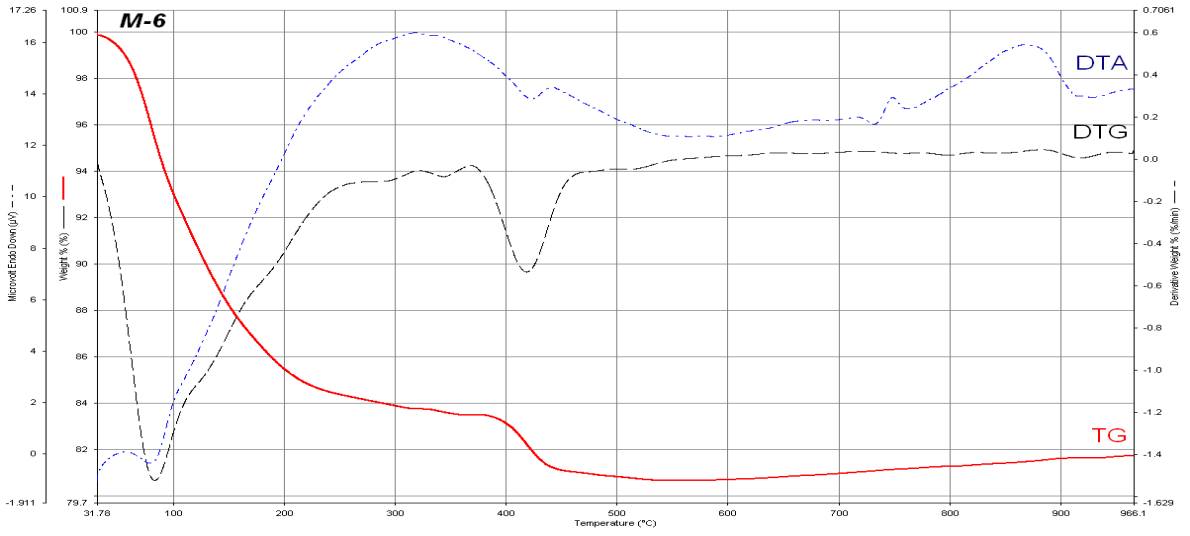


(b)

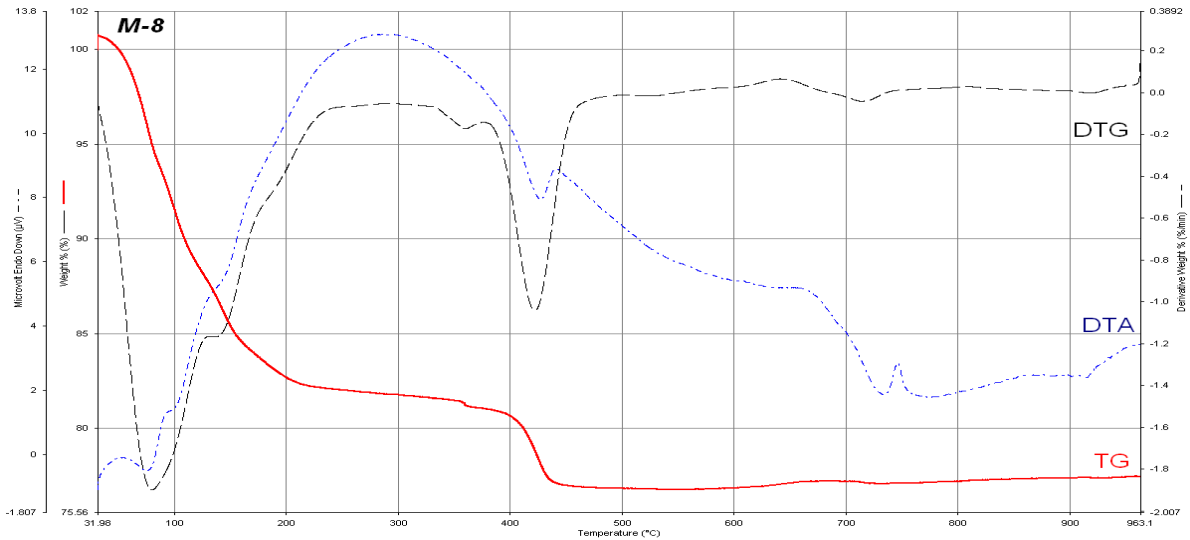
Şekil 5. 17 Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)M-1, (b)M-2



(a)

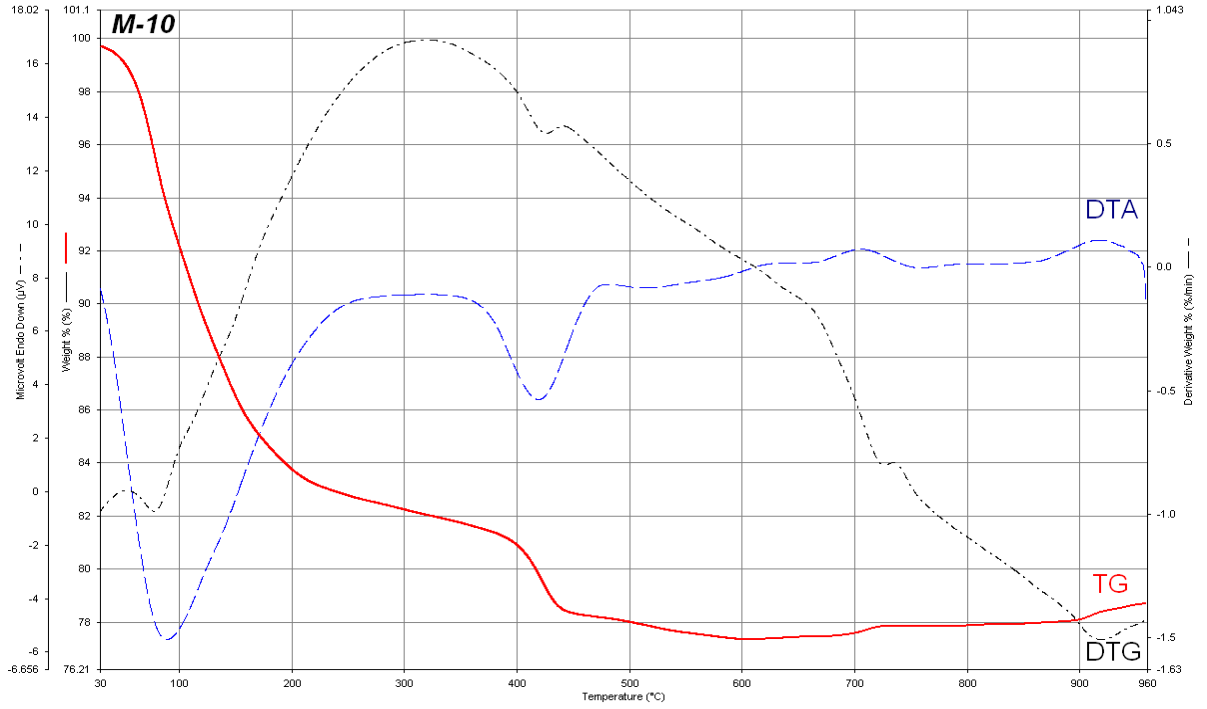


(b)



(c)

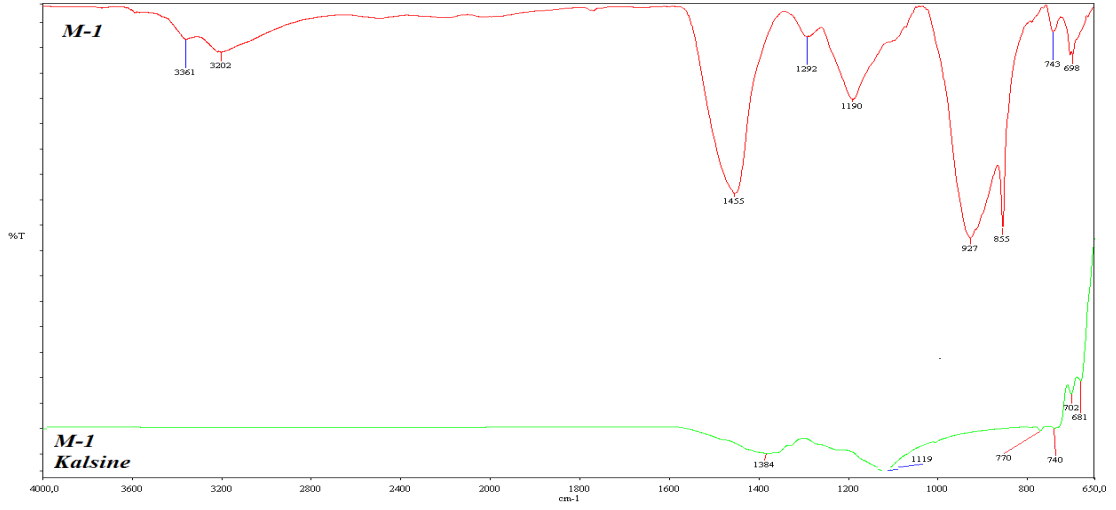
Şekil 5. 18 Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)M-4, (b)M-6



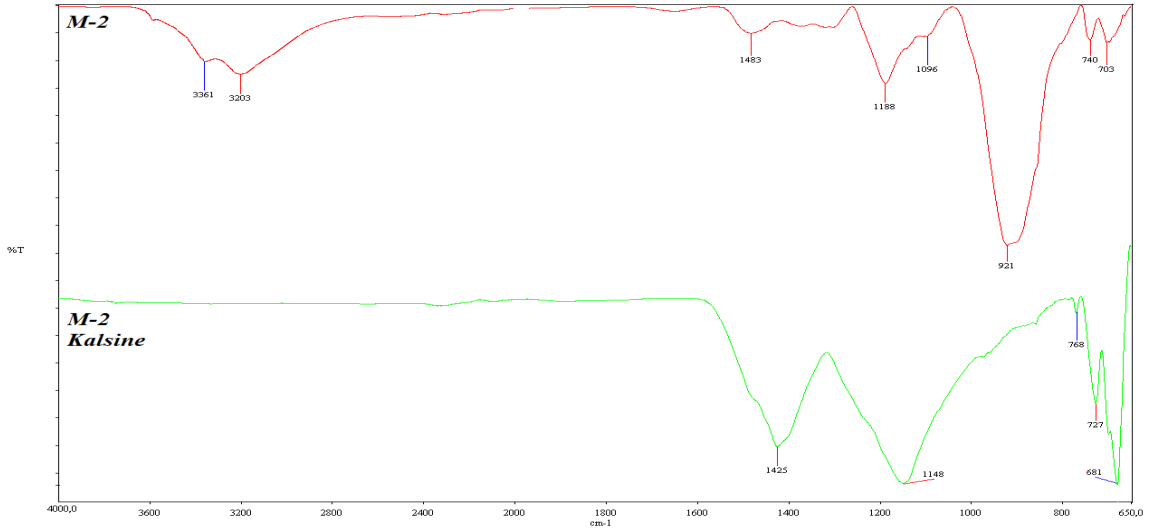
Şekil 5. 19 Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (M-10)

5.2.3 Kimyasal Bağ Yapısı Karakterizasyonu (FT-IR)

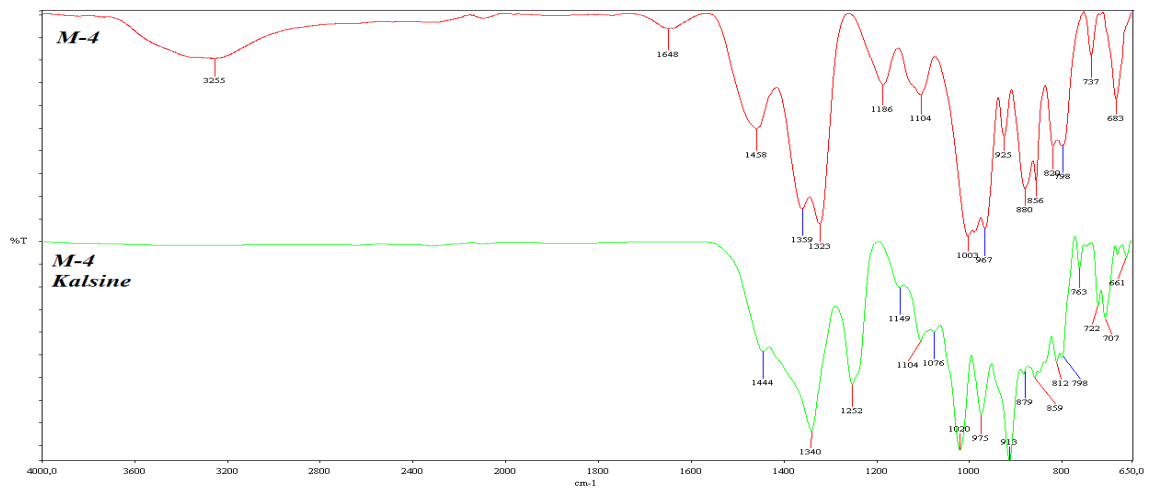
Mineral sol-jel yöntemi ile üretilen Sr-borat numunelerinin kalsinasyonu sonucunda kimyasal bağ yapısındaki değişikliklerin tespit edilmesi amacı ile FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR kızılötesi analiz sonuçları Şekil 5. 20 ve Şekil 5. 21’ de gösterilmektedir. Farklı B/Sr oranları kullanılarak üretilen M-1, M-2, M-4, M-6, M-8 ve M-10 nolu Sr-borat numunelerinin FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde 3360-3250 cm^{-1} band bölgesinde bulunan pikler $\nu(\text{O-H})$ uzama ve serbest su bandını göstermektedir. 1640-1600 cm^{-1} dalga sayısı aralığı $\delta(\text{H-O-H})$ eğilme serbest su bandını, 1500-1320 cm^{-1} dalga sayısı aralığında tanımlanan pikler üç dönümlü bor (asimetrik uzama bandını) 1250-1100 cm^{-1} band bölgesi $\delta(\text{B-O-H})$ eğilme bandını, 1000-856 cm^{-1} dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını ve son olarak 846-703 cm^{-1} dalga sayısı aralığı dört dönümlü (asimetrik uzama) bor bandını temsil etmektedir.



(a)

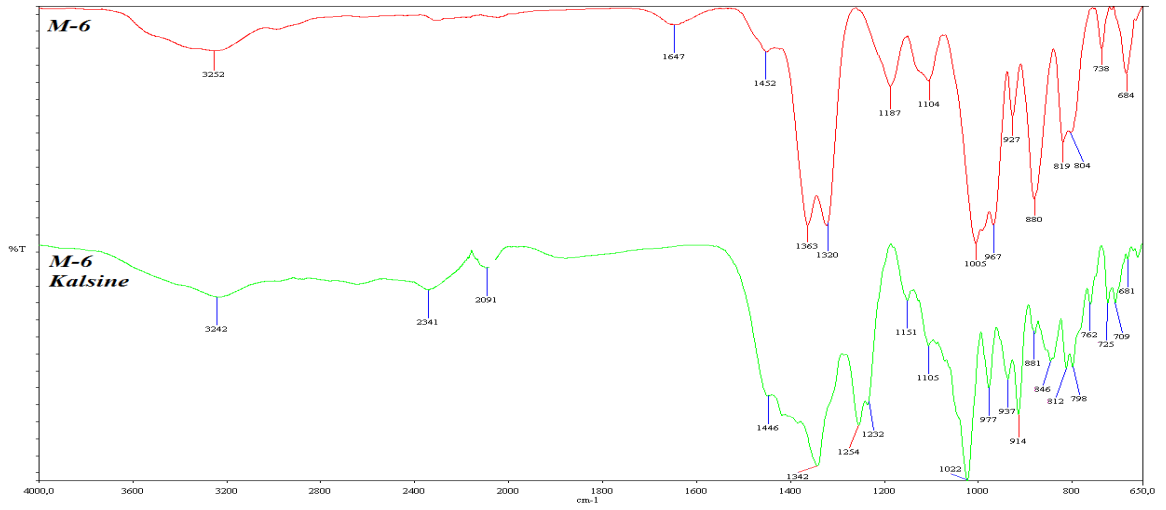


(b)

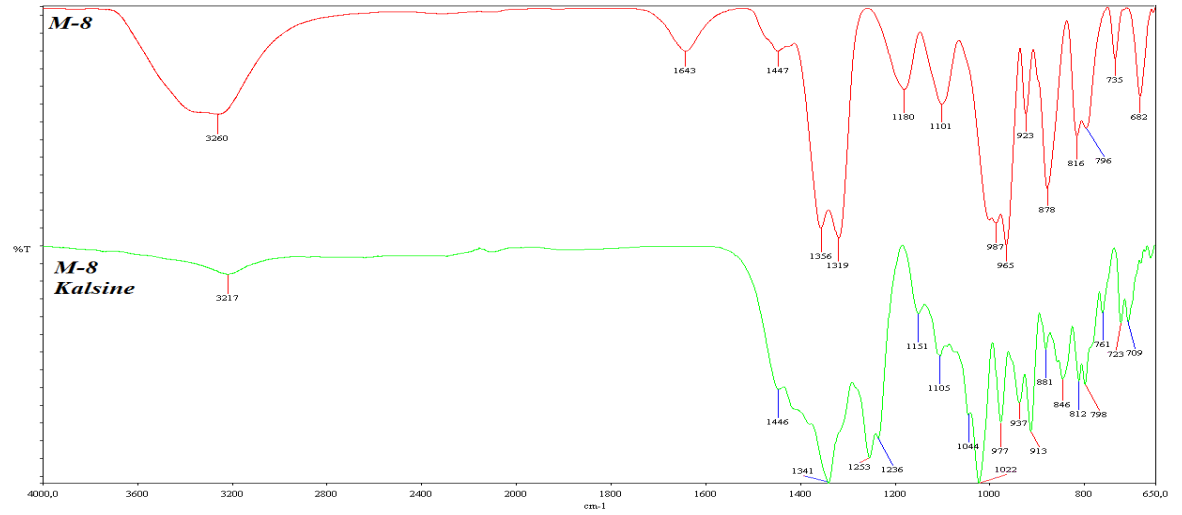


(c)

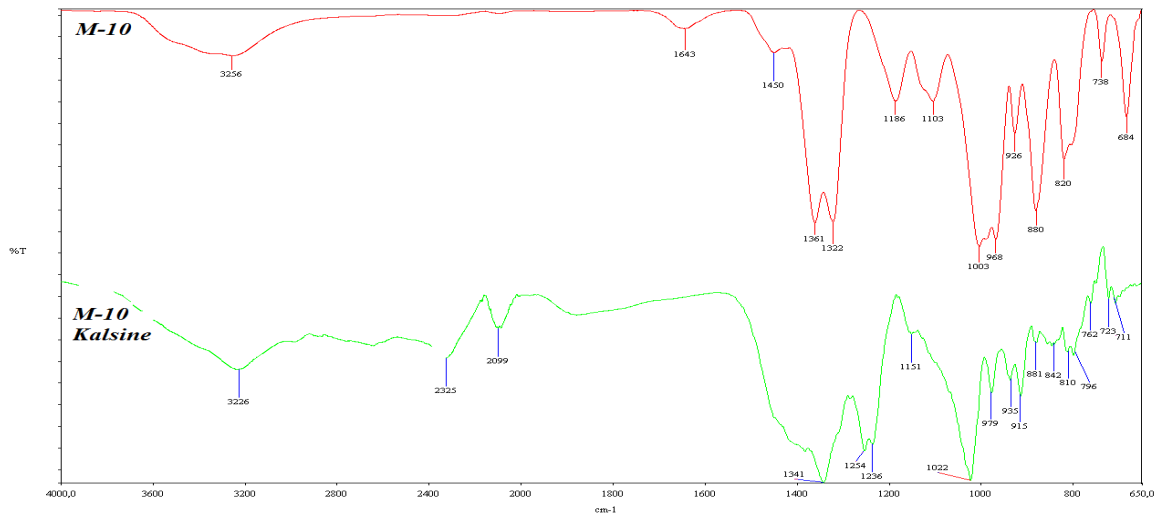
Şekil 5. 20 Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin FT-IR spektrumları (a)M-1, (b)M-2, (c)M-4



(a)



(b)



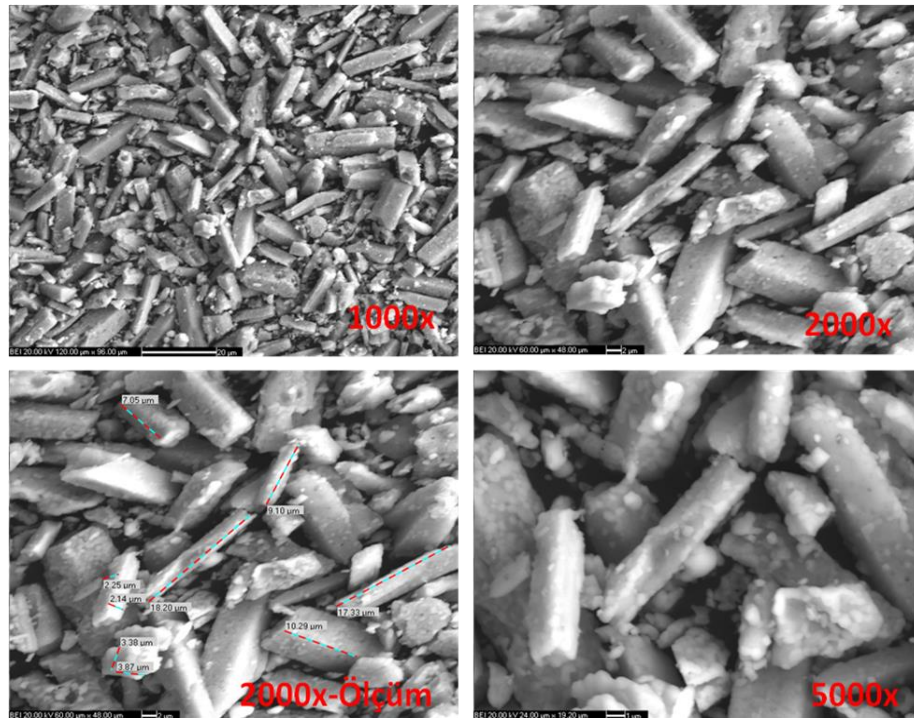
(c)

Şekil 5. 21 Mineral sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin FT-IR spektrumları (a)M-6, (b)M-8, (c)M-10

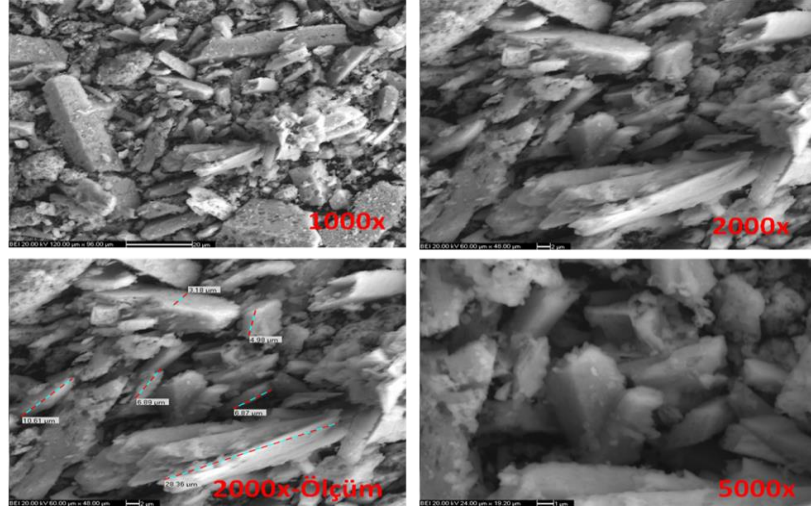
5.2.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Sonuçları

Mineral sol-jel yöntemi ile farklı bor ve stronsiyum oranlarını temel alarak üretilen stronsiyum borat numunelerinin mikro yapı analiz sonuçları Şekil 5. 22, Şekil 5. 23, Şekil 5. 24, Şekil 5. 25, Şekil 5. 26 ve Şekil 5. 27’ de gösterilmiştir. Taramalı elektron mikroskopu ile gerçekleştirilen analizler 1000, 2000 ve 5000 büyütme olarak farklı büyütme oranları ile mikro analiz gerçekleştirilmiştir.

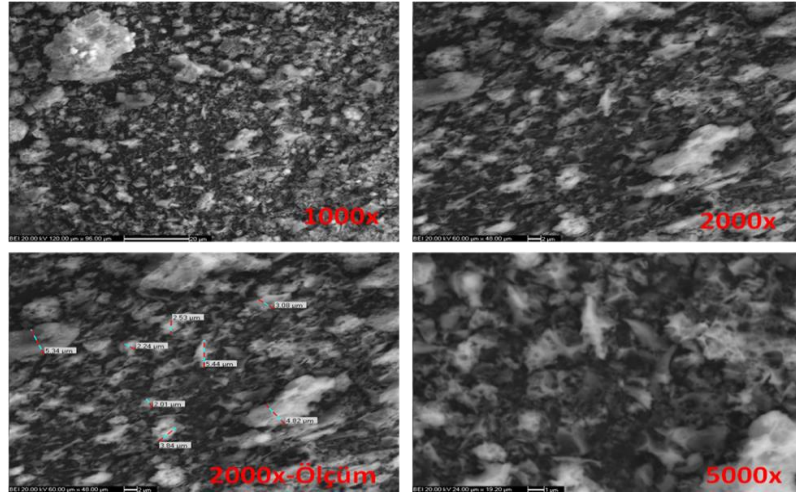
M-1 numunesi için 2000 büyütme mikro yapı analiz sonuçlarına göre parçacık boyutları maksimum 18.20 μm , minimum 2.14 μm ’ dir. B/Sr oranı 2 olan M-2 numunesinin 2000 büyütme parçacık boyutları maksimum 28.36 μm iken minimum 3.18 μm ’ dir. M-4 ve M-6 nolu Sr-borat numuneleri için 2000 büyütmedeki parçacık boyutları ölçülmüştür. Buna göre sırası ile maksimum ve minimum değerleri; 5.44 μm , 2.53 μm ve 7.57 μm , 1.22 μm ’ dir. 8 ve 10 B/Sr oranile üretilen M-8 ve M-10 numunelerinin sırası ile 5000 ve 10000 büyütme olarak parçacık boyutları ölçülmüştür. Bunlarda maksimum değerleri sırası ile 2.14 μm ve 9.41 μm , minimumları ise 750 nm ve 3.48 μm ’ dir.



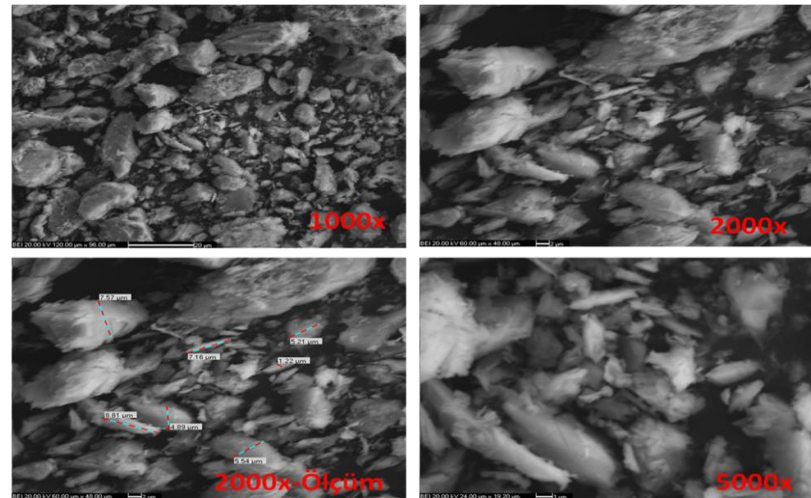
Şekil 5. 22 M-1 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme)



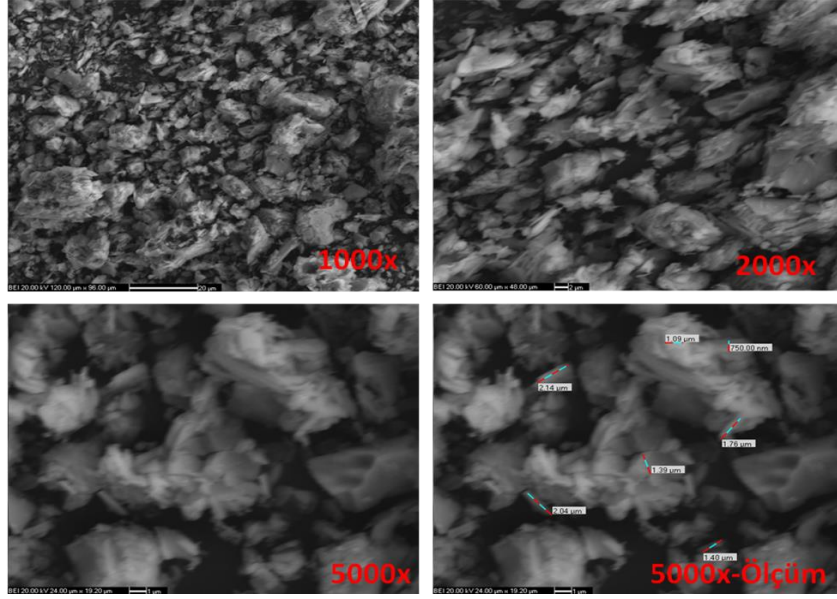
Şekil 5. 23 M-2 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme)



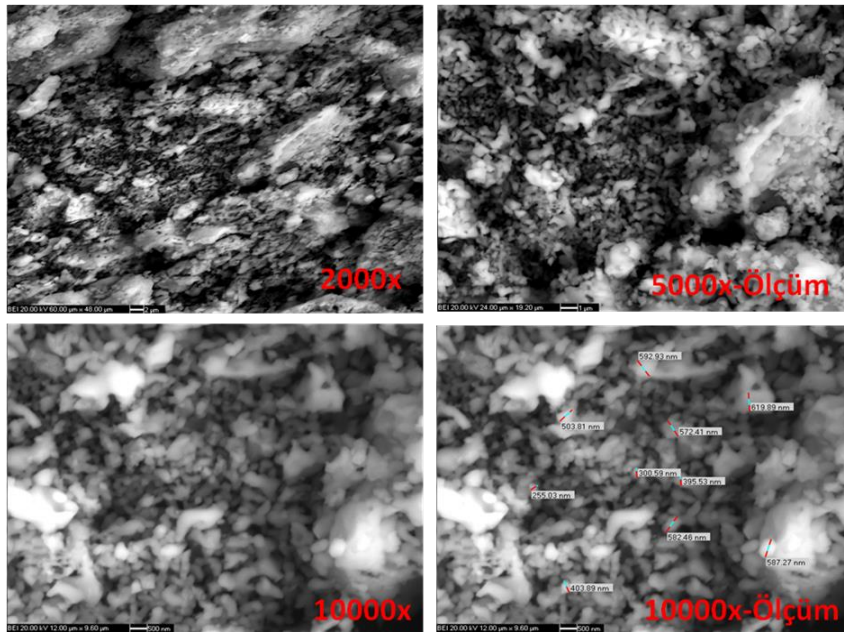
Şekil 5. 24 M-4 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme)



Şekil 5. 25 M-6 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x-ölçüm ve 5000x büyütme)



Şekil 5. 26 M-8 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,2000x ve 5000x-ölçüm büyütmeli)



Şekil 5. 27 M-10 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (2000x,5000x,10000x ve 10000x-ölçüm büyütmeli)

5.3 Pechini Sol-Jel Yöntemi ile Sr-Borat Üretimi

5.3.1 Kristal Faz Karakterizasyonu (XRD)

Pechini sol-jel üretim yöntemi kullanılarak sentezlenen Sr-borat numunelerinin B/Sr oranları Çizelge 5. 7' de gösterilmiştir. Numunelerin kristal faz analizleri XRD cihazı ile belirlenmiştir. Özet çizelgesi, Çizelge 5. 8' da verilmiştir.

Çizelge 5. 7 Pechini sol-jel yöntemi için B/Sr oranı ile numune numaralandırmaları

B/Sr	Numune no
1	M-1
2	M-2
4	M-4
6	M-6
8	M-8
10	M-10

Çizelge 5. 8 Pechini sol-jel yöntemi ile üretilen Sr-Borat XRD analiz sonuçları

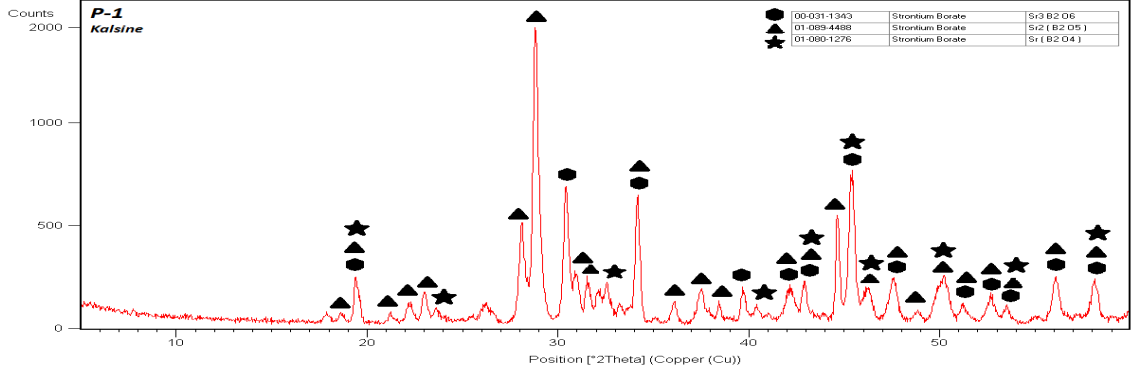
		XRD PDF No	Bileşik Adı	Kimyasal Formül
P-1	Numune	00-031-1343	Stronsiyum Borat	SrB_3O_6
		01-089-4488	Stronsiyum Borat	$Sr_2(B_2O_5)$
		01-080-1276	Stronsiyum Borat	SrB_2O_4
P-2	Numune	01-084-2175	Stronsiyum Borat	$Sr_3B_2O_6$
		00-031-1343	Stronsiyum Borat	$Sr(B(OH)_4)_2$
P-4	Numune	01-084-2175	Stronsiyum Borat	SrB_2O_4
		01-074-1587	Stronsiyum Borat	$SrO(B_2O_3)_2$
P-6	Numune	01-074-1587	Stronsiyum Borat	$SrO(B_2O_3)_2$
P-8	Numune	01-074-1587	Stronsiyum Borat	$SrO(B_2O_3)_2$
P-10	Numune	00-020-1190	Stronsiyum Borat	SrB_6O_{10}

Tüm B/Sr oranları için numunelerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde, numunelerin amorf olduğuna karar verilmiştir. Bu nedenle tüm numuneler termal analizler sonucunda belirlenen kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edildikten sonra XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Sr-borat üretildiği XRD paternleri ile belirlenmiştir.

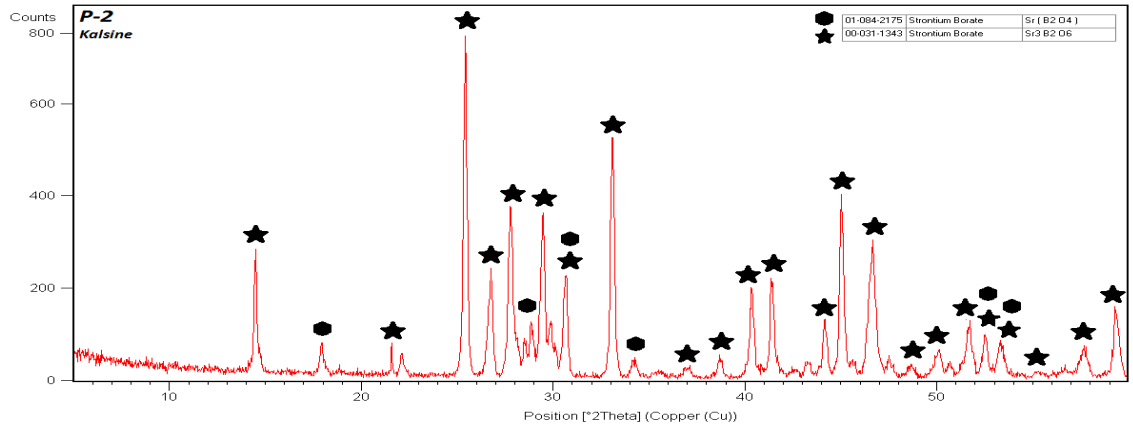
B/Sr oranı 1 olan Sr-borat numunesinin XRD sonucunda ana faz $Sr_3B_2O_6$ (PDF:00-031-1343) olarak belirlenmiştir. Yan faz olarak ise $Sr_2(B_2O_5)$ (PDF:01-089-4488) ve SrB_2O_4 (PDF:01-080-1276) olduğu tespit edilmiştir.

B/Sr oranları 2 ve 4 olduğu durumlarda, ana faz olarak aynı PDF numaralarına sahip SrB_2O_4 (PDF:01-084-2175) belirlenmiştir. Bunların yanında oluşan yan fazlar birbirinden farklı olmak üzere sırası ile $Sr(B(OH)_4)_2$ (PDF:00-031-1343), $SrO(B_2O_3)_2$ (PDF: 01-074-1587) bulunduğu tespit edilmiştir.

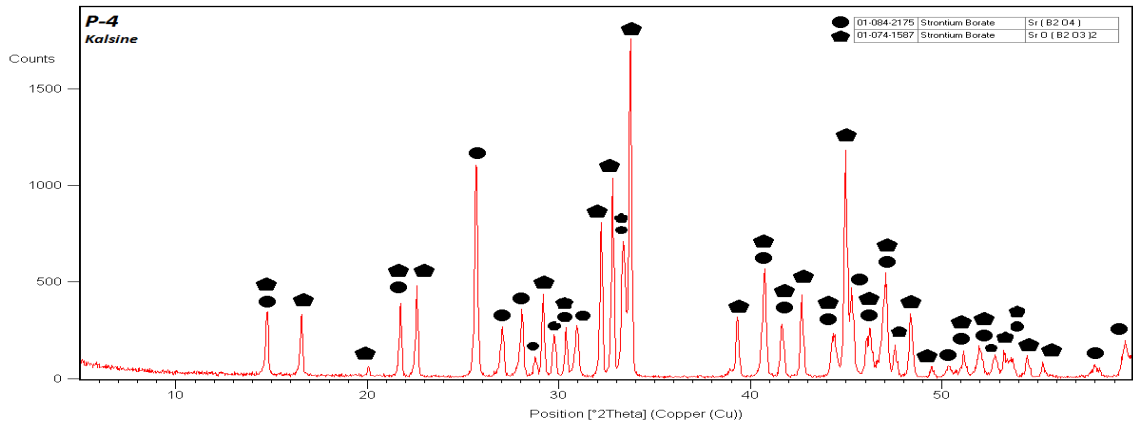
PDF numarası 01-074-1587 olan $\text{SrO}(\text{B}_2\text{O}_3)_2$, B/Sr=6 ve 8 için ana faz olarak bulunmuştur. Bunların yanında herhangi bir yan faz ise görülmemiştir. B/Sr=10 olan Sr-borat numunesinde ise tek faz olarak bir susuz numunesi olan $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ (PDF:00-020-1190) ana faz şekliyle belirlenmiştir. Pechini sol-jel methodu ile sentezlene Sr-borat numunelerinin XRD paternleri Şekil 5. 28 ve Şekil 5. 29’ de gösterilmiştir.



(a)

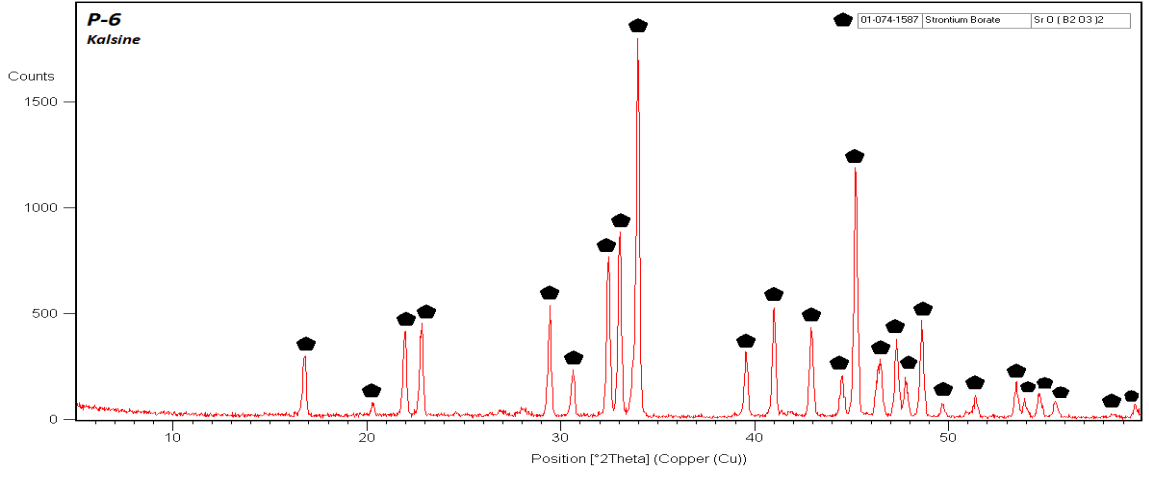


(b)

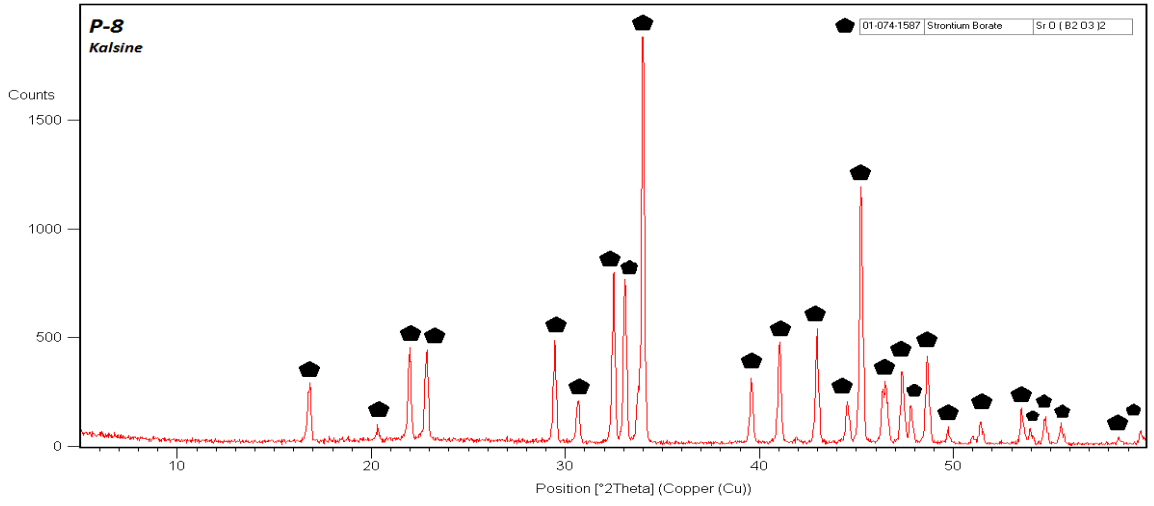


(c)

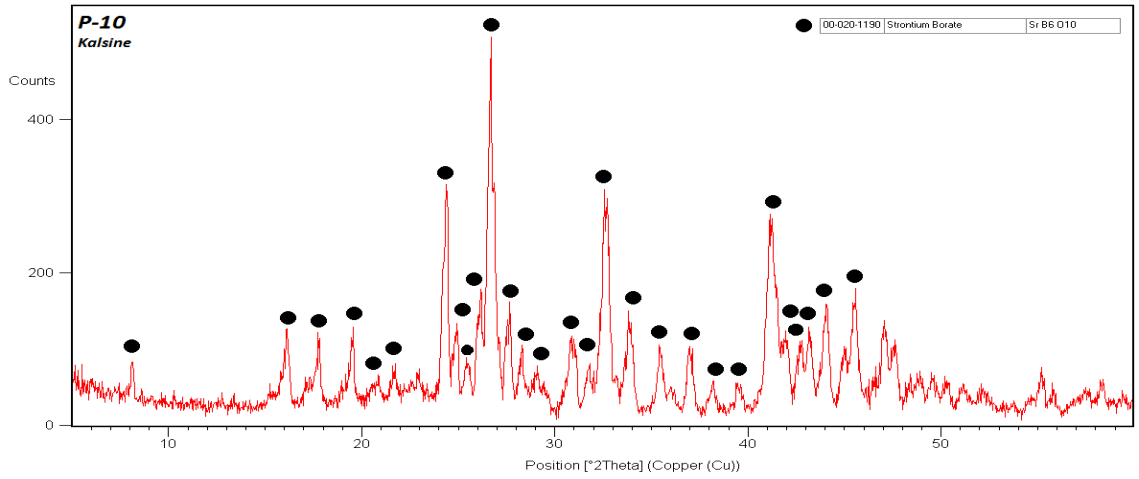
Şekil 5. 28 Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)P-1, (b)P-2, (c)P-4



(a)



(b)



(c)

Şekil 5. 29 Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin XRD paternleri (a)P-6, (b)P-8, (c)P-8

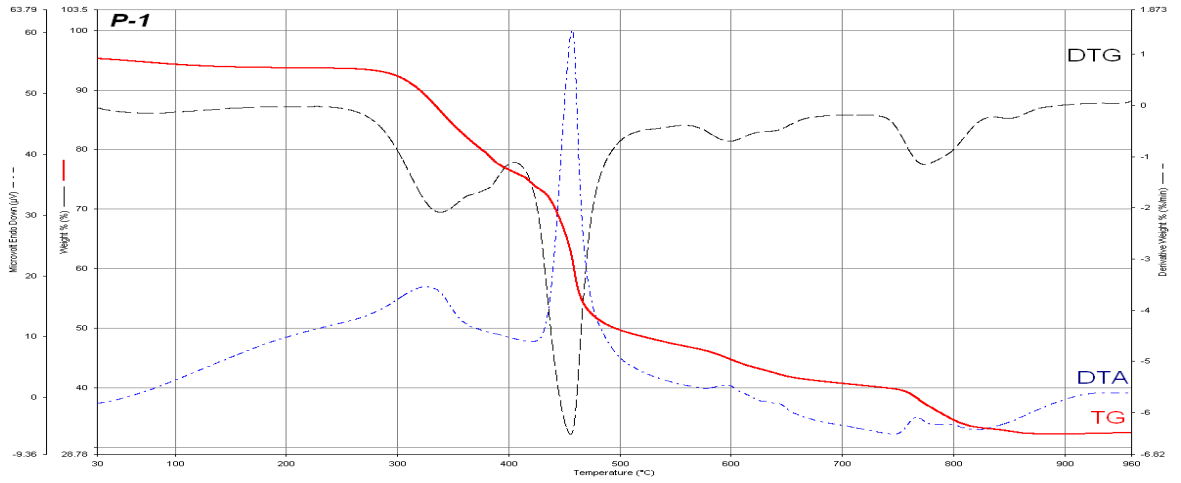
5.3.2 Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları (DTA/TG)

Çizelge 5. 9 Pechini sol-jel yöntemi ile üretilen Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları

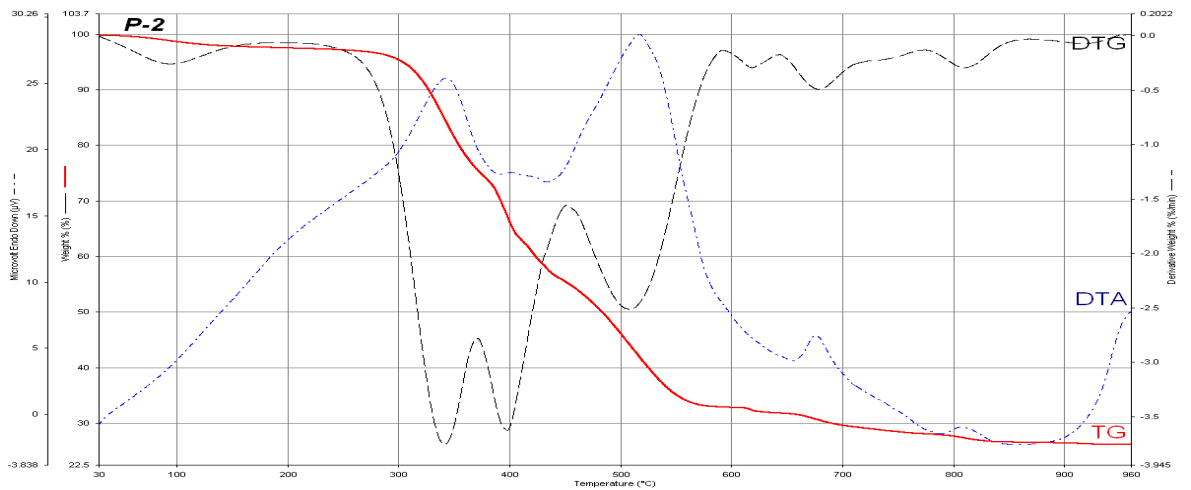
Numune No	Reaksiyon no	T _i	T _m	T _f	%M	DTA-T _m
P-1	1	30.00	78.51	208.16	1.58	-
	2	208.16	338.70	406.61	17.66	326.47
	3	406.61	455.12	559.20	29.12	457.06
	4	559.20	598.00	699.43	6.22	644.12
	5	699.43	774.40	946.39	8.34	765.88
P-2	1	30.00	95.12	201.18	2.27	-
	2	201.18	342.64	450.88	42.06	342.35
	3	450.88	507.65	645.46	23.61	517.06
	4	645.46	679.00	785.08	3.83	677.65
	5	785.08	810.47	960.07	1.77	809.12
P-4	1	30.00	53.96	37.10	0.76	-
	2	53.96	246.53	95.67	3.70	-
	3	246.53	696.44	420.46	24.62	340.59
	4	696.44	832.21	954.68	12.08	833.10
P-6	1	31.22	88.95	225.62	2.31	-
	2	225.62	354.66	434.28	20.88	357.30
	3	434.28	467.28	723.20	8.95	-
	4	723.20	833.42	860.53	10.75	833.42
	5	860.53	946.80	965.75	10.28	946.80
P-8	1	30.00	94.41	184.41	3.17	-
	2	184.41	224.12	262.06	2.37	-
	3	262.06	360.08	523.24	26.37	360.88
	4	523.24	581.47	703.24	3.06	-
	5	703.24	821.47	899.12	10.36	826.76
P-10	1	31.87	100.72	194.85	2.00	-
	2	194.85	369.47	699.84	24.31	371.24
	3	699.84	827.40	931.40	3.58	831.82

P-1 nolu numunenin DTA eğrisi incelendiğinde 4 adet ekzotermik reaksiyon gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu reaksiyonların sıcaklıkları sırası ile 326.47, 457.06, 644.12 ve 765.88 °C' dir. Fakat DTG eğrisi incelendiğinde ise en başta 78.51 °C' de bir reaksiyon olduğu görülmektedir. B/Sr oranı 2 olan P-2 nolu numunenin termal analizi sonucunda DTG eğrisinden 95.12 °C' de bir reaksiyon oluştuğu ve DTA eğrisinden 342.35, 517.06, 677.65 ve 809.12 °C sıcaklıklarında 4 adet ekzotermik reaksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.

P-4 numunesinin DTG eğrisinden 53.96 ve 246.53 °C’ de 2 ayrı reaksiyon gerçekleştiği bunun yanında DTA 340.59 °C’de 1 adet ekzotermik ve 833.10 °C’ de 1 adet ekzotermik reaksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir. DTG eğrisinden 88.95 °C ve 467.28°C’ de iki ayrı reaksiyon olduğu, DTA eğrisi analiz edildiğinde ise bunların yanında P-6 numunesinin 357.30 ve 833.42 °C’ de 2 adet ekzotermik, 946.80 °C’ de 1 adet endotermik reaksiyon oluştuğu tespit edilmiştir. P-8 numunesinin termal analiz sonuçları incelendiğinde 5 adet reaksiyon tespit edilmiş ve bunlarda 360.88 °C’ de gerçekleşenin ekzotermik, 826.16 °C’de gerçekleşenin ise endotermik olduğu tespit edilmiştir. Son olarak B/Sr oranı 10 olan P-10 numunesinin termal analizinde elde edilen grafiklerden 3 adet reaksiyon olduğu tespit edilmiş ve 371.24 °C’ deki reaksiyon ekzotermik gerçekleşirken 831.82 °C’ de reaksiyon endotermiktir.

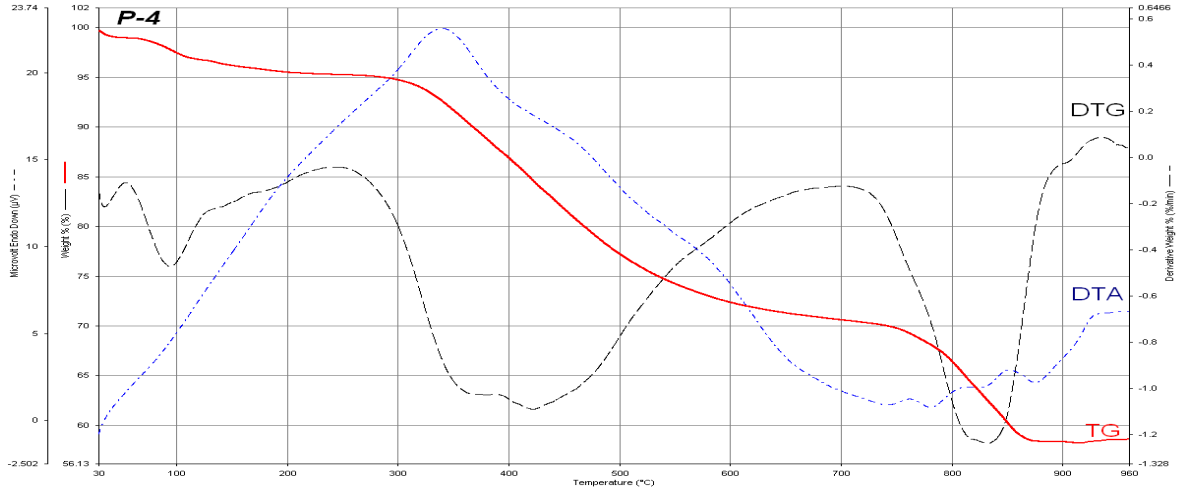


(a)

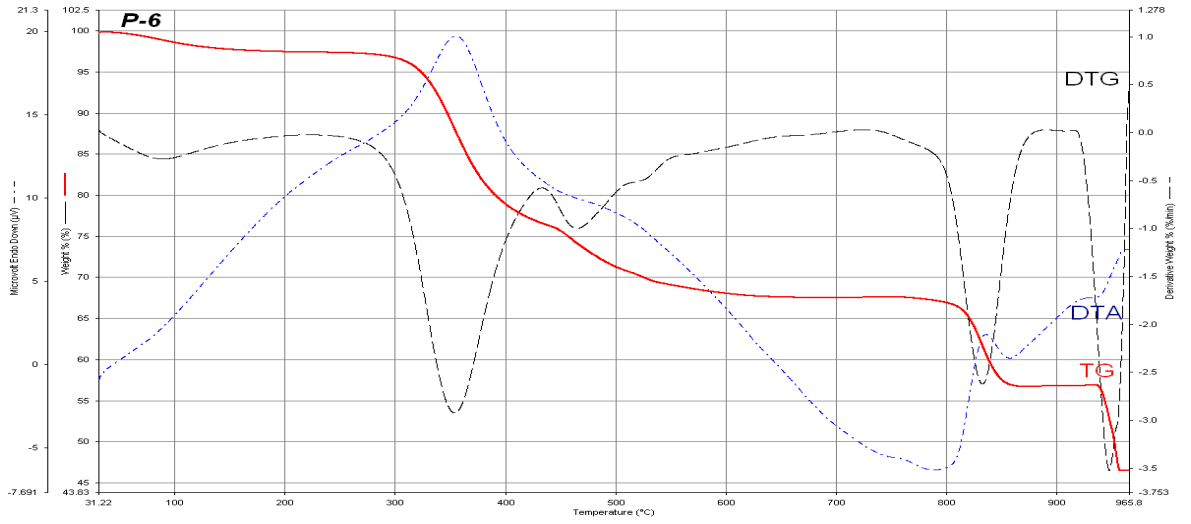


(b)

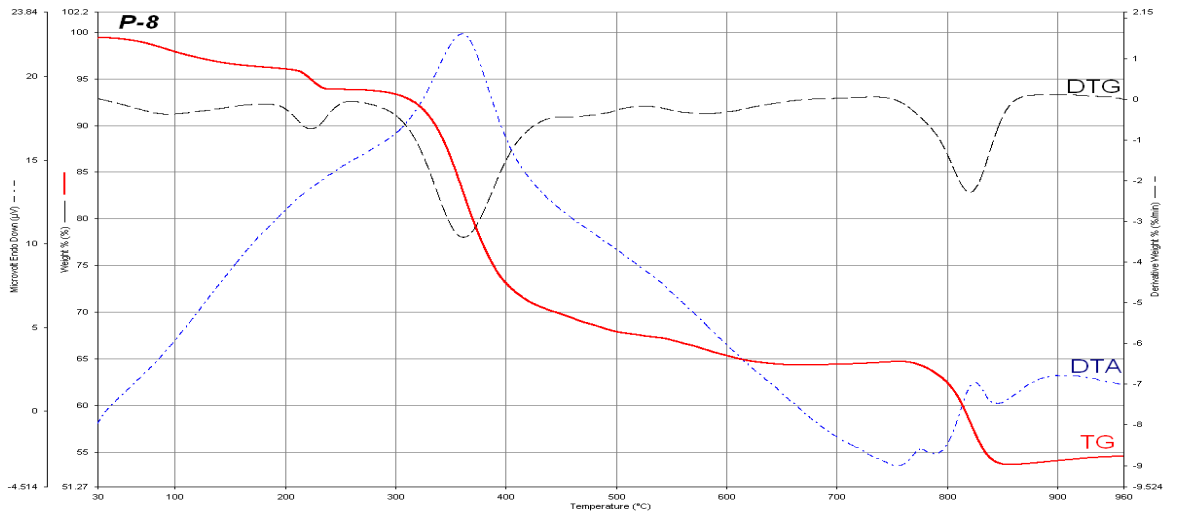
Şekil 5. 30 Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)P-1, (b)P-2



(a)

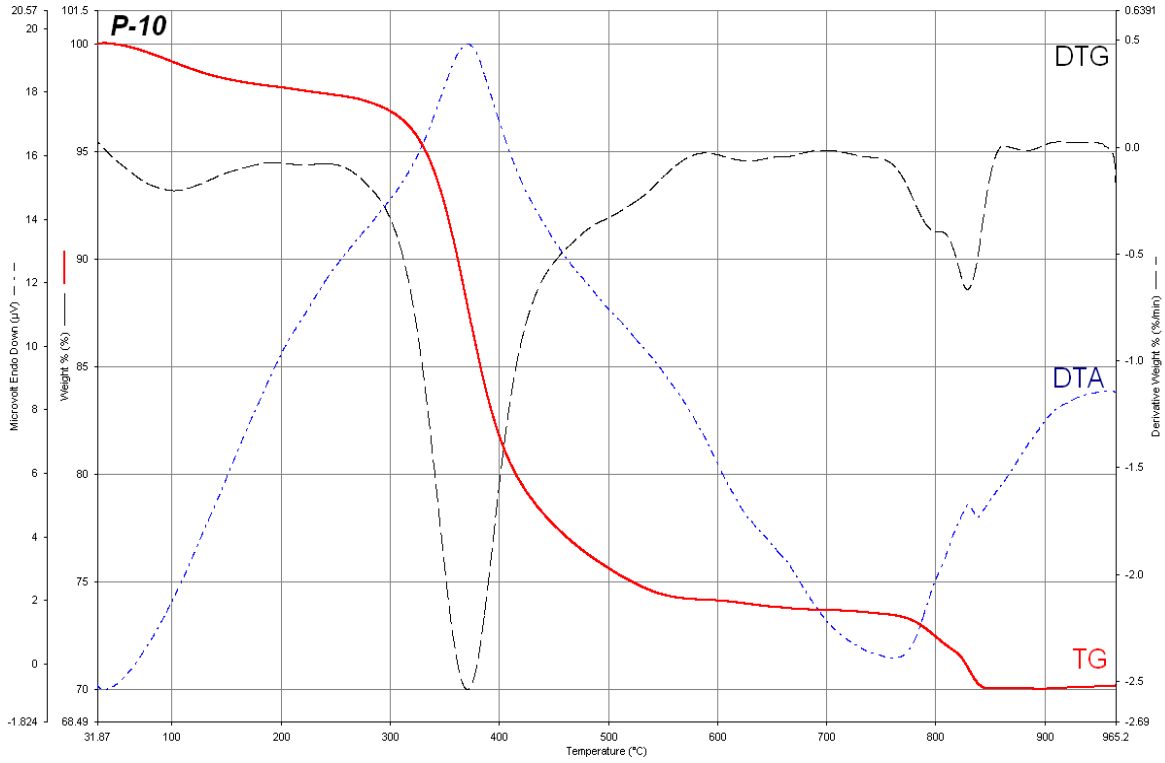


(b)



(c)

Şekil 5. 31 Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (a)P-4, (b)P-6,(c)P-8

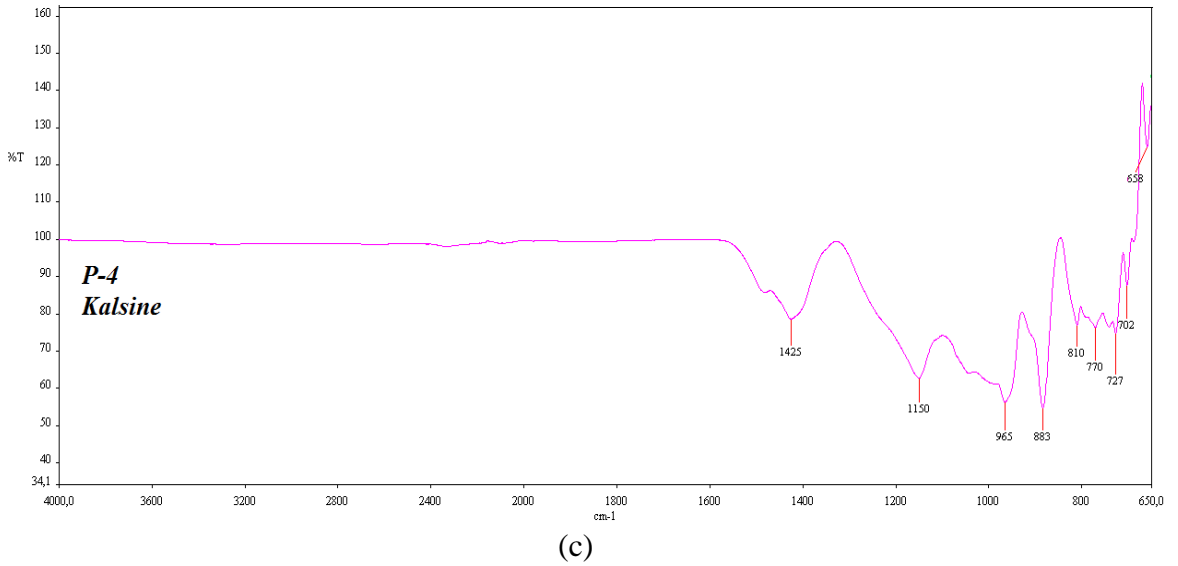
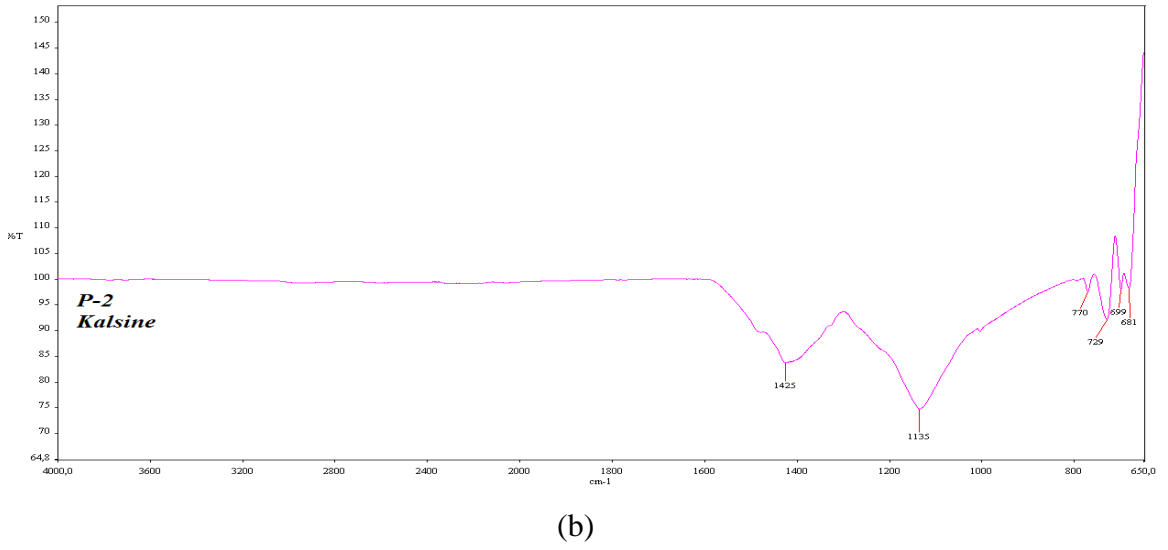
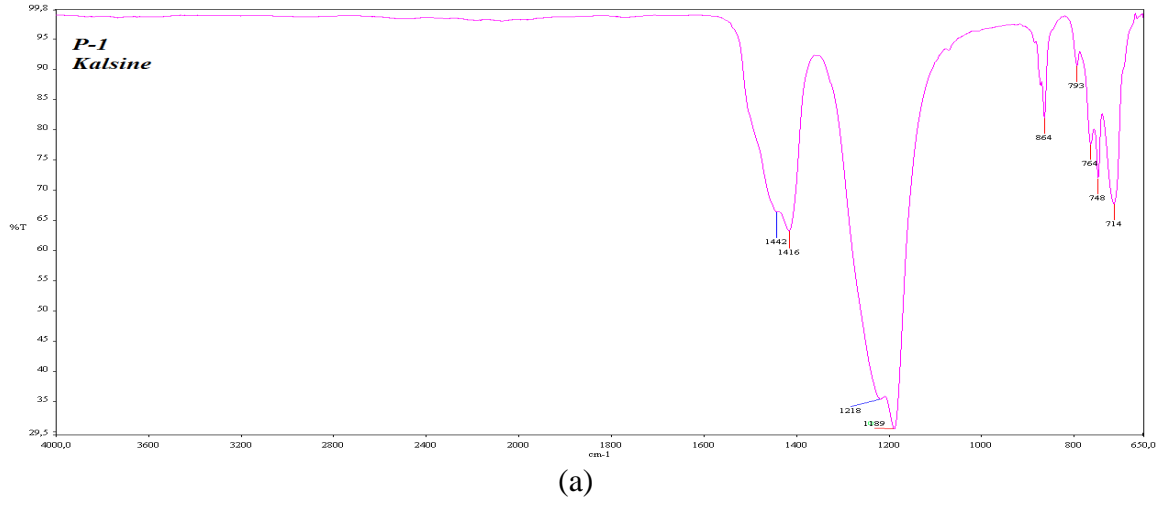


Şekil 5. 32 Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin DTA/TG sonuçları (P-10)

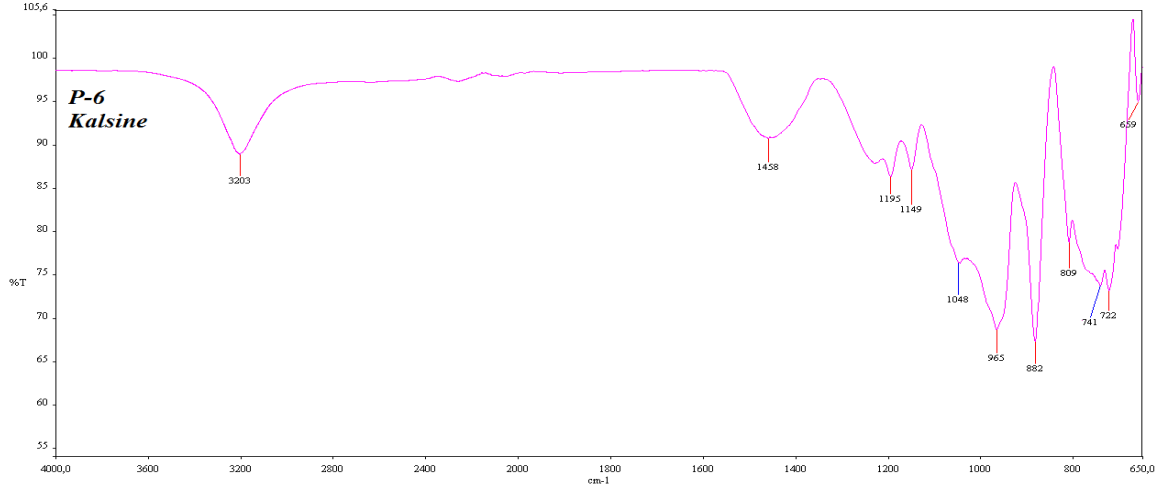
5.3.3 Kimyasal Bağ Yapısı Karakterizasyonu (FT-IR)

Pechini sol-jel yöntemi ile 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 B/Sr oranına göre üretilen stronsiyum borat bileşiklerinin kimyasal bağ yapısındaki değişikliklerin karakterize edilmesi amacı ile FT-IR kızılötesi analizleri gerçekleştirilmiştir. Yalnızca kalsine numunelerin FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Şekil 5. 33 ve Şekil 5.34' de gösterilmiştir.

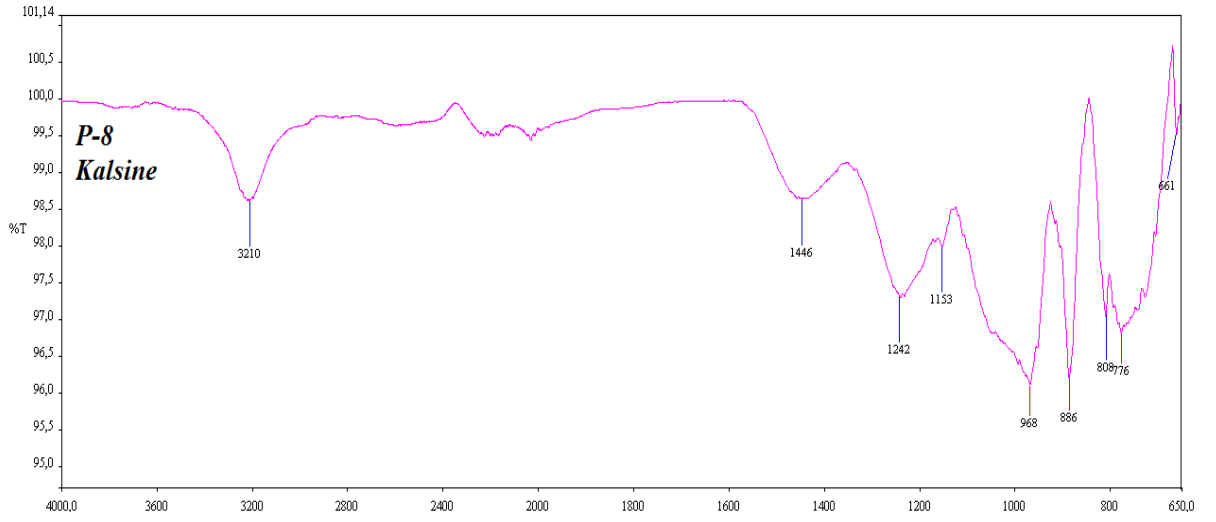
P-6, P-8 ve P-10 kalsine numuneleri için $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ band bölgesinde bulunan pikler $\nu(\text{O-H})$ uzama ve serbest su bandını göstermektedir. Tüm kalsine numuneler için $1450-1410\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında bulunan tanımlanan pikler üç dönümlü bor (asimetrik uzama bandını), $1250-1130\text{ cm}^{-1}$ band bölgesi $\delta(\text{B-O-H})$ eğilme bandını temsil etmektedir. P-4, P-6, P-8 ve P-10 kalsine numuneleri için $1050-850\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandını ve $820-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı dört dönümlü (asimetrik uzama) bor bandını temsil etmektedir.



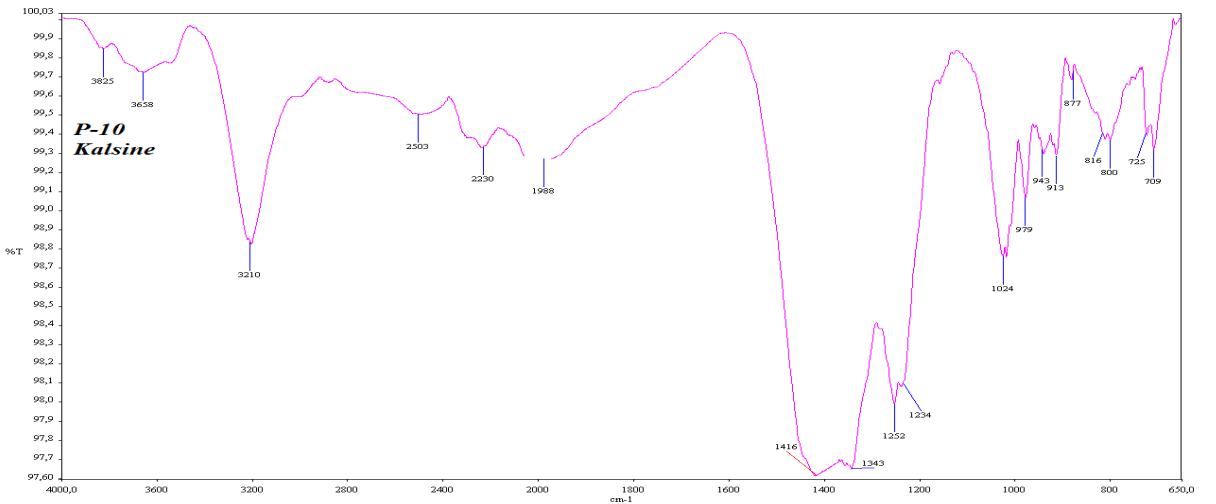
Şekil 5. 33 Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunelerinin FT-IR spektrumları (a)P-1, (b)P-2, (c)P-4



(a)



(b)



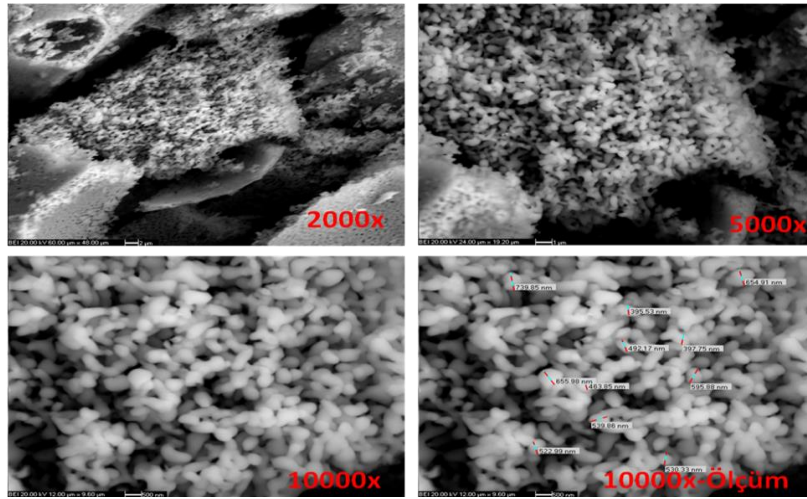
(c)

Şekil 5. 34 Pechini sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Sr-Borat numunesinin FT-IR spektrumu (a)P-6, (b)P-8, (c)P-10

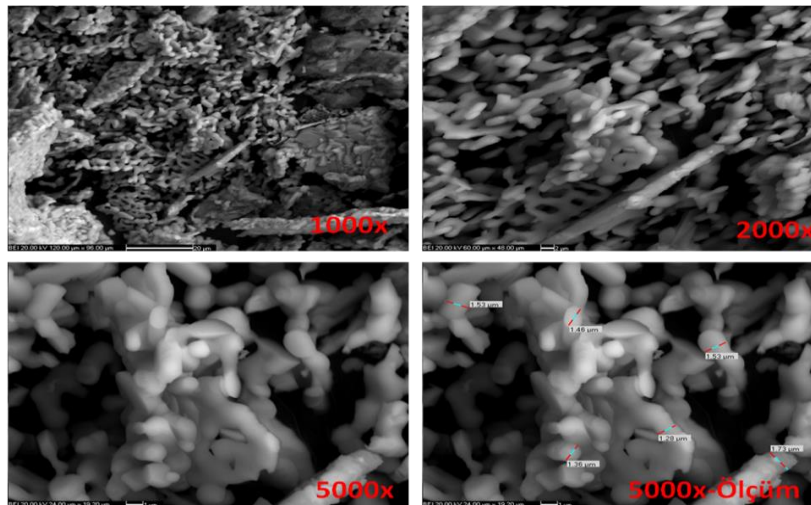
5.3.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Sonuçları

Pechini sol-jel yöntemi ile farklı bor oranlarında sentezlenen stronsiyum borat numunelerinin mikro yapıları farklı büyütme oranları ile analiz edilmiştir.

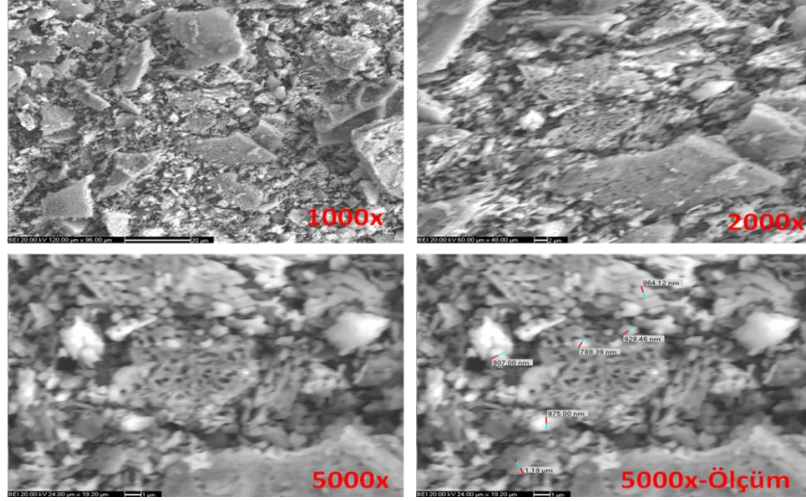
P-1 numuesi için 10000 büyütmeli ölçüm soucunda parçacık boyutu maksimum 739.85nm ve minimum 395.53 nm' dir. 5000 büyütmeli P-2 numunesinin parçacık boyutları maksimum ve minimum olarak sırası ile 1.73 μm , 1.28 μm ' dir. B/Sr oranı 4, 6, 8 ve 10 olan (P-4, P-6, P-8 ve P-10) stronsiyum borat numunelerinin parçacık boyutları 5000 büyütme ile ölçülmüştür. Maksimum parçacık boyutu sırası ile 1.19 μm , 5.92 μm , 3.49 μm ve 3.36 μm , minimum parçacık boyutları ise; 964.12 nm, 877.85 nm, 1.04 μm ve 707.55 nm'dir.



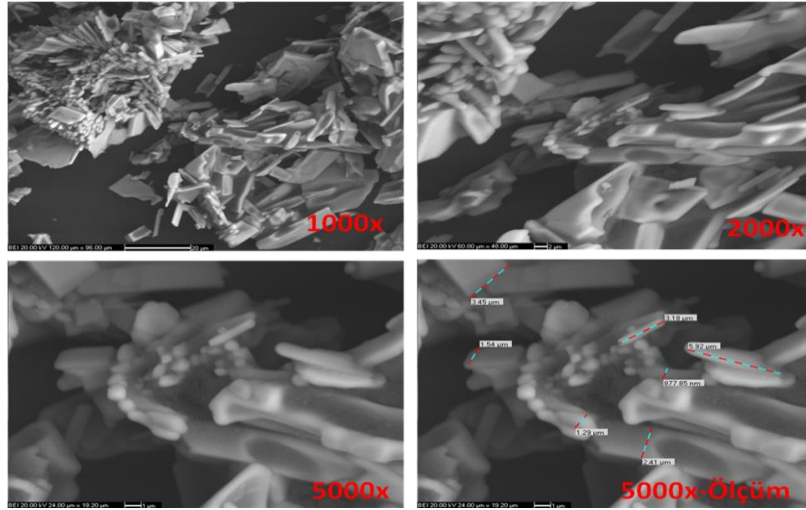
Şekil 5. 35 P-1 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (2000x,5000x,10000x ve 10000x-ölçüm büyütmeli)



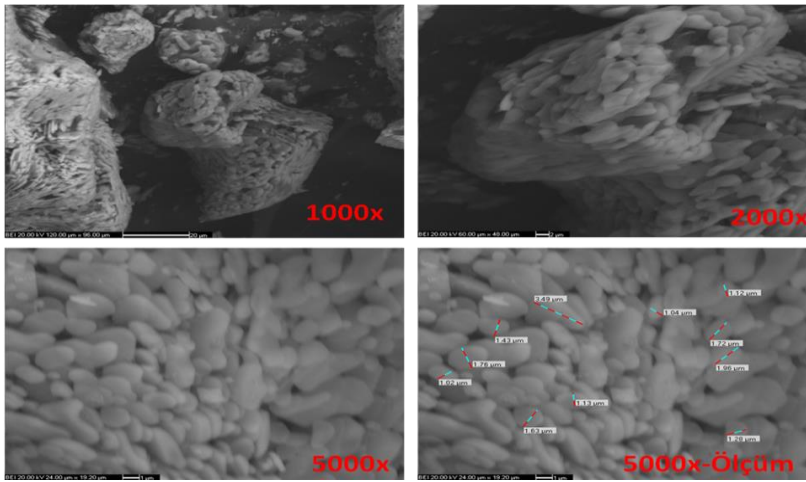
Şekil 5. 36 P-2 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütmeli)



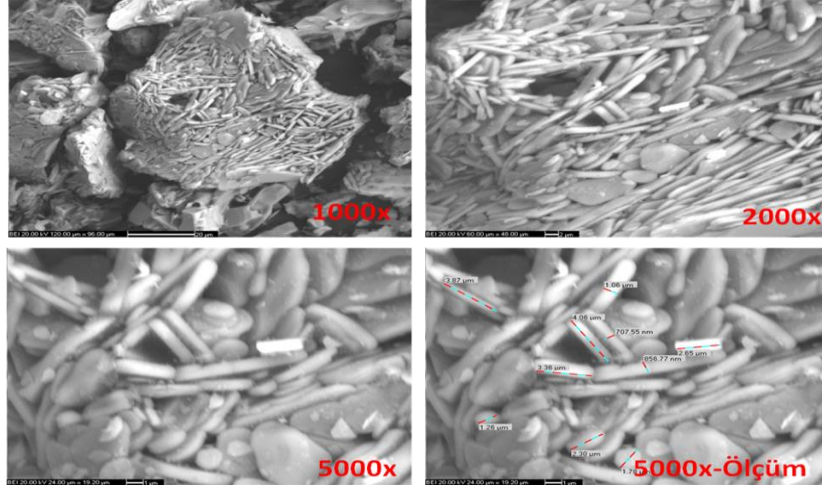
Şekil 5. 37 P-4 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (2000x,5000x,10000x ve 10000x-ölçüm büyütmeli)



Şekil 5. 38 P-6 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütmeli)



Şekil 5. 39 P-8 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütmeli)



Şekil 5. 40 P-10 numunesinin mikro yapı karakterizasyonu (SEM) (1000x,2000x,5000x ve 5000x-ölçüm büyütme)

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Türkiye bor rezervleri açısından bakıldığında dünyada lider konumdadır. Son yıllarda gelişen teknolojiler ile birlikte bor ürünleri uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeleri nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi 500' e yakın alanda kullanılmaktadır. Fakat bunların büyük çoğunluğu cam, seramik, tarım ve deterjan sektörlerinde kullanılmaktadır. Pek çok teknolojik proseste kullanılabilen, ticari açıdan önemli metal boratların üretiminin ülkemizde artırılması gerekmektedir. Ülkemizde 2014 yılı itibari ile halen herhangi bir stronsiyum borat dahil olmak üzere herhangi bir metal boratın üretimi gerçekleştirilmemektedir.

Bu tez çalışmasında, Mineral ve Pechini sol-jel yöntemleri ve geleneksel hidrotermal yöntem kullanılarak potansiyel bir doğrusal olmayan optik malzeme olan SrB_xO_y bileşiklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı B/Sr, sıcaklık ve üretim yöntemleri ile üretilen SrB_xO_y bileşiklerinin yapısal karakterizasyonu XRD, DTA/TG, FT-IR ve SEM analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SrB_xO_y bileşiklerinin tek fazlı ve yüksek saflıkta üretim mekanizması incelenmiştir. Bu çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Geleneksel hidrotermal yöntemde B/Sr oranlarının 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 olduğu farklı üretim denemeleri gerçekleştirilmiş ve yapısal karakterizasyon sonucunda tek fazlı ve saf SrB_xO_y bileşiklerinin üretiminin gerçekleştirilemediği belirlenmiştir. Bu sebepten dolayı doğrusal olmayan optik uygulamalarda kullanılması önerilmemiştir.

2. Mineral sol-jel üretim yöntemi ile sentezlenen SrB_xO_y bileşiklerinin yapısal karakterizasyonları sonucunda tek fazlı ve yüksek saflıkta SrB_6O_{10} bileşiği elde etmek için en uygun B/Sr oranının 6 olduğu tespit edilmiştir. B/Sr oranındaki değişikliklerin son ürün bileşimini, termal özelliklerini, yüzey morfolojisini etkilediği belirlenmiştir. B/Sr oranlarının 1, 2, 4, 8 ve 10 olduğu durumlarda elde edilen üründe ana fazların yanında ikincil ve yan fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir.

3. Pechini sol-jel yöntemi ile B/Sr:4 ve 6 oranlarında gerçekleştirilen üretimlerde SrB_4O_7 ve B/Sr:10 olduğu durumda ise SrB_6O_{10} olmak üzere iki farklı saf ve tek fazlı SrB_xO_y bileşikleri sentezlenmiştir. Diğer B/Sr oranlarında farklı kristal sistemlerde oluşan birden fazla SrB_xO_y bileşikleri oluşmuştur.

4. Hidrotermal yöntemi ile üretilen SrB_xO_y bileşiklerinin termal analiz sonuçları incelendiğinde B/Sr oranının değişiminin elde edilen bileşiklerin termal davranışlarını etkilediği belirlenmiştir. Bununla beraber $950^{\circ}C$ sonrası kütle azalışına neden olan bir termal değişim tespit edilmemiştir.

5. Hidrotermal yöntem ile üretilen bileşiklerin yüzey morfolojisi incelendiğinde ortalama $3.25 \mu m$ ' dir.

6. Mineral sol-jel yöntemi ile üretilen SrB_xO_y bileşiklerinin termal analizi sonuçları değerlendirildiğinde B/Sr oranı değişimi sonuç ürünün termal davranışlarını etkilediği ve son kütle azalışına karşılık gelen reaksiyon sıcaklığının $963^{\circ}C$ olduğu tespit edilmiştir.

7. Mineral sol-jel yöntemi ile üretilen SrB_xO_y bileşiklerinin yüzey morfolojisi incelendiğinde ortalama $4.96 \mu m$ olduğu belirlenmiştir.

8. Pechini sol-jel yöntemi ile üretilen SrB_xO_y bileşiklerinin termal analiz sonuçlarından B/Sr oranı değişiminin elde edilen bileşiklerin termal davranışlarını etkilediği tespit edilmiştir. Bununla beraber $965^{\circ}C$ sonrasında kütle değişimi gerçekleşen bir reaksiyon tespit edilmemiştir.

9. Pechini sol-jel yöntemi ile üretilen SrB_xO_y bileşiklerinin yüzey morfolojisi incelendiğinde ortalama $1.57 \mu m$ ' dir.

Bu tez çalışmasında, doğrusal olmayan optik malzeme özelliği taşıyan stronsiyum boratın(SrB_xO_y) Mineral ve Pechini olmak üzere iki farklı sol-jel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yapısal karakterizasyon sonuçları neticesinde tek fazlı Sr-B-O yapısının Mineral sol-jel yöntemi ile $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$, Pechini sol-jel yöntemi ile SrB_4O_7 ve $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ kimyasal yapıları bileşikleri üretilmiştir. Yüksek verimli ve tek fazlı SrB_xO_y bileşiklerinin geleneksel hidrotermal üretim yöntemi ile üretilmediği tespit edilmiş olup, doğrusal olmayan optik malzeme olarak kullanılması hedeflenen SrB_xO_y bileşiklerinin uygulama kolaylığı, çevreye duyarlılığı ve düşük maliyet avantajlarından dolayı Mineral sol-jel yöntemi ile üretimi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Tang, Z., Chen, X. ve Li, M., “Synthesis and crystal structure of a new strontium borate, $\text{Sr}_2\text{B}_{16}\text{O}_{26}$ ”, (2008), Solid State Science, 10:894-900.
- [2] Optik Malzemeler Araştırma Grubu, <http://omag.ankara.edu.tr/>, 10 Nisan 2014.
- [3] Ulusal bor araştırma enstitüsü www.boren.gov.tr, 26 Kasım, 2013.
- [4] Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi, bor.balikesir.edu.tr/, 20 Şubat 2013.
- [5] Kantürk, A., (2006), “Borakstan sodyum borhidrür üretimi ve üretimi etkileyen parametrelerin incelenmesi”, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] Durak, D., (2007), “Bazı metal boratların sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- [7] Pişkin, S., (1983), “Hidrat bor minerallerinin termik özellikleri”, Doktora Tezi, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.
- [8] ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor Rezervleri, <http://www.etimaden.gov.tr/bor-rezervleri-72s.htm>, 2 Nisan 2014.
- [9] Akman, M., (2005), “Baryum borat bileşiklerinin sentezi ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, <http://www.mta.gov.tr/v2.0/madenler/mineraller/index.php?id=pandermit>, 10 Nisan 2014.
- [11] Ergüven, H., (2011), “Sodyum metaborat (NaBO_2)’ in katı hal yöntemi ile sentezi ve reaksiyon mekanizmasının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] Kimya Mühendisi, www.kimyamuhendisi.com, 18 Ekim, 2013.
- [13] Borik Asit http://tr.wikipedia.org/wiki/Borik_asit, 16 Aralık 2013.

- [14] Farmer, J.B., (1982), Metal Borates, Academic Press, England.
- [15] Tekin, B., (2007), “Bazı metal içeren boratlı, fosfatlı ve borfosfatlı bileşiklerin sentezi ve yapısal karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [16] Nanoteknoloji A.Ş., <http://www.nnt.com.tr/>, 15 Mart 2014.
- [17] Barium Borate http://en.wikipedia.org/wiki/Barium_borate, 16 Aralık 2013.
- [18] Taştëmür, K., (2009), “Lityum ve bazı geçiş metal atomları içeren çift metal oksitlerin sentezi ve X-ışınlarıyla yapısal karakterizasyon çalışmaları”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [19] Murchison, R., (1989), “Hydrothermal Reactions for Material Science and Engineering: An Overview of Research in Japan”, Elsevier Applied Science, UK.
- [20] Brinker, C.J. ve Scherer, W.G., (1990), Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, United States of America.
- [21] Liyuan, X., Quin, X. ve Yingliang, L., “Preparation and characterization of flower-like SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors by sol-gel process”, (2011), Journal of Rare Earths, 29(1):39.
- [22] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y., “General principles of sol-gel”, (2013), Sigma Journal of Engineering and Natural Science, 31:456-476.
- [23] Santiago, M., Lavat, A., Caselli, E., Lester, M., Perisinotti, L.J., Figuerid, A.K.D., Spano, F. ve Ortega, F., “Thermoluminescence of strontium tetraborate”, (1998), Physica Status Solidi, 167:233.
- [24] Korshikova, T.I., Parkhomenko, S.V., Tolmachev, A.V., Tusurikov, V.A. ve Yavetskiy, R.P., (2008), “Features of strontium tetraborate synthesis by means of borate rearrangement”, Inorganic Materials, 44(12):1345-1348.
- [25] Zaitsev, A.I., Aleksandrovskii, A.S., Zamkov, A.V. ve Sysoev, A.M., “Nonlinear optical, piezoelectric, and acoustic properties of SrB₄O₇”, (2006), Inorganic Materials, 42(12):1360-1362.
- [26] Huang, H. ve Liu, Z., (2007), “Synthesis and thermochemistry of SrB₂O₄.2.5H₂O and SrB₆O₁₀.5H₂O”, Thermochimica Acta, 463:87-89.
- [27] Chen, X.Y, Li, Z., Bao, S.P. ve Ji, P.T., “Porous MAI₂O₄:Eu²⁺ (Eu³⁺), Dy³⁺ (M=Sr, Ca, Ba) phosphors prepared by pechini-type sol-gel method: the effect of solvnet”, (2011), Opticl Materials, 34(1):48-55.
- [28] Santiago, M., Marcazzo, J., Graselli, C., Lavat, A., Molina, P., Spano, F. ve Caselli, E., (2011), “Thermo- and radioluminescence of undoped and Dy-doped strontium borates prepared by sol-gel method.”, Radiation Measurementsi 46(12):1488-1491.

- [29] Stefani, R., Maia, A.D., Teotonio, E.E.S., Monteiro, M.A.F, Felinto, M.C.F.C. ve Britoa, H.F., “Photoluminescent behavior of SrB₄O₇:RE²⁺ (RE=Sm and Eu) prepared by Pechini, combustion and ceramic methods”, (2006), Journal of Solid State Chemistry, 179:1086-1092.
- [30] Li, R., Bao, L. ve Li, X., “Synthesis, structural, optical and mechanical characterization of SrB₂O₄ nanorods”, (2011), CrystEngComm, 13:5858.
- [31] Galceran, M., Pujoli M.C., Aguilo, M. ve Diaz, F., (2007), “Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO₄)₂ (RE=Gd and Yb)”, Journal of Sol-gel Science and Technology, 42:79-88.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Nazlı Elif ŞİR

Doğum Tarihi ve Yeri: 03.01.1990 / İzmit

Yabancı Dil: İngilizce

E-posta: elif_sir@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bilimleri	Gölcük Atatürk Anadolu Lisesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014	Brisa Bridgestone Sabancı Lastik Sanayi ve Ticaret A.Ş.	Ürün Geliştirme Mühendisi