5 BORON 2022
10.811
INTERNATIONAL BORON SYMPOSIUM

"Meet Us in the Boron Country to Design the Future with Boron"

5 - 7 October 2022, İstanbul, TÜRKİYE

BİLDİRİLER KİTABI

PROCEEDINGS BOOK

Tüm hakları saklıdır © 2022
All rights reserved © 2022

ISBN: 978-625-8316-02-5

Editörler / *Editors:* Prof. Dr. Abdulkerim YÖRÜKOĞLU
Dr. Sinem KARAKAŞ

İletişim / *Contac*t
+90 (312) 201 36 10
boren.info@tenmak.gov.tr

İÇİNDEKİLER / *CONTENTS*

KURULLAR
COMMITTEES XV

CEVHER HAZIRLAMASI
MINERAL PROCESSING

Kolemanit Ara Ürünlerinin Alternatif Yöntemlerle Zenginleştirilmesi
Özgün Cem Özgür, Ergin Gülcan, Özgür Özcan, Eren Caner Orhan, Ş. Levent Ergün *1*

H_3BO_3 Kullanarak Yüklü Liç Çözeltilerinden ZnO Çöktürülmesi
Cavit Kumaş, Abdullah Obut *3*

Investigation of Humidity Absorbtion of Anhydrous Borax
Şafak Gökhan Özkan, Mustafa Karhan, Mukden Uğur *5*

PAZARI, EKONOMİSİ ve POLİTİKALARI
BORON MARKET, ECONOMICS and POLICIES

Bor: Ar-Ge Faaliyetleri ve Ekonomisi
Prof. Dr. Abdulkerim Yörükoğlu *8*

BOR KİMYASALLARI
BORON CHEMICALS

State of Art in Commercial Production and Use of Elemental Amorphous Boron Produced by Magnesiothermal Process
Mehmet Suat Somer, Selçuk Acar, Kamil Kiraz *11*

θ-Metallacarboranes: Robust and ractical. Why is it so difficult for them to be given more recognition?
Francesc Teixidor *13*

Reductive Al−B σ-Bond Formation in Alumaboranes: Facile Scission of Polar Multiple Bonds
Zeynep Güven, Lars Denker, Daniela Wullschläger, Juan Pablo Martínez, Bartosz Trzaskowski, René Frank *15*

Large Scale Production of Elemental Nano Boron Powder
Selçuk Acar, Mehmet Suat Somer *17*

Transition Metal Complex Cation Heptaborate Structures
Ahmet Genç, Kazım Köse, Dursun Ali Köse *19*

Catalytic Effect of Boron Compounds on Low Temperature Carbon Dot Decorated Gold Nanoparticle Synthesis
Volkan Can, Zeliha Cansu Canbek Özdil, Fikrettin Şahin *21*

Gözenekli Bor Karbon Nitrür (BxCyNz) Sentezi ve Atıksulardan Pb+2 Gideriminde Kullanımı
Sibel Şentürk, Hale Gürbüz *23*

Potasyum Tetraborat Tetrahidrat Kristallerinin Partikül Boyut Dağılımı ve Habitine Etki Eden Parametrelerin MSMPR Tipi Kristalizörde İncelenmesi
Resul Biberoğlu, Kerem Uslu, Sinem Erdemir Guran, Emre Öksüz, Ömer Şahin, Sinan Kutluay *25*

Borik Asit Üretiminde Yarı Kesikli Reaktörlerin Avantajı
Fatih Kaya, Ahmet Özer *27*

Boraks Zayıf Çözeltilerinden Lityum Geri Kazanımı
Derya Maraşlıoğlu, Fazlı Cabbar Metin, Aysun Durdu Aydın, Hasan Can, Sevgi Dursun, Ayhan Meriç, Murat Özer, Mustafa Şirin 29

Kağıt Endüstrisinde Bor Bileşiklerinin Kullanımının Araştırılması
Recai Arslan, Sibel Dikmen Küçük, Ayhan Tozluoğlu, Zeki Candan, Ebru Karaçay, Bilge Aslan Tanrıverdi, *Halil İbrahim Uğraş* 31

Bor, Fosfor ve Azotun Sinerjisine Dayanan Alev Geciktirici Katkı Malzemesi Geliştirilmesi ve Pamuklu Kumaşlara Uygulanması
Nasibe Arslan, Göksel Özkan, Gülşah Özçelik 33

Baryum Floroboratın Sentezi ve Uygulanabilirliğinin Araştırılması
Esranur Yılmaz, Fatih Akkurt, Resul Biberoğlu 35

An Amido Imidazoline-2-Imine Ligand Stabilizes the Exhaustive Series of B=X Boranes (X=O, S, Se, Te)
Hadi Dolati, Lars Denker, Bartosz Trzaskowski, René Frank 37

Halkalı Yapıdaki Metal Katyonsuz Pentaboratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolama Kapasiteleri
Ümit Sızır, Dursun Ali Köse, Şenol Yavuz 39

Yüksek Kesme Etkili Karıştırıcı Kullanılarak Çinko Borat Üretimi
Esra Babür, Gülşah Özçelik, Abdulkerim Yörükoğlu 41

Susuz Bor Oksit Üretimi ve Optimizasyonunun Araştırılması
İrfan Töre, Nuran Ay 43

Saf Ortam ve PVP Varlığında Nükleasyon ile Oluşturulan Borik Asit Partikül Boyut Dağılımının İncelenmesi
Emre Öksüz, Sinem Erdemir Guran, Resul Biberoğlu, Kerem Uslu, Fatih Akkurt, Ömer Şahin 45

Potasyum Tetraborat Tetrahidratın Metastabil Bölge Genişliğine pH ve Çözeltideki Aşı Kristali Varlığının Etkisinin İncelenmesi
Kerem Uslu, Resul Biberoğlu, Emre Öksüz, Sinem Erdemir Guran, Abdullah Ceyhan, Ömer Şahin 47

Trimetil Boratın Hidrolizi ile Nano Borik Asit Üretimi
Sinem Erdemir Guran, Emre Öksüz, Kerem Uslu, Resul Biberoğlu, Ebru Fırat, Ömer Şahin 49

Monte Carlo Yöntemi ile Bazı Lantanit Borürlerin Gama Zırhlama Özelliklerinin Araştırılması
Mecit Aksu, Hasan Gülbiçim, M. Nureddin Türkan 51

Antimicrobial Activity of Positively Charged Schiff Bases When Conjugated To Boronic Acid-Functionalized Graphene Quantum Dots
Pınar Şen, Fikrettin Şahin 53

Bor Analizlerinde Mevcut Durum ve Değerlendirmeler
Koray Binici, Esen Gül Ateş 55

Boron in Airbag Gas Generators
Kamil Kiraz, Mehmet Somer 57

R&D, Production and Industrial Application of different Boron Nitrides
Nuh Mete Türker, Kamil Kiraz, Selçuk Acar, Mehmet SOMER 59

Bor Esaslı Temizlik Ürünleri Geliştirilmesi
Derya Maraşlıoğlu, Fazlı Cabbar Metin, Mehtap Kaçan, Funda Çolak Uğur, Medine Özlem Debe, *Sercan Tokmak, Gamze Langaz* 61

Çinko Borat ($ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$) Üretiminde Uygulanan Endüstriyel Proses Çözümleri
Arzu S. Satılmış, Önder Filiz 63

Kuzey Çin'de Sektörel Bazda Bor Ürünleri Kullanımı
Niceway Chemical Products Co., Ltd 64

BOR METALURJİSİ ve BORLU MALZEMELER
BORON METALLURGY and BORON MATERIALS

Sürdürülebilir Kalkınma ve Hekzagonal Bor Nitrür
Nuran Ay 67

Review on Development of Boron Based Ballistic Ceramics in Türkiye and A Recent Study in Multi-Hit Performance Boron Carbide Based CMC
Murat Sert, Ümit Yurdagül 69

Increasing the Wear Life of Steel and Carbide Materials Used in Wire and Rod Drawing by Boriding
Fatih Kutay Mete, Emre Çayir, Talha Çakmak, Ahmet Topuz, Selçuk Özdemir 71

Enhancing the Surface Condition and Oxidation Resistance of B4C-Coated Carbon Fiber with Additional BN Coating
Muhammet Nasuh Arik, Cennet Yildirim, Nuri Solak 73

Study on Surface Hydroxylation of hBN Nanopowders
Levent Koroğlu, Erhan Ayas, Nuran Ay 75

Production and Characterization of High Entropy Metal Borides Prepared using Different Sintering Methods
İlayda Süzer, Amir Akbari, Sıddıka Mertdinç-Ülküseven, Semih Ateş, Kübra Gürcan Bayrak, M. Nasuh Arık, Erhan Ayas, M. Lütfi Öveçoğlu, Duygu Ağaoğulları 77

Prevention of Microbiological Formations on the Foot with Flexible Polyurethane Foam with High Hardness and Density Value Containing Boric Acid
Burcu Işık, Resul Biberoğlu, Soner Öztürk, Abdulkerim Yörükoğlu 79

On the Citrate Gel Synthesis of Chromium Diboride
Çağan Berker İyi, Hülya Biçer 81

Effect of Holding Time on Synthesis of Boron Carbide by Polymeric Precursor Method
Hüseyin Doyuran, Soner Öztürk, Abdulkerim Yörükoğlu 83

Küresel Grafitli Dökme Demirin Darbe Dayanımı Üzerinde Borlama İşleminin Etkisi
Yağmur Laleci, Uğur Kuruoğlu, Ferhat Gül 85

Preparation and Characteristics of Boron Phosphate by Chemical Activated Pyrolysis of Biomass
Burçak Aydemir, Muhammet Nasuh Arık, Ayten Ateş 88

Synthesis and Spark Plasma Sintering of High-Purity Titanium Diboride (TiB2) Powders
Azmi Mert Çelik, Richard A. Haber 91

Investigation of Structural, Thermal and Magnetic Properties of Nanocrystalline $Fe_{48}Ni_{24}Cr_2Mo_1Si_7B_{18}$ Alloy Powder
Fahrettin Atar, M. Nasuh Arık, Adem Kurt 93

Hekzagonal Bor Nitrür Nanopartiküllerinin Kekik Yağı Kullanılarak İşlevselleştirilmesi ve Antibakteriyel Özelliklerinin Araştırılması
Y.Özden, S. Malkoç, Y.Göncü, M. Kıvanç, N.Ay 95

Bor Karbür (B4C) Seramiklerin Düşük Sıcaklıkta Silisyum İnfiltrasyon (Sızdırma) Yöntemi ile Sinterlenmesi
Recep Artır, Dr. Mert Akel 97

Lüminesans Özellik Gösteren Hekzagonal Bor Nitrür Üretiminin Araştırılması
Janserin Özkurt, Nuran Ay *99*

Bor Karbür Seramiklerin Nümerik Terminal Balistik Modeli
Mert Can Şimşek, Mehmet Bartu Ünal, Koray Kaya *101*

High Temperature Tribological Behavior of NiFeCoCrAlTiB-(Nb,W) High Entropy Superalloys: A Direct Comparison with Inconel 713C
Özden Kısacık, M. Nasuh Arık, Şükrü Talaş *103*

Bor Esaslı Zırh Malzemelerinin Karşılaştırılması
İsmail İlke Köse, Adnan Çalık *106*

Bor Katkılı ve Alg Biyokütlesinden Elde Edilen Biyoplastiğin Nükleer Zırh Performansı
Ece Polat, Erdeniz Ertural, Pervin Polat, Bahar Yavuztürk-Gül, Sevde Korkut, Mehmet Emin Paşaoğlu, Mustafa Can Canoğlu, Hasan Oğul, Mahmut Altınbaş *108*

Nano-Sized Metal Boride and Elemental Boron in Different Applications
Özlem Evren, Aybike Paksoy, Seyedehnegar Arabi, Dilara Arıbuğa, Özge Balcı-Çağıran *111*

Single Crystal Boron Nitride Growth on Fe-Cr Flux
Kubilay İnce, Cennet Yıldırım, Muhammet Nasuh Arık *113*

ORGANABOR ve BORLU POLİMERLER
ORGANABORON and BORON POLYMERS

Electron-Withdrawing Effect of Carborane in Design of New Materials and Methods of Its Regulation
Igor B. Sivaev *116*

Iridium Catalyzed Boration of Dihydroisoquinoline Derivatives
Ece Yazıcı, Levent Artok *118*

Hexagonal Boron Nitride Containing Polymethylmethacrylate
Tuba Çakır Çanak, Ersin Serhatlı, Büşra Akın Özmen, Tarık Eren *120*

Polyurethane Based Antimicrobial PVA-Boron Dual-Crosslinked Hydrogels
Volkan Can, Elçin Yenigül, Fikrettin Şahin *122*

The Synthesis of Phenylboronic Acid and Phenylboronic Acid Derivatives
Elif Deniz Yeşilyaprak, Ayça Karamustafaoğlu, Furkan Melih Günay, Sema Akbaba, Soner Özturk *124*

Effect of Amount of Sodium Tetraborate Decahydrate (Borax) on Curing Behavior and Mechanical Properties of Poly(Epochlorohydrin) Elastomer
Davut Aksüt, İlayda Üner, Murat Şen *129*

Synthesis of Anionic and Nonionic Flocculants and Investigation of Their Flocculation Performance
Çağrı Tartan, Tuğba Işık, Eda Yıldız, Mehmet Burak Uzun, Soner Öztürk, Abdulkerim Yörükoğlu *131*

Improving Fire Resistant Properties of Rigid Polyurethane Foam via Using Ammonium Polyphosphate and Poly (ammonium borate) Compounds
Görkem Ülkü, Nesrin Köken, Ahmet Akar *134*

Vapor Deposition of Boron Containing Poymeric Nanocoatings Using PECVD
Ayca Karamustafaoğlu, Meryem Coplan, Mustafa Karaman, Soner Öztürk *137*

Derleme: Optoelektronik Uygulamalar için Bor Katkılı Moleküller
Furkan Melih GÜNAY 140

CAM VE BOR ARAŞTIRMALARI
BORON IN GLASS

Energy Efficient Process Technology for Manufacturing of Soda Lime Silicate Glass Using Borax Pentahydrate and Colemanite
Atiar Rahaman Molla, K. Annapurna, Kaushik Biswas, Anal Tarafder *145*

Synthesize, and Optical Properties of REI doped/undoped B_2O_3-Based Oxide Glass Materials
İdris Kabalcı, Jiri Zavadil, Petr Kostka, Ahmad Marzuki *147*

Çinko Borasilikat Camların Üretilerek Alternatif Radyasyon Zırh Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi
M. Kamislioglu, Y. Karabul, B. Buyuk, I. Kocak, O. Keskin *149*

BORLU FİBER ve KOMPOZİT MALZEMELER
BORON FIBER AND COMPOSITE MATERIALS

Design and Development of Multi-Functional Hexagonal Boron-Nitride (H-BN) Reinforced Thermoset and Thermoplastic Hybrid Composites for Thermal Management in Aerospace Systems
Mehmet Yıldız *152*

Ölçeklendirilebilir, Film Ekstrüzyonu ve Enjeksiyon Prosesine Uygun Yüksek Termal İletkenliğe Sahip Hekzagonal Bor Nitrür Dolgulu PEEK Kompound Üretimi
Saher Gul, Selin Arican, Murat Cansever, Bertan Beylergil, Mehmet Yildiz, Burcu Saner Okan *154*

Ağ.%5-15 TiB_2 İçeren Fe_3Al Kompozitlerin Yerinde (İn situ) Üretimi ve Karakterizasyonu
Neşe Öztürk Körpe, Berna Paşaoğlu, Cemal Erdem Metin, Yasemin Ece Özen *156*

Zırh Uygulamalarına Yönelik B_4C-SiC- TiB2 Seramiklerinin Üretimi ve Karakterizasyonu
Besim Gökçe Dara, Gamze Uysal Sapancı *158*

Öğütülmüş Kolemanit ve Disodyum Oktaborat Tetrahidrat Bor Katkılı Polipropilen Malzemenin Aşınma ve Termal Özellikleri
Işılay Öner, Tülin Şahin *160*

Preparation of Opacifier-Loaded Silica Aerogel Composites for High-Temperature Thermal Insulation Applications
Cennet Yıldırım, Eda Yıldız, Muhammet Nasuh Arık *162*

Bor Modifiye Esnek Poliüretan Köpük Üretimi
Ecem Balcı, Hüseyin Deligöz *164*

Hekzagonal Bor Nitrür Takviyeli Yüksek Termal İletkenliğe Sahip Epoksi Kompozitlerin Nanomühendisliği
Samet Özyigit, Abdulrahman Al-Nadhari, Arvin Taghizadeh Tabrizi, Mostafa Mehdipour Aghbolagh, Bertan *Beylergil , Burcu Saner Okan, Mehmet Yıldız* *166*

Havacılık Uygulamaları İçin Bor Katkılı Termoset Kompozit Malzemelerin Birleştirme Yöntemlerinin Geliştirilmesi
Adnan Kalaycı, Özgür Demircan *168*

Polimer Matrisli Kompozit Malzemelerde Çeşitli Bor Bileşiklerinin Katkısının Mekanik ve Termal Özellikler Üzerine Etkisi
Merve Bilge, Cennet Yıldırım, Özden Kısacık, Ali Özgedik *170*

BOR KAPLAMA TEKNOLOJİLERİ
BORON COATING TECHNOLOGIES

Transition Metal Diboride Thin Films Grown by Magnetron Sputtering With Ionized Metal Fluxes: Challenges and Opportunities
Babak Bakhit, Johanna Rosén, Lars Hultman, Ivan Petrov, Grzegorz Greczynski *173*

Boron Based Coatings Grown by Pulsed-dc and HiPIMS:Typical Research Results
İhsan Efeoğu, Nuriye Aksakallı, Berkay Gümüş, Evren Tan *175*

Production of BN(La) Films Using LaB6 Target in The Magnetron Sputtering Method
Erkan Kaçar, Özden Kısacık, Cennet Yıldırım, Cihan Eseroğlu, Hüseyin Doyuran, Sedat Sürdem *177*

Borlu Filament Üretimi
Bahadır Tunaboylu, Tarık Özdemir, Hasan Mert Atila *179*

Bor Nitrür (BN) Kaplamanın Medikal Alanlardaki Uygulamaları
Tuğçe Hacaloğlu, Berkay Doğan, Asude Aydoğan, Bilgin Kaftanoğlu *181*

Formation of TiB_2/TiC Multi-Layer Coating on HSS Substrates
Mehran Karimzadehkhoei, Erkan Kacar, Servet Timur, Mustafa Urgen, Guldem Kartal Sireli *183*

Investigation of Pulse Current Integration on CRTD-Bor
Mehtap Arslan, Mehran Karimzadehkhoei, Oğuz Kagan Çoskun, Servet Timur, Guldem Kartal Sireli *185*

Effect of Nb Addition on Boriding of CP-Ti and Ti20Nb Alloy Produced by Powder Metallurgy for Tribological Application
Batuhan Sorusbay, Mertcan Kaba, Ferit Siyahcan, Mehmet S. Somer, Faiz Muhaffel, Hüseyin Cimenoglu *187*

Borlama Yöntemiyle Yüzeyi Sertleştirilmiş R260 Ray Çeliğinin Aşınma Davranışının İncelenmesi ve R350HT ile Karşılaştırılması
Ümit Yardım, Kadir Cihan Tekin, Oğuzcan Güzelipek, Onur Ertuğrul *189*

Elektrokimyasal Borlanmış AISI H13 Sıcak İş Kalıp Çeliğinin Korozyon ve Tribokorozyon Davranışı
Ümmet Ayyıldız, Harun Mindivan *191*

Akımsız Nikel Bor Kaplamanın Türkiye'deki Endüstriyel Uygulamaları
Fatih Kılıç, Mehmet Can Bulut, Aleyna Bayatlı, Mustafa Kocabaş *193*

Cam Elyaf Malzemelerin Akımsız Nikel Bor ile Kaplanması
Aleyna Bayatlı, Ahmet Yılmaz, Muhammet Uludağ, Mustafa Kocabaş *195*

Modification of Boron Powder for Polyurethane Based Solid Propellants: Agglomeration and Its Characterization
Seza Göker, Aslı Çetin, Başak Yiğitsoy Kamışlı *197*

Poliaminoboran Sentezi ve Bor Nitrür Esaslı Seramik Kaplama Elde Edilmesinde Kullanılması
Mert Burak Şen, Tarık Eren, Müge Sarı Yılmaz *199*

The Effect of Stabilizer Concentration on Hardness of the Coating in Electroless Nickel-Boron (Ni-B) Baths
Süleyman Güney, Cihan Eseroğlu *202*

Effect of the Deposition Parameters on the Adhesion of Cubic Boron Nitride Films
Veysel Emre Özgüle *204*

Effect of Temperature on the Development of Zirconium Diboride (ZrB2) Coatings by Chemical Vapor Deposition (CVD)
Meltem Bolluk, Özden Kısacık, Hüseyin Doyuran, Eda Yıldız, F. Furkan Akpunar, Merve Bilge, Resul Biberoğlu, İsmail Duman 206

BORLU BOYA ve YANMAZ MALZEMELER
BORON PAINT AND FLAME RETARDANCY OF BORON

Bor İçeren Bileşiklerin Polimerik Malzemelerdeki Güç Tutuşurluk Etkisi
Mehmet Doğan 209

Boya Banyosunda Bor Bileşikleri Kullanarak Poliester Örgü Kumaşlara Güç Tutuşurluk Özelliğinin Kazandırılması
H.Kübra Kaynak, H.İbrahim Çelik, Nermin Ekiciler, Ecehan Aygül Gönül, Birgül Benli 211

Optimization of High-Volume Supercritical CO2 Drying for Silica Aerogel
Eda Yıldız, Cennet Yıldırım, Muhammet Nasuh Arık, Sedat Sürdem, Merve Özkutlu Demirel 213

Bor Akrilat İçeren Kopolimer Elde Edilmesi ve Yol Çizgi Boyalarında Kullanımı
Samet Sarıca, Cemil Dizman 215

Magnezyum Tetraborate(MTB)/Hidroksiapatit(HAp) Çekirdek/ Kabuk Yapısı Sentezi, Yapısal İncelemesi ve Poliüretan İçine Katkılanarak Alev Geçiktirici Özelliklerinin İncelenmesi
M. G. Çelik, A. Yılmaz 217

BOR ve ENERJİ
BORON and ENERGY

New Developments in Clean Hydrogen Production
İbrahim Dinçer 221

Hydrogen Boride Sheets and Boron Monosulfide Sheets
Takahiro Kondo 222

Exploring the Potential of Boron Based Materials for Energy and Hydrogen Generation: An Overview of Some Studies in Türkiye
İskender Gökalp, Fatma Gül Boyacı San, Hande Üstünel, Ahmet Alper Yontar, Jayaraman Kandasamy, Esra Eroğlu 224

KUBAM: Interdisciplinary Research on Boron-Based Advanced Energy Materials
Umut Aydemir 226

Laser Ignition of Fusion Reactions of Hydrogen and Boron-11 Used For Energy Generation
Warren McKenzie, Jan Kirchhoff 228

Strong Influence of Boron Precursor Powder on The Magnetic Levitation Force of Bulk MgB_2
Burcu Savaşkan, Sait Barış Güner, Kemal Öztürk 230

Exploring the Hydrolysis Potential of Boron-Based Materials with the Density Functional Theory
E. Eroğlu, H. Toffoli, J. Kandasamy, İ. Gökalp 232

Development of Activated Carbon Supported Co-Ce-B Nanocatalysts for Hydrogen Production from the Hydrolysis of Ammonia Borane
Selina Küçükhasanoğlu, Özge Y. Garip, Ercan Özdemir 234

Layered Metal Diborides as Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Water Splitting
Naeimeh Sadat Peighambardoust, Umut Aydemir 236

MgB_2 and VB2: Emerging Transition Metal Diborides for Electrochemical Water Splitting
Ebrahim Sadeghi, Umut Aydemir..... *239*

Sodyum Borhidrür Hidroliznde Ni-Cr-B Katalizörün Kullanılması
Selman Ağrak, Halil Demir, Ömer Şahin, Orhan Baytar..... *242*

Transition Metal Boride Based Nanocatalysts for Sodiumborohydride Hydrolysis: Synthesis and Catalytic Performance Studies
Aybike Paksoy, Özge Balcı-Çağıran..... *244*

Synthesis of Core-Shell Magnetite - Carbon Nanosphere Supported Cobalt Catalysts for Hydrolysis of Sodium Borohydride
Duygu Demirel, Eda Doğu, Ceyhun Yıldırım, Ercan Özdemir..... *246*

Yüksek Basınçlı Döküm Yönteminde Kullanılan Potaların İç Yüzeylerinin Bor Katkılı Selüloz ile Kaplanarak Yeşil Dönüşüm İçin Enerji Maliyetinin Düşürülmesi
Ümmet Ayyıldız, Songül Kılınç..... *248*

Ani Gama Nötron Aktivasyon Analizi Yöntemi ile Eti Maden Kırka Bor İşletmesinde, Tinkal Cevheri ve Rafine Ürünlerindeki Bor ve Diğer Elementlerin Konsantrasyonun Ölçülmesi
Alborz Ebrahimi, Handan Yılmaz, Ozan Deniz Gökduman, Bahadır Yücel, İskender Atilla Reyhancan..... *250*

Bor Katkılı Grafen Malzemesinin Li-iyon Pillerde Kullanımı
Sebile Gökçen Saraç, Ragıp Kızıltaş, Muhammet Nasuh Arık, Gökhan Özgenç, Emrah Demir..... *252*

Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Titanyum Diborit (TiB_2)
Sait Altun, Mustafa Tuncer, Hülya Biçer, Hasan Göçmez, Emre Erdem, Merve Buldu-Aktürk,
Feray Bakan Mısırlıoğlu..... *254*

Batarya Hücrelerinin Bor Nitrür ile Kaplanarak Isıl İletkenliklerinin İyileştirilmesi
Semih Engün, Burak Tarhan, Benan Elmousa, Servet Turan, Hikmet Karakoç, Nuran Ay..... *256*

Bor Karbür İçerikli Bileşiklerin Nötron Radyasyon Zırhlamasının MCNP6 Simülasyonu
B. Buyuk, M. Yasar, N. Yorulmaz, M. Kamislioglu..... *258*

The Role of Boron in Magnesium Diboride Based Conductors Prepared by P.I.T. Ex-Situ Method
Andrea Tumino, Alberto Ansaldo, Tiziana Spina..... *260*

Development of Cylindirical Lithium Ion Cell Using Lithium Carbonate which Extracted from Boron Waste
Ahmet Altınay, Turan İlhan, Yasin Cengiz Çelik, Halis Gençer Kül..... *261*

Enhancement in Thermoelectric Efficiency of n-type Yb-Filled Co_4Sb_{12} via Incorporation of Carbon-Coated Nano Boron and InSb
İlayda Terzi, Umut Aydemir..... *264*

PEM Yakıt Pilleri İçin Karbon Kuantum Noktaları Destekli Katalizör Geliştirme
Erhan Onat, Ömer Şahin, Sabit Horoz, Mehmet Sait İzgi..... *267*

Bor İçeren Yarı İletken Molekülün Sentezi ve Uygulamaları
H. Arıcı, D. Cırak, B. Gultekin..... *270*

Investigation of Boron Surface Area Effect on Boron Based Solid Propellants
Aslı Çetin, Başak Yiğitsoy Kamışlı..... *273*

BORLU YAPI MALZEMELERİ ve BORLU EMPRENYE KİMYASALLARI
BORON BUILDING MATERIALS and BORON IMPREGNATION CHEMICALS

Borates in Remedial Treatments for Timber in Service
Jeffrey J. Morrell 276

An R&D Project on Manufacturing Boron-Based Preservative Paste for Supplemental Treatments of Wood Utility Poles
S. Nami Kartal, Tuba Buğdaycı Avşar, Mutlu Bektaş, Oğuz Kaan Atar, Mahir Erkılıç Kalkan, Hasan Basri Çoban, Mehmet Göz, Harun Köroğlu 278

Sodium Borate, Decay & Wood Utility Poles in The United States
William Abbott, Stan Lebow 280

Effect of Additives Used in Zinc Borate Synthesis For Wood Protection
C. M. Ibáñez 282

Emprenyesi Güç Odunlarda Çeşitli Delme (İnsizing) Ön-İşlemlerinin Bor Alınımı ve Yıkanması Üzerindeki Etkileri
Davut Bakır 284

EtiDOT67 ile İşlem Gören Ahşabın Polidimetilsiloksan Modifikasyonu
Ekim Elçin Soytürk, Nusret Çelik, S. Nami Kartal, M. Serdar Önses 286

Sentetik Borlu Bileşiklerin Bitümlü Kaplamalarda Kullanımı
Metin Gürü, Deniz Arslan, M. Kürşat Çubuk 288

Bor Mineralinin Yapı Malzemeleri Özelinde Ses Yalıtım Performansının İncelenmesi
Zuhal Özçetin 290

Farklı Tür Bor Minerallerinin Geopolimer Sistemlerde Aktivatör Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması
Ezgi Örklemez, Serhan İlkentapar, Uğur Durak, Burak Uzal, Okan Karahan, Cengiz Duran Atiş 292

The Characteristics of Boron Modified Active Belite (BAB) Cement and its Utilization in Concrete
Aydın Sağlık 294

New Developments in Fixing Boron Compounds in Wood
Sema Aysal Keskin, Hamiyet Şahin Kol 305

TARIMDA BOR UYGULAMALARI
BORON APPLICATIONS IN AGRICULTURE

Functions of Boron in Plant Growth
İsmail Çakmak 309

Effect of Mannitol on Boron Transport in Broad Bean Plant
Hanife Akça, Mehmet Burak Taşkın, Okan Karaboya, Şevval Öztürk, Havva Taşkın,
Selver Kan, Aydın Güneş 311

Comparison of Nano-Calcium Borate and Other Boron Sources in Boron Uptake and Transport of Sunflower Plant
Burcu Aydoğan, Mehmet Burak Taşkın, Hanife Akça, Ebru Karaçay, Derya Maraşlıoğu, Aydın Güneş 313

Impact of Boron Fertilization on Seed Yield Of Soybean (Glycine Max)
Yasin, S, Zamir, F, Saleem, M, Khanzada, S 315

Effect of Boron Application on the Growth and Yield of Okra (Abelmoscus Esculentus L.)
Saleem, M, S. N. Mari; M. Usman; A.W Gandahi 318

Farklı Bor Uygulama Metodlarının Kavun (Cucumis melo L.) Bitkisinin Meyve Verimi ve Generatif Parametreleri Üzerine Etkisi
Ayfer Torun, Derya Özer, Ebru Duymuş *320*

Buğdayda Bor Toksisitesinin Olumsuz Etkilerinin Hafifletilmesinde Osmoprotektanlarin Rolü
Mehmet Hamurcu, Fevzi Elbasan, Zuhal Zeynep Avşaroğlu, A. Hümeyra Omay, Anamika Pandey, Mohd. *Kamran Khan, Sait Gezgin* *322*

Türkiye'de Etidot-67 Üretimi ve Önemi
Zeliha Elif Savci, Aysun Şengül, Mustafa Şengül *325*

Düzce İli Fındık Topraklarının Bor Durumu ve Diğer Toprak Özellikleri ile Aralarındaki İlişkiler
Alper Akın, Fatih Cengiz Aygül *327*

The Effect of Varying Concentrations of Mineral Contained Emulsifiers as Herbicides on Weed Control
Elçin Yenigül, Parisa Bolouri, Fikrettin Şahin *329*

SAĞLIKTA BOR
BORON USAGE IN HEALTH

Towards the Application of Purely Inorganic Anionic Icosahedral Boron Clusters in Nanomedicine
C. Viñas *331*

Health Applications of Boron Compounds: Cutaneous Burn and Chronic Wound Healing
Fikrettin Şahin, Ayşegül Doğan, Selami Demirci *333*

Cellular Toxicity Mechanisms of Boron
Ahmet Koç, İrem Uluışık *335*

Bor Türevlerinin ALS'li Transgenik Hayvan Modelinde Alternatif Bir Tedavi Yöntemi Olarak İncelenmesi
N. Başak Şentürk, Burcu Kasapoğlu, Ceren Ertan, Fikrettin Şahin *337*

RNA-seq Analizi ile Sodyum Perboratın Anti-kanser Etkisinin Hepatoselüler Karsinomda Araştırılması
Zehra Ömeroğlu Ulu, Zeynep Büşra Bolat, Fikrettin Şahin *339*

$Ca_{10}B_4O_7$: Ln^{3+} Bileşiklerinin Sentezi, Optik Özellikleri ve Nötron Hassasiyetlerinin Incelenmesi
Ö.C. Hızal Abacı, O. Esentürk, A. Yılmaz *341*

Synthesis and Characterization of Multifunctional $GDB_3O_6/CA_5(PO_4)_3(OH)$ Core/Shell Type Material for Drug Delivery, Bioimaging and Real Time Monitoring Applications
Mehmet Burak Uzun, Ayşen Yılmaz *343*

Borik Asidin İnsan Gingival Fibroblast Hücrelerinde Pro-enflamatuvar/Anti-enflamatuvar Sitokin Düzeyleri Üzerine Etkisi
Şerife Buket Bozkurt, Sema S. Hakkı *345*

Günlük Besin Takviyeleri: Bor-Ester Kompleks Bileşikleri
Melda Bolat, Dursun Ali Köse *347*

Glukozamin Bor Esterleri Takviye Edici Gıda Etken Maddesi
Melda Bolat Bülter, Dursun Ali Köse *350*

Yeni Sentez Bor Bileşiklerinin Sars-Cov-2 Hücre Girişine Etkisi
Serap Yildirak, Rehime Yapar, Burcu Erbaykent, Tepedelen, Dursun Ali Köse, Mehmet Korkmaz *352*

Employment of Poly(Hydroxyphenylboronic acids-HPBAs) for Voltammetric Fluoride Determination in Pharmaceutical Samples and Significance of DPV Data for Chemometric Discrimination
Fatma Gulay Der, Miray Gokcan, Cigdem Yengin, Emrah Kilinc *354*

Bor Türevlerinin Küçük Hücreli Akciğer Kanseri Üzerindeki Antikanser Etkisi
Emre Cebeci, Büşra Yüksel, Fikrettin Şahin *356*

Yara Yönetimi için Borik Asit Katkılı Elektroeğrilmiş Fiber Üretimi
Habip Orhan, Bengi Yılmaz *358*

Bor İçerikli Gıda Takviyesi; Bor-Sitrat Ester Bileşikleri
Gülden Güngör, Sema Akbaba,Şule Kurt, Serap Topsoy Kolukısa, Melda Bolat Bülter, Dursun Ali Köse *360*

Poliüretan Süngerin Borik Asit İçermesine Bağlı Olarak Antibakteriyel Etkisinin İncelenmesi
Gülesme Yılmaz, Elif İzci, Serap Topsoy Kolukısa *362*

Dietary Boron and Cancer Relationship
Saniye Elvan Öztürk *364*

Boron and Boron Derivatives in Glioblastoma and Prostate Cancer: Antiproliferative and Anticancer Effects
Fatih Kar, Ceyhan Hacıoğlu *366*

Boron and Boron Derivatives in an Experimental Model of Ulcer: Is it Gastroprotective?
Fatih Kar, Ayşe Çakır Gündoğdu, Cansu Özbayer *368*

Preclinical Applications of Hexagonal Boron Nitride Nanoparticles: A Cure for Osteoarthritis?
Fatih Kar, Yapıncak Göncü, Ezgi Kar, Cansu Özbayer, Nuran Ay, Vural Kavuncu *371*

Eklem Hareketini Kolaylaştırmada Yeni Bir Mühendislik Yaklaşımı
Yapıncak Göncü, Nuran Ay *374*

Investigation of Using h-BN Materials Having Different Diameters On Dose Distribution In Radiotherapy
Gaye Özgür Çakal, Aslı Bozkurt, Şule Kaya-Keleş, Ayşe Kaşkaş *376*

Bor'un Çocuklarda Büyüme Üzerine Etkisi
İlknur Kaba, Havva Nur Peltek Kendirci *378*

Boraks Pentahidratın Glioblastoma Multiforme Hücre Hattı Aracılığıyla Tedavi Potansiyelinin Araştırılması
Burak Çelik, Ezgi Ersöz, Mehmet Korkmaz *380*

Bor Besin Destek Malzemeleri Olarak Aminoasit- Bor Esterleri, Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu
Aynabat Esenjanova, Tuğrul Yıldırım, Dursun Ali Köse *382*

Antimikrobiyal Ajan Olarak Disodyum Oktaborat Tetrahidrat (DOT)'ın Aktivitesinin İncelenmesi
Gülesme Yılmaz, Serap Topsoy Kolukısa *384*

Borik Asitin NF-Kb Sinyali İletim Yolağına Etkisinin NF-Kb-GFP Belirteç Sistemi Entegre Edilmiş Transgenik HEK293 Hücre Hattı Kullanılarak Çalışılması
Feyza Yılmaz Dündar , Ahmet Koç *386*

İnsan Akciğer Epitel Hücresi ve Akciğer Kanseri Hücrelerinde Borik Asidin Endoplazmi Retikulum Stresi Üzerindeki Rolü
Furkan ELMAS, Ahmet KOÇ *388*

Fenilalanin ve Triptofan - Bor Esterleri: Sentezi ve Karakterizasyonu
Aynabat Esenjanova, Ömer Yurdakul, Dursun Ali Köse *390*

Investigation of the Pharmacological Effects of Boron Derivatives on Breast Cancer Cell Lines
Eslam Essam Mohammed, Nezaket Türkel, Ummuhan Miray Yiğit, Altay Burak Dalan, Fikrettin Sahina *392*

P-gp Taşıyıcı Proteini İfade Eden Doksorubisin Dirençli MCF-7 Hücrelerinde Borik Asidin Sitotoksik Etkisinin İncelenmesi
Yağmur Atalay, Öykü Irmak Dikkatli, Senanur Nevare Demirci, Yaprak Dönmez Çakıl, Ceyhun Kayıhan, Özlem Darcansoy İşeri 394

An Investigation for the Therapeutic Potential of Momordica Charantia Extract in Combination with a Boron-containing Compound in the in vitro models of Human Gastric Carcinoma
Aslı Hızlı Deniz, Elçin Yenigül, Esra Aydemir, Buğra Onat, Hazal Yılmaz, Burçin Asutay, Zarife Yıldırım, Fikrettin Şahin 396

Investigation of Biocompatibility Characteristics of Four Boron Containing Compounds
Yasemin Pazarçeviren, Sema Akbaba, Öykü Irmak Dikkatli 398

BORUN GERİ KAZANIMI VE ÇEVRE
ENVIRONMENT and BORON RECOVERY

Potential Recovery of Boron from Salar Brine by Alcohols
Abdoul Fattah Kiemde, Victoria Flexer, Jérôme Marin, Alexandre Chagnes 401

A New Approach to Solve Industrial Borax Solution Waste Problem
Ayşegül Okumuş Ermiş, Mehmet Emre Kenar, Fatma Elif Genceli Güner 403

Application of Eutectic Freeze Crystallization for the Recovery of Boric Acid Solution
Mohammadreza Akbarkermani, Fatma Elif Genceli Güner 405

Tesis Atık Sularından Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemiyle Bor Uzaklaştırılması
Erkan Ertürk, Halit Baloğlu, Tolga Acar Yeşil 407

Li-Seçimli Tutucu Malzemeler Kullanarak Yüklü Liç Çözeltilerinden Lityum Kazanımı
Zeynep Aktosun, Abdullah Obut, İsmail Girgin, Abdulkerim Yörükoğlu 409

Emet Konsantratör Atık Sularından Solvent Ekstraksiyonu ile Bor Giderimi
Halit Baloğlu, Erkan Ertürk 411

BORON2022 Başkanları / Chairmen of BORON2022

- Prof. Dr. Abdulkadir BALIKÇI (TENMAK Başkanı)
- Prof. Dr. İsmail KOYUNCU (İTÜ Rektörü)
- Serkan KELEŞER (ETİ MADEN Genel Müdürü)
- Prof. Dr. Abdulkerim YÖRÜKOĞLU (TENMAK BOREN Başkanı)

Yürütme Kurulu / Executive Committee

- Prof. Dr. Ömer ŞAHİN (Chairman – İTÜ)
- Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN (İTÜ)
- Prof. Dr. Mustafa KUMRAL (İTÜ)
- Prof. Dr. Gülhayat SAYGILI (İTÜ)
- Prof. Dr. Cevat Bora DERİN (İTÜ)
- Assoc. Prof. Dr. M. Şeref SÖNMEZ (İTÜ)
- Assoc. Prof. Dr. İpek Akın KARADAYI (İTÜ)
- Dr. Ayşe ARİFOĞLU (İTÜ)
- Dr. Cemile YERLİKAYA (İTÜ)
- Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE (Hitit University)
- Kazım FERAH (TENMAK)
- Ümit Zeynep USLU (TENMAK)
- Dr. Zeynep TOPSAKAL (TENMAK BOREN)
- Dr. Serap TOPSOY KOLUKISA (TENMAK BOREN)
- Dr. Sinem KARAKAŞ (TENMAK BOREN)
- Beyhan SAYIN (TENMAK BOREN)
- M. Nasuh ARIK (TENMAK BOREN)
- Cihan ESEROĞLU (TENMAK BOREN)
- Derya MARAŞLIOĞLU (ETİ MADEN)
- Emin TÜRK (ETİ MADEN)

Bilim Kurulu / Scientific Committee

- Prof. Dr. Abdulkerim YÖRÜKOĞLU – Boron Research Institute
- Prof. Dr. Abdullah OBUT – Hacettepe University
- Prof. Dr. Adem KURT – Gazi University
- Prof. Dr. Ahmet YOZGATLIGİL – Middle East Technical University
- Prof. Dr. Akın AKDAĞ – Middle East Technical University
- Prof. Dr. Ali ÇIRPAN – Middle East Technical University
- Prof. Dr. Ali ERDEMİR – Argonne National Laboratory
- Prof. Dr. Aydın GÜNEŞ – Ankara University
- Prof. Dr. Ayşen TEZCANER – Middle East Technical University
- Prof. Dr. Ayşen YILMAZ – Middle East Technical University
- Prof. Dr. Barbara ALBERT – TH Darmstadt
- Prof. Dr. Bilal DEMİREL – Erciyes University
- Prof. Dr. Bilgin KAFTANOĞLU – Atılım University
- Prof. Dr. Birgül KARAN – Hacettepe University
- Prof. Dr. Cafer SAKA – Siirt University
- Prof. Dr. Clara VIÑAS TEIXIDOR – Institut de Ciència de Materials de Barcelona
- Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE – Hitit University
- Prof. Dr. Erdal ÇELİK – Turkish Aerospace
- Prof. Dr. Emin ÇİFTÇİ – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Fatih AKKURT – Gazi University
- Prof. Dr. Fatih ALGI – Aksaray University
- Prof. Dr. Fatih KILIÇASLAN – Sivas University of Science and Technology
- Prof. Dr. Feridun BOYLU – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Francesc TEIXIDOR BOMBARDÓ – Institut de Ciència de Materials de Barcelona
- Prof. Dr. Gerd Patrick BIENERT – Technical University of Munich
- Prof. Dr. Gülay BULUT – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Gülay ÖZKAN – Ankara University
- Prof. Dr. Gülhan ÖZBAYOĞLU
- Prof. Dr. Gültekin GÖLLER – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Güven ÇANKAYA – Yıldırım Beyazıt University
- Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Halil DEMİR – Siirt University
- Prof. Dr. Hakan ATEŞ – Gazi University
- Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ – Kütahya Dumlupınar University
- Prof. Dr. Hatem AKBULUT – Sakarya University
- Prof. Dr. Hülya KURŞUN – Cumhuriyet University
- Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN – Gazi University
- Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. İbrahim DİNÇER – Yıldız Technical University
- Prof. Dr. İbrahim OKUR – Sakarya University
- Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU – Atatürk University
- Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK – Sabancı University
- Prof. Dr. İsmail GİRGİN – Boron Research Institute
- Prof. Dr. Lokman KUZU – Karabük University
- Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR – Bursa Teknik University
- Prof. Dr. Mehmet DOĞAN – Erciyes University
- Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Mehmet Suat SOMER – Koç University
- Prof. Dr. Mehmet YILDIZ – Sabancı University
- Prof. Dr. Metin GÜRÜ – Gazi University
- Prof. Dr. Mike BECKETT – Bangor Univesity
- Prof. Dr. Mustafa KARAMAN – Konya Technical University

- Prof. Dr. Nalan KABAY – Ege University
- Prof. Dr. Narayan S. HOSMANE – Northern Illinois University
- Prof. Dr. Nuran AY – Eskişehir Technical University
- Prof. Dr. Onuralp YÜCEL – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Rafet BOZDOĞAN – Turkish Aerospace
- Prof. Dr. Saip Nami KARTAL – Istanbul University
- Prof. Dr. Sait GEZGİN – Selçuk University
- Prof. Dr. Süleyman TABAN – Ankara University
- Prof. Dr. Servet TİMUR – Istanbul Technical University
- Prof. Dr. Şafak Gökhan ÖZKAN – Türkisch-Deutsche Universität
- Prof. Dr. Şükrü TALAŞ – Afyon Kocatepe University
- Prof. Dr. Yuri GRIN – MPI CPfS Dresden
- Prof. Dr. Zafer EVİS – Middle East Technical University
- Assoc. Prof. Dr. Abdullah CEYHAN – Konya Technical University
- Assoc. Prof. Dr. Birgül BENLİ – Istanbul Technical University
- Assoc. Prof. Dr. Bihter ZEYTUNCU GÖKOĞLU – Istanbul Technical University
- Assoc. Prof. Dr. Burcu SAVAŞKAN – Karadeniz Technical University
- Assoc. Prof. Dr. Buğra ÇİÇEK – Yıldız Technical University
- Assoc. Prof. Dr. Caner ÜNLÜ – Istanbul Technical University
- Assoc. Prof. Dr. Duygu AĞAOĞULLARI – Istanbul Technical University
- Assoc. Prof. Dr. Erhan AYAS – Eskişehir Technical University
- Assoc. Prof. Dr. Fatma Elif GENCELİ GÜNER – Istanbul Technical University
- Assoc. Prof. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ – Istanbul Technical University
- Assoc. Prof. Dr. M. Sait İZGİ – Siirt University
- Assoc. Prof. Dr. Nuray KARAPINAR – General Directorate of Mineral Research and Exploration
- Assoc. Prof. Dr. Özge BALCI – Koç University
- Assoc. Prof. Dr. Ramazan KARSLIOĞLU – Yıldırım Beyazıt University
- Assoc. Prof. Dr. Sabit HOROZ – Sivas University of Science and Technology
- Assoc. Prof. Dr. Sedat SÜRDEM – Gazi University
- Assoc. Prof. Dr. Sinan KUTLUAY – Siirt University
- Assis. Prof. Dr. Ayşe YÜKSEKDAĞI – Istanbul Technical University
- Assis. Prof. Dr. Bengi YILMAZ – University of Health Science
- Assis. Prof. Dr. Mehmet Emin PAŞAOĞLU – Istanbul Technical University
- Assis. Prof. Dr. Nuri SOLAK – Istanbul Technical University
- Dr. Abdi AYDOĞDU – Boron Research Institute
- Dr. David M. SCHUBERT – Metropolitan State University
- Dr. Monika WIMMER – University of Hohenheim
- Dr. Neşe ÖZTÜRK KÖRPE – Eskişehir Osmangazi University
- Dr. Osman OKUR – The Scientific and Technological Research Council of Turkey
- Dr. René FRANK – Technische Universität Braunschweig

CEVHER HAZIRLAMASI

MINERAL PROCESSING

Kolemanit Ara Ürünlerinin Alternatif Yöntemlerle Zenginleştirilmesi

Özgün Cem Özgür[1], Ergin Gülcan[1], Özgür Özcan[1], Eren Caner Orhan[1], Ş. Levent Ergün[*1]

[1]Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü (ozgun.ozgur@hacettepe.edu.tr)

GİRİŞ

Kolemanit minerali, fiber optik, yarı iletkenler, güneş pilleri vb. sektörler açısından önemli bir hammadde olan borun ticari açıdan en önemli kaynağıdır. Bu çalışma kapsamında özellikle -25 ve -3 mm tane boyuna sahip ara ürünlerin kazanımı üzerinde durulmuştur. İlgili cevherin Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü bünyesindeki kapsamlı prosesi neticesinde doğal olarak ortaya çıkan bu ara ürün stoğunun ekonomiye kazandırılması için cevher hazırlama çözümlerinin geliştirilmesi bu çalışmanın kapsamını oluşturmaktadır. Bu sırada elde edilen -25+3 mm ve -3+0.2 mm ara ürün stoklarının yönetimi ve tekrar kazanımına yönelik nihai bir çözüm üretilebilmesi aracıyla detaylı karakterizasyon testlerini takip eden ek zenginleştirme yöntemlerinin uygulanabileceği görülmektedir.

METOTLAR

Deneysel çalışmalar kapsamında yıkama, aşındırmalı karıştırma, ağır sıvı testleri ve detaylı flotasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bünyesinden kil uzaklaştırılarak hazırlanan numunelere farklı koşul ve dozajlarda petrol bazlı sülfonat tipi ve yağ asidi tipi toplayıcılar ile flotasyon deneyleri uygulanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar sonucunda kolemanit ara ürünlerinin B_2O_3 içeriğinin yaklaşık %26-28 civarında olduğu ve kalsit, talk, silikat ve dolomit minerallerinden ayrılarak satılabilir kaliteye ulaşılabildiği görülmüştür. Kimyasal analiz sonuçları, sınıflandırma ile Al_2O_3, CaO, MgO vb içeriklerinin ince fraksiyonlara doğru artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. MLA sonuçları ise, -300 µm boyutundaki fraksiyonda kolemanit serbestleşme derecesinin %93 seviyesinde olduğunu ortaya koymaktadır. Bunlara ek olarak detaylı kalitatif kil analizleri -25 µm fraksiyonunun çoğunlukla montmorillonit minerali içerdiği gözlenmiştir.

*Bu çalışmada kullanılan veriler, "Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı" ile birlikte yürütülen projeden elde edilmiştir.

Tablo 1. Petrol bazlı sülfonat tipi toplayıcı ile yapılan flotasyon deney sonuçları

Ürün		Tenör (%)				Verim (%)			
Cinsi	Ağırlık (%)	B_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	B_2O_3	CaO	MgO	SiO_2
Flotasyon Test-2 1. sıyırma	1.93	47.75	29.22	0.71	1.07	2.60	1.79	1.37	0.89
Flotasyon Test-2 2. sıyırma	16.27	41.40	29.19	0.64	0.99	18.94	15.04	10.37	6.95
Flotasyon Test-2 3. sıyırma	50.84	39.47	29.77	0.67	1.21	56.44	47.93	33.93	26.56
Flotasyon Test-2 4. sıyırma	8.99	39.22	30.20	0.79	1.48	9.91	8.60	7.08	5.75
Flotasyon Test-2 Batan	21.96	19.60	38.31	2.16	6.31	12.11	26.64	47.25	59.84
Besleme	100.00	35.56	31.58	1.00	2.32	100.00	100.00	100.00	100.00

VARILAN SONUÇLAR

Sonuçlar, ara ürünlerdeki kil minerallerinin kolemanit yüzeyinden aşındırmalı karıştırma ile uzaklaştırılmasını takiben flotasyon ile ara ürünlerin %40.05 tenör ve %87.89 B_2O_3 verimiyle zenginleştirilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir.

REFERANSLAR

Türkiye İçin Önemli Bir Maden: Bor An Important Ore for Turkey: Boron Hakan YİĞİTBAŞIOĞLU. [cited 2022 Sep 5]; Available from: www.a-m.de

Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Yılı Programı Ankara 2000. 2001 [cited 2022 Sep 5]; Available from: http://ekutup.dpt.gov.tr/program/2001/2001.pdf

H_3BO_3 Kullanarak Yüklü Liç Çözeltilerinden ZnO Çöktürülmesi

Cavit Kumaş[1], Abdullah Obut[2]

[1]Gümüşhane Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü (ckumas@gumushane.edu.tr)
[2]Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü (aobut@hacettepe.edu.tr)

GİRİŞ

Ülkemizde, çok sayıda simitsonit ($ZnCO_3$) cevher rezervi bulunmakta olup bu cevherlerin değerlendirilmesinde hidrometalurjik yöntemler kullanılabilmektedir. Direkt veya ısıl önişlemleri takiben $ZnCO_3$ cevherlerindeki çinkonun NaOH liçiyle seçimli olarak çözeltiye alınmasına ilişkin literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktayken (örn: Frenay, 1985; Zhao ve Stanforth, 2000; Ehsani vd., 2019; Kumas ve Obut, 2021) liç sonrası oluşan yüklü çözeltilerdeki çinkonun eldesine ilişkin çalışma sayısı oldukça sınırlıdır (örn: St-Pierre ve Piron, 1986; Liu vd., 2011). NaOH liçi sonrası oluşan yüklü çözeltilerdeki çinko, seyreltme veya asitlendirmeyle, $Zn(OH)_4^{-2} \leftrightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$ genel tepkimesi (Moezzi vd., 2011) uyarınca ZnO formunda çöktürülebilir. Dolayısıyla, bu çalışmada, doğal ve ısıl önişlemden geçirilmiş yerel bir $ZnCO_3$ cevher numunesinin (%24,22 ZnO) NaOH liçi sonrası oluşan yüklü çözeltilerindeki çinkonun borik asit (H_3BO_3) kullanarak ZnO formunda çöktürülmesi üzerine çalışılmıştır.

METOTLAR

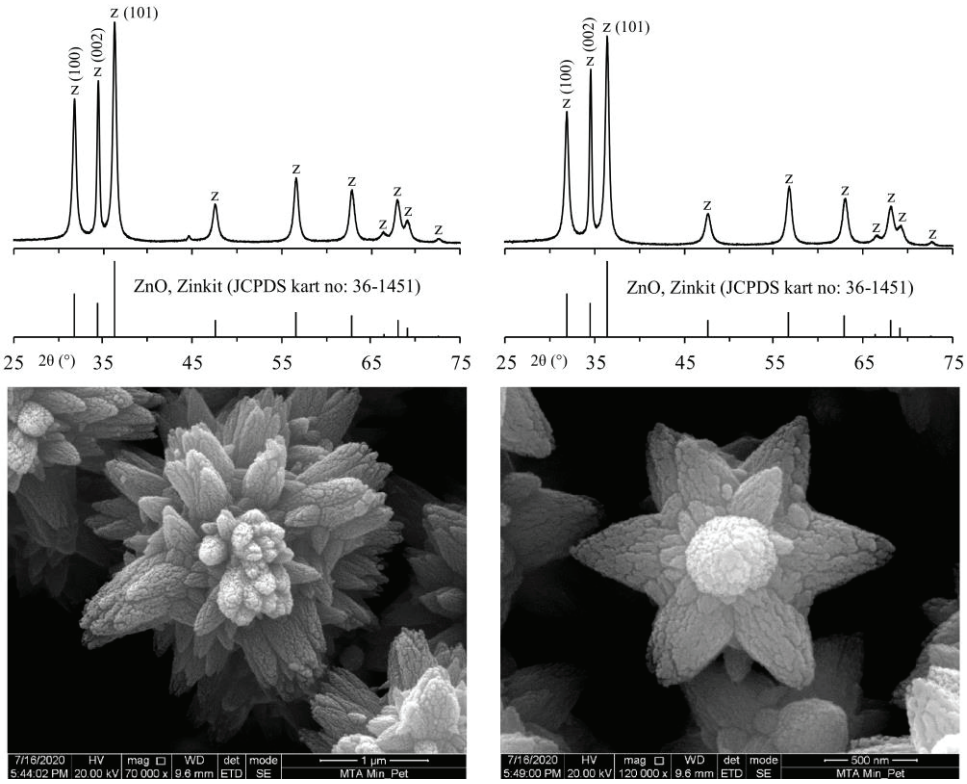
Doğal ve ısıl önişlemden (450°C) geçirilmiş numunelerin 3 M NaOH çözeltisinde ayrı ayrı liç edilmeleri sonrası oluşan iki farklı çinko yüklü alkali çözelti üzerine hacimlerinin yaklaşık on iki katı miktarında ~0,3 M H_3BO_3 çözeltisi (95°C) karıştırma varlığında eklenmiştir. Bu yolla oluşan süspansiyonlardaki çökeltiler katı/sıvı ayrımıyla ayrılmış, suyla yıkanmış ve 105°C'de kurutulmuştur. Doğal ve ısıl önişlemden geçirilmiş numuneler ile H_3BO_3 çözeltisi kullanarak elde edilen çökeltilerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri (Rigaku, CuKα) belirlenmiş, (100), (002) ile (101) düzlemlerine ait kristal boyları hesaplanmış ve taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri (FEI-Inspect F50) çekilmiştir. Kıyaslama amacıyla, su ve H_2SO_4 çözeltisi kullanarak da çöktürme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Doğal ve ısıl önişlemden geçirilmiş numuneler ile H_3BO_3 çözeltisi kullanarak elde edilen çökeltilerin XRD desenleri (Şekil 1) oluşan çökeltilerin ZnO olduğunu göstermektedir. Her iki çökeltinin desenleri referans ZnO'nun XRD deseniyle uyumlu olmakla birlikte, 2θ(°) ~34,4 değerindeki (002) pik şiddetlerinin, (100) ile (101) pik şiddetlerine kıyasla daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca, çöktürmeyle elde edilen her iki ZnO çökeltisinin (002) düzlemlerine ait kristal boylarının, (100) ile (101) düzlemlerine ait kristal boylarından ~1,5-2 kat daha uzun olduğu da belirlenmiş olup (Tablo 1) bu durum *c*-ekseni tercihli büyümeyi işaret etmektedir (Oliveira vd., 2003). Diğer taraftan, doğal numune kullanarak elde edilen ZnO'nun farklı çap ile uzunluklara sahip elipsoid şekilli tanelerin oluşturduğu çiçek benzeri bir yapıda olduğu ve ısıl önişlemden geçirilmiş numune kullanarak elde edilen ZnO'nun ise benzer boyutlu elipsoidal tanelerin oluşturduğu yıldız şekilli bir yapıda olduğu Şekil 1'den görülebilmektedir.

Tablo 1. ZnO çökeltilerinin (100), (002) ile (101) düzlemlerine ait hesaplanan kristal boyları (nm)

Numune	(100)	(002)	(101)
Doğal	23,2	35,9	23,5
Isıl önişlemden geçirilmiş	20,6	43,1	21,6



Şekil 1: Doğal (sol) ve ısıl önişlemden geçirilmiş (sağ) numuneler ile H_3BO_3 çözeltisi kullanarak elde edilen çinko oksit (z: ZnO) çökeltilerine ait XRD desenleri (üst) ve SEM görüntüleri (alt).

VARILAN SONUÇLAR

Doğal ve ısıl önişlemden geçirilmiş $ZnCO_3$ cevher numunesinin NaOH liçi sonrası oluşan yüklü çözeltilerindeki çinkonun H_3BO_3 kullanarak farklı morfolojilere sahip ZnO katıları halinde çöktürülebileceği bu çalışma kapsamında ilk kez gösterilmiştir. Doğal cevher numunesi kullanımı sebebiyle oldukça farklı bileşenleri de içeren yüklü çözeltilerle yapılan bu çalışmanın, saf çinko bileşikleri kullanılarak tekrarlanması yoluyla H_3BO_3'ün ZnO morfolojisi üzerine olan etkisi tam olarak ortaya çıkarılabilir. Bu yolla da istenilen morfolojiye sahip farklı özelliklerdeki ZnO katılarının sentezlenebileceği öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, desteğinden ötürü Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı (ÖYP)'na teşekkür eder.

REFERANSLAR

Ehsani, İ., Ucyildiz, A., Obut, A., Leaching behaviour of zinc from a smithsonite ore in sodium hydroxide solutions, Physicochem. Probl. Mi. 55, 407-416, 2019.

Frenay, J., Leaching of oxidized zinc ores in various media, Hydrometallurgy 15, 243-253, 1985.

Kumas, C., Obut, A., Effect of heating on structure and leaching characteristics of a zinc carbonate ore, Physicochem. Probl. Mi. 57, 23-32, 2021.

Liu, Q., Zhao, Y., Zhao, G., Production of zinc and lead concentrates from lean oxidized zinc ores by alkaline leaching followed by two-step precipitation using sulfides, Hydrometallurgy 110, 79-84, 2011.

Moezzi, A., Cortie, M., McDonagh, A., Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles, Dalton T. 40, 4871-4878, 2011.

Oliveira, A.P.A., Hochepied, J.F., Grillon, F., Berger, M.H., Controlled precipitation of zinc oxide particles at room temperature, Chem. Mater. 15, 3202-3207, 2003.

St-Pierre, J., Piron, D.L., Electrowinning of zinc from alkaline solutions, J. Appl. Electrochem. 16, 447-456, 1986.

Zhao, Y., Stanforth, R., Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores, Hydrometallurgy 56, 237-249, 2000.

Investigation of Humidity Absorbtion of Anhydrous Borax

Şafak Gökhan Özkan[1], Mustafa Karhan[2], Mukden Uğur[1]

[1]Turkish-German University, The Institute of the Graduate Studies in Science and Engineering, Department of Robotics and Intelligent Systems, Beykoz, Istanbul
(safak.ozkan@tau.edu.tr) (mugur@tau.edu.tr)
[2]Cankiri Karatekin University, Vocational School, Electronics and Automation Department, Cankiri
(mustafa.karhan@karatekin.edu.tr)

INTRODUCTION

Anhydrous borax is produced from the calcination, dehydration and melting of borax decahydrate or pentahydrate in special kilns at about 800-900ºC. In order to reveal the humidity absorbtion of representative anhydrous borax samples from Eti Maden's Kirka Borax Works, systematic weight measurements in open air and a controlled atmosphere were performed at certain time intervals in autumn 1995 in this study. For modelling the humidity absorbtion of the samples by time, a graphical illustration was developed by analyzing the change in temperature and relative humidity in various environments.

METHODS

The samples at particle size of minus 1 plus 0.125 mm were homogenously prepared by coning-quartering method forming 6 small cones having 50-60 grams weight and 15-20 mm height each on previously tared 125 mm diameter watch glasses. Each samples were firstly placed in a desiccator for a few hours and their weights were recorded. The first three samples, which were weighed, were placed in a steel cabinet under normal room conditions with a thermometer to determine the temperature and a hygrometer to measure the relative humidity in the air. Although the second three samples were placed together with a thermometer and a hygrometer in a steel cabinet in a different room, a large tray containing 500-600 grams of water was placed in the cabinet to create a saturated environment in terms of relative humidity in the air. The weight gain in the anhydrous borax samples in both environments and the changes in the temperature and relative humidity in the environment depending on time were recorded at regular intervals for about two months in autumn 1995. Before weighing the samples, they were kept in a desiccator for a few hours and the surface moisture was removed.

RESULTS AND DISCUSSION

In the humidity absorption tests carried out for approximately 60 days, the weight gain in the first three samples kept in the normal room environment can be seen in Figure 1 and the ones in humid environment conditions are seen in Figure 2.

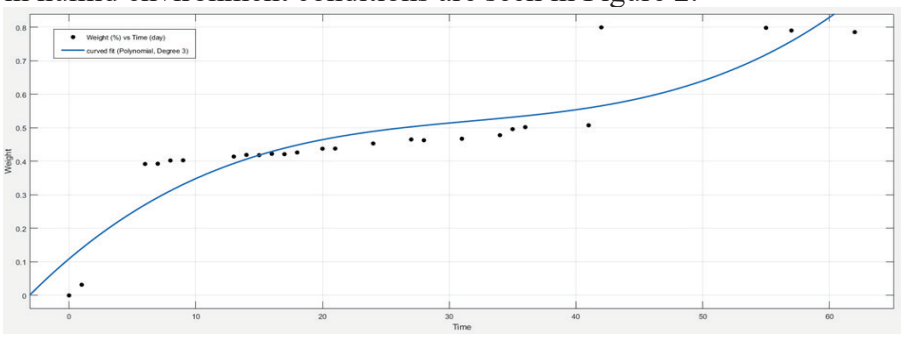


Figure 1: Weight Change of Anhydrous Borax Samples in Normal Environment

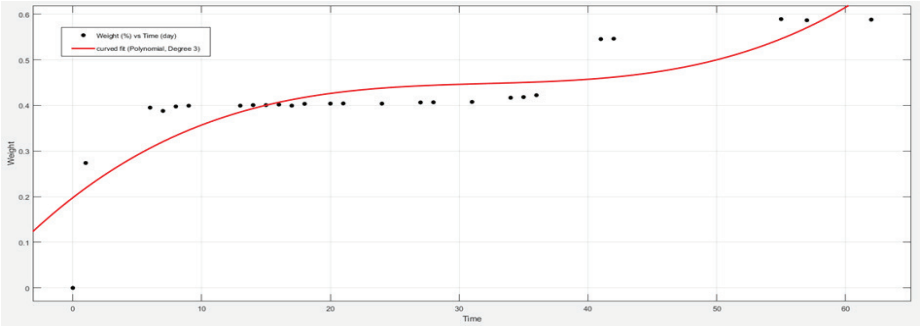


Figure 2: Weight Change of Anhydrous Borax Samples in Humid Environment

It is known that as the ambient temperature increases, the amount of water vapour that the air can carry increases. In addition, the increase in ambient temperature has a positive effect on the kinetic energies of the molecules, causing reactions to occur faster. In the experimental studies, the fact that the temperature in the normal environment was higher than that in the humid environment led to an increase in the amount of water vapour in the air, and the weight gain in the samples kept in the normal environment was higher than the samples kept in the humid environment at lower temperature and higher relative humidity. Therefore, both environments used in experimental studies should be considered separately due to temperature differences. In addition, it has been understood that an environment where the ambient temperature can be kept constant and humid and normal conditions can be provided together should be used in order to make a healthy comparison.

CONCLUSION

The natural humidity absorption data of anhydrous borax samples were measured as a result of experiments carried out in two different environments, and the samples were originally intended to be produced (- 1 + 0.125 mm particle size) and during approximately two-month storage period in autumn 1995, roughly gained weight by absorbing 1% moisture on average.

REFERENCES

Rumble, J.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics-2021-2022, 102nd ed., CRC Press, ISBN 9780367712600, 2021.

Akbay, E., Altiokka, M. R., Kinetics of borax dehydration by thermal analysis, Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering, 18 (3) 713-719, 2017.

Sahin, O., Bulutcu, A.N., Production of high bulk density anhydrous borax in fluidized bed granulator, Chemical Engineering and Processing, 41, 135–141, 2002.

Kocakucak, S., Akcay, S, Ayok, T., Koroglu, J.H. , Savasci O.T., Tolun, R.,Production of anhydrous crystalline borax in fluidized bed, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (4) 1424, 1996.

Ozkan, S. G., Investigation of Affinity for Humidity of Anhydrous Borax, Etibank Boron Research Centre Report, No: 30, Menderes, Izmir, 1996.

PAZARI, EKONOMİSİ ve POLİTİKALARI

BORON MARKET, ECONOMICS and POLICIES

Bor: Ar-Ge Faaliyetleri ve Ekonomisi

Prof. Dr. Abdulkerim Yörükoğlu[1]

[1]Gazi Üniversitesi (kerimyor@gmail.com)

GİRİŞ

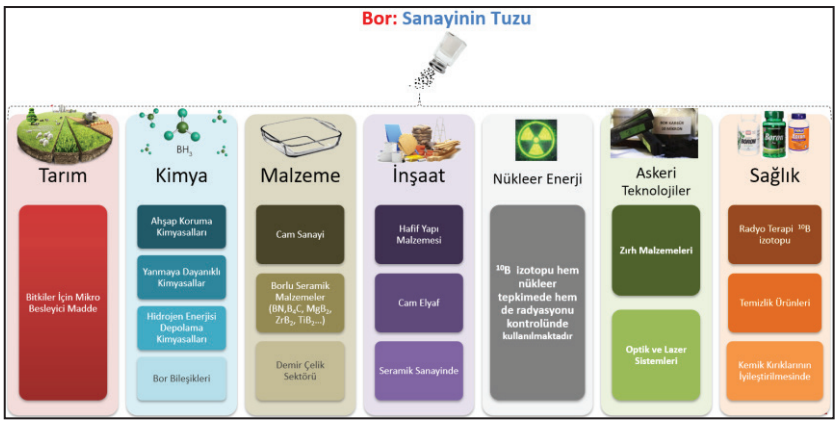
Ülkemiz bulunduğu jeolojik kuşak itibariyle mineral çeşitliliği bakımından dünyanın zengin ülkeleri arasındadır. Türkiye'de 70'in üzerinde mineralin üretimi yapılmaktadır. Türkiye, mineral çeşitliliği açısından dünyada 10. sırada, üretim bakımından 27. sırada yer almaktadır. Dünya piyasalarında önemli 90 çeşit mineralden sadece 13 tanesi ülkemizde bulunmamaktadır. Ülkemizin maden kaynaklarına göz atıldığında en fazla öne çıkan bor madenidir [1].

Bor, element olarak doğada B^{10} ve B^{11} olarak adlandırılan iki ayrı kararlı izotoptan oluşmaktadır. B10 izotopunun doğada bulunma oranı %19,1-20,3 olup B11'in ise %79,7-80,9'dur. Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada 230'dan fazla bor minerali bulunmakta olup tinkal, kolemanit, üleksit ve kernit ticari açıdan en yaygın olanlarıdır [2]. Ülkemiz dünya bor rezervlerinin %73,3' üne sahiptir yani bir anlamda "Bor'un Anavatanı" dır.

2021 yılında dünya bor üretim kapasitesinin yaklaşık 5,7 milyon ton, üretiminin ise 4,27 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu kapsamda, dünya toplam bor tüketiminin 2021 yılında bir önceki yıla göre %39 artarak yaklaşık 4,27 milyon ton civarında gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Dünya bor pazarının %59'u Eti Maden tarafından karşılanmaktadır onu %27 ile ABD ve %14 ile diğerleri izlemektedir [2].

METOTLAR

Borun; mukavemet arttırıcı, ısı yalıtıcı, alev geciktirici-duman bastırıcı, antimikrobiyal etken madde, süperiletken, kanser önleyici, katı yağlayıcı, radyasyon ve savunma zırhı, enerji taşıyıcı-depolayıcı, bitki besleyici ve temizleyici gibi bilinen birçok etkisi bulunmaktadır. Bu özelliklerine nedeniyle "Sanayinin Tuzu" diyebileceğimiz bor, kimya, malzeme, otomotiv, inşaat, nükleer enerji, savunma sanayi, temizlik ve deterjan, cam, seramik, sağlık, tarım sektörleri başta olmak üzere uzay ve hava araçları, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim, polimerik malzemeler, nanoteknolojiler ve metalurji gibi sanayinin 250' den fazla alanında kullanılmaktadır. Borun başlıca sektörel uygulama alanları Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: Borun sektörel uygulama alanları.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bor, nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla rafine bor ürünleri şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Bor minerallerinin en fazla tüketildiği alan cam sektörüdür. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında akışkanlığını artırmakta, son ürünün yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükseltmektedir. Bor oksit özellikle; borosilikat cam, tekstil tipi ve izolasyon tipi cam elyaflarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Seramik sanayinde çoğunlukla sır ve fritlerde kullanılmaktadır. Seramik sırlarında kullanılan bor oksit oranı ağırlıkça %8-24 arasında değişir. Sırlarda bor oksitin temel fonksiyonu, cam ve malzeme arasında ısısal açıdan uyum sağlamak ve sırın ısısal genleşme katsayısını düzenlemektir. Çimento üretiminde %8 oranında kolemanit kullanılarak tüketilen bor, klinker pişirme sıcaklığını düşürmekte ve çimentonun özelliklerini iyileştirmektedir. Borlu çimento; mukavemet, su ve gaz geçirgenliği, hidratasyon ısısı gibi parametreler açısından portland çimentosuna göre daha iyi özellikler sergilemektedir. Hidratasyon ısısının düşük olması özellikle kütle betonlarında soğutma ihtiyacını önemli oranda azaltmaktadır. Bor bileşikleri, yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve çapaksız sıvı oluşturma özellikleri nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

VARILAN SONUÇLAR

Dünya Akademiası her yıl bor ile ilgili yaklaşık 7.000 makale ve 13.000 adet de patent yayınlamaktadır. Bu çalışmaların %30'u da borlu malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum önümüzdeki dönemde bor içerikli ürün ve malzemelerin daha çok karşımıza çıkacağının bir göstergesidir.

Ülkemizin, bu önemli madeninden hakettiği şekilde faydalanabilmesinin yolu, Bor ile ilgili bilginin üretilmesi, paylaşılması, tekniğin ve tecrübenin geliştirilmesi, yani Ar-Ge'nin yapılması ve bunun sonucu olarak yeni ürün ve teknolojilerin üretilmesi ile sağlanabileceği bilinmektedir. Bu doğrultuda Bor cevherinden bilgi ve teknolojiye dayalı ekonomik değer üretilmesini hedefleyen TENMAK-BOREN Bor Araştırma Enstitüsü üniversiteler, kamu araştırma kurumları ve özel sektörle işbirliği içinde projeler yürütmekte, neticesinde üretilen bilginin paylaşımını sağlamakta ve sonuçta bor ile ilgili sürdürülebilir yenilikler sağlamaya çalışmaktadır.

TENMAK-BOREN bünyesinde; Borlu Kaplama Araştırma Laboratuvarı, Borlu Malzemeler Araştırma Laboratuvarı, Borlu Biyoteknoloji Araştırma Laboratuvarı, Organobor ve Polimer Araştırma Laboratuvarı ile Borlu Kompozit Malzemeler Araştırma Laboratuvarı kurulmuştur. Bu kapsamda Bor Atıklarından Lityum Kazanımı, İzotop Zenginleştirmesi, Borlu Yanmaz Çadır, Borlu Kaplamaların Geliştirilmesi, Yapı Malzemelerinde Borun Kullanılabilirliği, Borlu Yüksek Entropi Alaşımlarının Sentezi, Çinko Borat, Baryum Metaborat, Metal Floroborat, Borlu Organik Bileşikler ve Polimerlerin Sentezi, Borlu Reçineler, Borlu Tutkallar, Borlu Süngerler, Borlu Kanser İlaçları, Online Analiz Cihazı Geliştirilmesi gibi konularda projeler yürütülmekte olup bu bağlamda, TENMAK-BOREN Bor Araştırma Enstitüsü'nce bilgiye ulaşmak, üretilen bilgiyi teknolojiye dönüştürmek ve böylece ülkemize faydalı, katma değeri yüksek bor ürünleri üretmek için çalışmalar yapmaya devam edilmektedir.

REFERANSLAR

[1]. On Birinci Kalkınma Planı (2019-2023) Madencilik Politikaları Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Kalkınma Bakanlığı, Ankara, 2018.
[2]. Bor Sektör Raporu 2021, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2022.

BOR KİMYASALLARI

BORON CHEMICALS

State of Art in Commercial Production and Use of Elemental Amorphous Boron Produced by Magnesiothermal Process

Mehmet Suat Somer[1,2], Selçuk Acar[1], Kamil Kiraz[1]

[1]Pavezyum Kimya, Gebze/KOCAELI (e-mail: msomer@pavezyum.com)
[2]Koç University, Sarıyer/ISTANBUL (e-mail: msomer@ku.edu.tr)

INTRODUCTION and METHODS

The production of elemental amorphous boron by Moissan technique is actually a SHS (Self-Propagated High-Temperature Synthesis) process [1] using boron oxide and magnesium as starting chemicals. The reaction is strongly exothermic (~ 2300° C) and yields a coke-like product which can be converted by acid leaching to a black powder containing 86-88 %-wt amorphous boron (B-86). Higher purity grades such as 90-92%-wt (B-90) and 95-97%-wt (B-95) can be achieved by further purification processes [2,3]. The most important application area of the boron powders is the field of energetic materials (pyrotechnique) since boron is the element with third highest combustion energy in PSE (Periodic System of Elements).

The above mentioned three commercially available boron powders reveal due to their different morphology, particle size and surface area significantly different properties which define their field of application. The greatest part of the commercial production of elemental boron goes to air-bag industry (ignitor) followed by defense industry (solid propellants for rockets and missiles) and metallurgy (refractories, cutting tools, catalysts) and Rare Earth (RE) magnets ($Nd_2Fe_{14}B$).

CONCLUSION

PavTec (Pavezyum Kimya) is a Turkish company operating the elemental amorphous boron production since 2011 with a capacity of 10 tons/year. In this presentation we will report on the recent industrial and academic updates on the manufacturing elemental accumulated throughout the last decades. Furthermore, past, present and future developments and trends will be as discussed together with the role of PavTec in the global boron market.

ACKNOWLEDGEMENT

Authors would like to thank BOREN for their support through funding the R&D projects of Pavezyum that built the scientific background of large-scale nano boron production. We would also like to thank TÜBİTAK for their financial support.

REFERENCES

1) A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, *Self-propagated high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds*, Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol 204, N 2, pp 366-369, 1972.
2) US PATENT 2,897,056, Production of Elemental Boron by Magnesium Reduction,1956.
3) Flükiger R., *MgB_2 Superconducting Wires Basics and Applications*, Word Scientific ,
2 nd edition, Geneva, Switzerland, 2016.

θ-Metallacarboranes: Robust and ractical. Why is it so difficult for them to be given more recognition?

Francesc Teixidor[1]

[1] Institut de Ciencia de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus de la UAB, Bellaterra, Spain (teixidor@icmab.es)

Ever since Ralph Rudolph published in 1976 "Boranes and Heteroboranes: A Paradigm for the Electron Requirements of Clusters?" with its scheme showing deltahedra and deltahedral fragments for closo, nido, and arachno boranes and heteroboranes today many of these vertices can be transition metals, **TM**, main group and even group 1 and 2 elements. All these that contain **TM** are commonly named metallaboranes or metallacarboranes, depending in whether they have carbon or not. It might seem that metallacarboranes would have to be those whose **TM** is part of the cluster, but the **TM** can be in the cluster or outside in which case the borane or carborane acts as a ligand. Among these, those that are related to the icosahedron are usually the most stable and therefore most likely to be useful for applications in catalysis, materials and medicine, among others. It is not surprising that $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, whose structure is that of an icosahedron, is probably the most aromatic[1] of the existing molecules. The linking of two icosahedra with predominantly boron atoms via a common vertex can only take place via a metal, usually a TM. Most likely inspired by ferrocene, these species were historically referred to as sandwich metallocarboranes. But this is an old view; to begin with, the metal in a metallacarborane is part of a strong aromatic system, the icosahedron, whereas in ferrocene, the metal is not part of the strong aromatic system which is the cyclopentadienyl. In the former we say that it has global aromaticity while in the latter it has local aromaticity. We will refer to them as θ-shaped metallacarboranes of which $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-}C_2B_9H_{11})_2]^-$, and $[3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-}C_2B_9H_{11})_2]^-$, are among the most stable.[2] Notably, these **TM** centers are redox active making them even more tempting for electrochemical studies.[3] In this lecture we will present some applications that show their great potential.[4-6]

REFERENCES

1. Poater, J.; Solà, M.; Viñas, C.; Teixidor, F. Aromaticity and Three-Dimensional Aromaticity: Two sides of the Same Coin? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12191-1219
2. Poater, J.; Viñas, C.; Bennour, I.; Escayola, S.; Solà, M.; Teixidor, F. Too Persistent to Give Up: Aromaticity in Boron Clusters Survives Radical Structural Changes. *J. Am. Chem. Soc*. **2020**, *142*, 9396−9407.
3. Núñez, R; Tarrés, M; Ferrer-Ugalde, A; Fabrizi de Biani, F; Teixidor, F. Electrochemistry and Photoluminescence of Icosahedral Carboranes, Boranes, Metallacarboranes, and Their Derivatives. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14307-14378.
4. Xavier, JAM; Fuentes, I; Nuez-Martinez, M; Kelemen, Z; Andrio, A; Vinas, C; Compan, V; Teixidor, F How to Switch from a Poor PEDOT:X Oxygen Evolution Reaction (OER) to a Good One. A Study on Dual Redox Reversible PEDOT:Metallacarborane. *J. Mater. Chem. A* **2022,** DOI10.1039/d2ta02079c.
5. Guerrero, I; Saha, A; Xavier, JAM; Vinas, C; Romero, I; Teixidor, F Noncovalently Linked Metallacarboranes on Functionalized Magnetic Nanoparticles as Highly Efficient, Robust,

and Reusable Photocatalysts in Aqueous Medium. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2020,** 12, 56372-56384.

6. Xavier, JAM; Vinas, C; Lorenzo, E; Garcia-Mendiola, T; Teixidor, F Potential application of metallacarboranes as an internal reference: an electrochemical comparative study to ferrocene**)** *Chem. Commun***. 2022,** 58, 4196-4199.

Reductive Al−B σ-Bond Formation in Alumaboranes: Facile Scission of Polar Multiple Bonds

Zeynep Güven[1], Lars Denker[1], Daniela Wullschläger[1], Juan Pablo Martínez[2] ,Bartosz Trzaskowski[2], René Frank[1]

[1]Technical University of Braunschweig (z.gueven@tu-braunschweig.de)
[2]University of Warsaw (b.trzaskowski@cent.uw.edu.pl)

INTRODUCTION

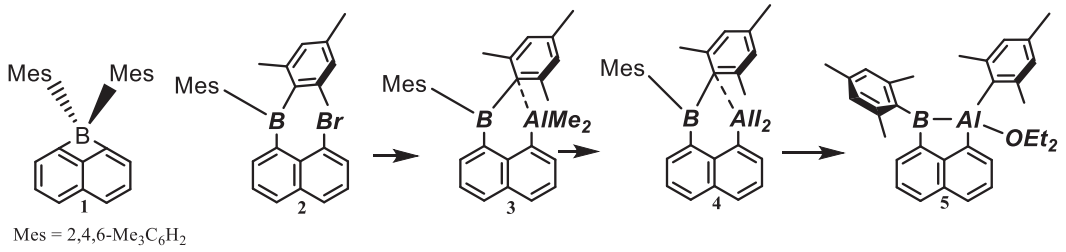
Aluminum is the third most abundant element in Earth's crust and occurs predominantly in the form of oxide and silicate minerals. The availability, low cost and nontoxicity of this element have widely stimulated early applications of its compounds, which especially holds for aluminum organometallic reagents on laboratory and industrial scale.[1] The formation of the inherent Al−C bond in organoaluminum compounds is commonly facile, and synthetic approaches include i) oxidative addition of organic halides to elemental aluminum, ii) salt metathesis of lithium or magnesium organyls with aluminum halides, and iii) reactions of mercury organyls with elemental aluminum in transmetallation reactions. In contrast, for boron-carbon´s neighbor in the periodic table-such a general methodology is absent, which accounts for the currently limited number of representative compounds with Al−B bonds and the lack of understanding of their chemical reactivity. In this study, we present facile access to an alumaborane species with electron precise Al−B σ-bond. The reductive rearrangement of 1-(AlI_2), 8-($BMes_2$) naphthalene (Mes=2,4,6-$Me_3C_6H_2$) affords the alumaborane species cyclo-(1,8-$C_{10}H_6$)-[1-Al(Mes)(OEt_2)-8-B(Mes)] with a covalent Al−B σ-bond.

METHODS

Synthesis details, NMR spectra, crystallographic data, and detailed computational investigations and optimized Cartesian coordinates (PDF) are provided in the section Supporting Information (SI), which is available free of charge.

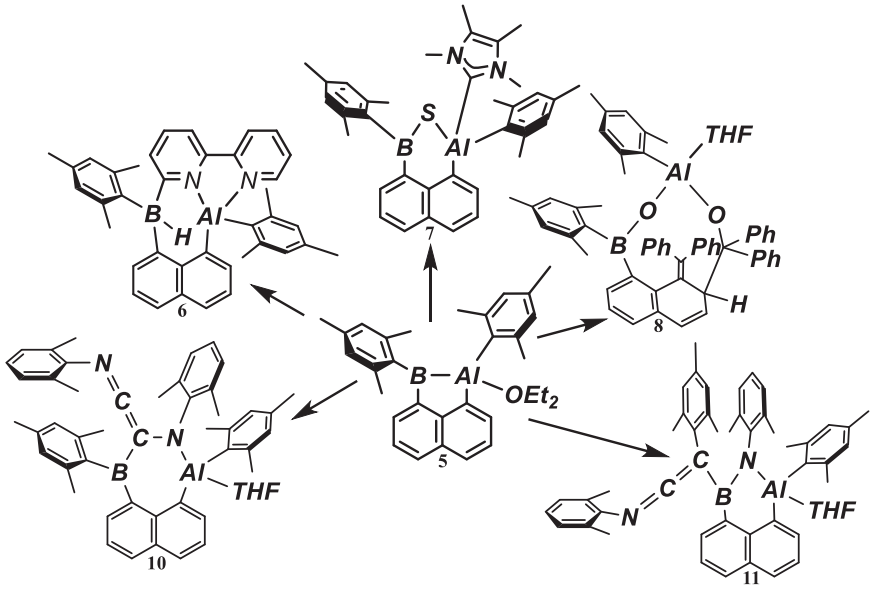
RESULTS AND DISCUSSION

Our approach to systematic Al−B bond formation was inspired by previous work by Gabbaï, who developed convenient access to aryl borate anion **1** with a $BMes_2$ moiety in a bridging position of the peri-disubstituted naphthalene scaffold (Scheme **1**). We considered the peri-disubstituted naphthalene scaffold as a suitable template to preorganize the elements aluminum and boron in a spatial vicinity for the enforcement of covalent Al−B bonds. Thus, we commenced our study with the literature known starting material **2** [2] and introduced the aluminyl group $AlMe_2$ via the lithiation-salt elimination procedure. The resulting heteronuclear Al/B naphthalene **3** was reacted subsequently with aluminum-(III) iodide, which afforded derivative **4** with the diiodoaluminyl moiety AlI_2. The reaction of **4** with potassium graphite in diethyl ether afforded compound **5**.



Scheme 1. Synthesis of Compound **5**.

For further investigation on the reactivity, compound **5** was reacted respectively with 2,2′-bipyridine (resulted with Compound **6**), tetramethyl imidazoline-2-thione (resulted with Compound **7**), benzophenone (resulted with Compound **8**), and 2,6-dimethylphenyl isocyanide (resulted with Compound **10** and **11**). (Scheme **2**).



Scheme 2. The reactivity of Compound **5** and the resulted compounds.

CONCLUSIONS

In conclusion, we have elaborated a reliable synthesis of alumaborane **5** in the form of its diethyl ether adduct, which contains a rare example of an electron precise Al−B σ-bond. Access to **5** is facilitated by an unprecedented intramolecular reductive rearrangement in **4**, which involves migration of a mesityl entity from boron to aluminum and Al−B σ-bond formation. While adduct formation at the Lewis acidic boron or aluminum centers proved to be difficult, compound **5** readily reacted with thermodynamically stable polarized multiple bonds, i.e. C=S, C=O, and C≡N. There spective final products **7**, **8**, and **11** showed complete rupture of these bonds with neat insertion of the heteroatom into the Al−B bond and incorporation of the de-elemented fragment into the resulting product. This reactivity of the Al−B bond is in contrast to Al−C bonds in organometallic reagents, for which commonly addition reactions to these motifs are observed. The reactivity of 5 towards unpolarized multiple bonds, i.e. C=C and C≡C in (internal and terminal) alkenes and alkynes, was also investigated.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was kindly funded by the "Fonds der Chemischen Industrie (FCI)", and "Deutsche ForschungsgemeinschaftDFG –FR 3329/5-1 and FR3329/3-1" and UMO-2016/23/G/ST5/ 04297 Beethoven 2 grant from the National Science Centre (Poland). We are kindly indebted to the "***Turkish National Institute of Boron –BOREN***" for a PhD scholarship ***(Z.G.),*** to the "Heinrich-Böll-Stiftung" for a PhD scholarship (L.D.) and to the National Agency for Academic Exchange for the Ulam programme scholarship (J. P.M.).

REFERENCES

[1] Witt, H. W. Roesky, Curr. Sci.2000,78, 410-430.

[2] A. Tsurusaki, T. Sasamori, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, K. Nagura, S. Irle, N. Tokitoh, Angew. Chem. Int. Ed.2011, 50, 10940-10943; Angew. Chem.2011, 123, 11132-11135.

Large Scale Production of Elemental Nano Boron Powder

Selçuk Acar[1], Mehmet Suat Somer[1,2]

[1]Pavezyum Kimya, Gebze/KOCAELI (e-mail: sacar@pavezyum.com)
[2]Koç University, Sarıyer/ISTANBUL (e-mail: msomer@ku.edu.tr)

INTRODUCTION

The present work is focusing on the large scale (>100 kg/year) production of high purity (>99% B) elemental boron in fully amorphous form. The production route for the commercially available elemental boron in the first step is based on the reduction of B_2O_3 with magnesium, which is also known as metallothermal or Moissan method. The further purification of the products occurs via acid leaching. However, during the reaction of B_2O_3 and Mg, poorly crystallized Mg_2B_{25} is formed as the major byproduct - besides some B_6O and B_7O - which cannot be removed by conventional acid treatment [1, 2]. According to the literature, the most suitable production methods for high purity elemental boron are the reduction of BCl_3 with hydrogen gas at elevated temperatures - yielding diborane gas (B_2H_6) as the intermediate - or pyrolysis of pure diborane gas [3-5]. As diborane consists of only boron and hydrogen, its thermal decomposition yields only boron in solid form and hydrogen gas. The problems with diborane gas are the availability, price and toxicity. High purity (>99.99%) diborane is commercially available for 1500 €/tank (28 g gas per tank) and requires 6 months for shipping. In addition, diborane is extremely toxic and explosive when exposed to atmospheric air. It burns rapidly when combined with oxygen and water forming boric acid [6, 7].

METHODS

The novelty in our approach in obtaining high purity amorphous boron is the development of a synthesis technique for "*on-demand-diborane*" which can be *in-situ* pyrolyzed to the elements at T>573 K. Beside the above mentioned reaction of BCl_3/H_2 gas, there are several methods for the preparation of B_2H_6 reported in the literature [3, 4, 8, 9]. A great majority of them are solvent based reactions requiring further purifications and removal of solvents. Solid state reactions are easier to handle and do mostly not need additional refining. In the last ten years new B_2H_6 production methods were introduced one of which is the metathesis reaction of metal chlorides with alkaline metal boron hydrides via ball-milling [9, 10].

In the present study, the time-consuming ball milling process was replaced by "gentle heating" of the mixture of the solid reactants which were pressed to pellets beforehand. In our studies, the gas phase pyrolysis of B_2H_6 yielded >98.5% pure amorphous boron. The rest is oxygen impurity resulting from the surface oxidation of the very reactive sub-micron (<300 nm) boron particles, nitrogen as in the form of surface nitride.

CONCLUSIONS

The methods described in this work have been utilized in the production site of Pavezyum Kimya for more than 10 years and over 100 kg/year elemental nano boron production has been achieved safely and successfully.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors of this work would like to thank BOREN for their support through funding the R&D projects of Pavezyum that built the scientific background of large-scale nano boron production.

REFERENCES

1. Giunchi, G., THE REACTIVE Mg-LIQUID INFILTRATION TO OBTAIN LONG SUPERCONDUCTING MgB2 CABLES, 2009, EDISON SpA: Milano.

2. J. Kortus, I.I.M., K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, L. L. Boyer, Superconductivity of Metallic Boron in MgB2. PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2001. 86(20): p. 4656-4659.

3. Eberhard Amberger, W.S., Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Volume 21981, Berlin: Springer-Verlag.

4. Thomas Onak, L.B., Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Compounds Volume3-1. 8 ed, ed. K.-C. Bushbeck. Vol. 3-1. 1987, Berlin: Springer-Verlag.

5. JANSEN, L.H., BORON, ELEMENTAL, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology2001. p. 132-138.

6. Mikhailov, B.M., THE CHEMISTRY OF DIBORANE. RUSSIAN CHEMICAL REVIEWS, 1962. 31(4).

7. Shriver, D., Inorganic chemistry1999, Oxford: Oxford University Press.

8. Karl Beeker, M.K.D., Gmelin Handbuch der Anorganishen Chemie, Bor-Halogen-Verbindungen, ed. K. Niedenzu1978, Berlin: Springer-Verlag.

9. Lawrence Barton, T.O., Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Boron Compounds Volume 4-1a. 8 ed, ed. J. Faust. Vol. 4-1a. 1994, Berlin: Springer-Verlag.

10. Vladimir V. Volkov, K.G.M., Mechanochemical reactions in the chemistry of boranes. Inorganica Chimica Acta, 1999. 289: p. 51–57.

Transition Metal Complex Cation Heptaborate Structures

Ahmet Genç[1], Kazım Köse[2], Dursun Ali Köse[1]

[1]Hitit University, Department of Chemistry
(gencoahmet1988@gmail.com, dalikose@hitit.edu.tr)
[2]Hitit University, Department of Joint Courses
(kazimkose@hitit.edu.tr)

INTRODUCTION

Heptaborate structures with transition metal complex cations were synthesized. Infrared spectra of heptaborate salt structures (HSS) and especially the peaks of $\nu(\text{-M-N})_{phen}$ and $\nu(\text{-M-N})_{prid}$ stretching vibrations indicating the presence of transition metal complex were confirmed. Hydroxide stretching vibrations of the B-OH bonds present in the structures and asymmetric and symmetrical stretching vibrations confirmed the presence of four trigonal borate molecules in the structures. Thermal analysis degradation curves of anionic HSS whose stabilizing cation is transition metal cation revealed that the hydrate waters located outside the coordination sphere in all structures. In general, it was observed that the experimental and theoretical mass losses (E&T-ML) of the degradation step of the hydrate water loss of the molecules were in good agreement. As the second degradation step of HSS, the removal of water in amounts that can be attributed to the removal of -OH groups. E&T-ML were compatible with each other. Combustion degradation of organic ligands was observed as the final degradation step of HSS with metal cation complexes.

METHODS

Synthesis of heptaborate structures was performed by mixing boric acid, distilled water, 1,10 phenanthroline and pyridine through reflux. After all reactions completed, acetate was removed from the medium by heating. Characterization was performed using elemental analysis, melting point determination, FT-IR, TGA/DTA analysis, UV analysis, X-ray diffraction (XRD) analysis methods.

RESULTS AND DISCUSSION

Infrared spectra of HSS have confirmed the peaks of $\nu(\text{-M-N})_{phen}$ and ν $(\text{-M-N})_{prid}$ stretching vibrations. As the characteristic peaks of the HSS, the –OH stretching vibrations of the B-OH bonds exist. The asymmetric and symmetrical $\nu(\text{-B-O})_{BO3asym}$ and $\nu(\text{-B-O})_{BO3sym}$ stretching vibrations confirm the presence of four trigonal borate molecules. The recorded thermal degradation of the anionic HSS whose stabilizing cation is the transition metal cation complex have E&T-ML in harmony with the step involving the degradation of hydrate waters for manganese cations (exp. 3.71% and theo. 3.94%) in the range of 73-130°C. In the first decomposition step of the HSS with a cobalt cation center, two hydrated waters were removed in the range of 61-121°C. The E&T-ML of the degradation step for the loss of hydrate water were also compatible with each other (exp. 3.86% and theo. 3.92%). The first decomposition step of the HSS with nickel metal cation belongs to the removal of two hydrated waters. The corresponding hydrate water decomposition in HSS containing copper cation, on the other hand, belongs to the separation of two waters in a single step in the range of 63-124°C (exp. 3.49% and the. 3.90%). As the second degradation step of HSS, removal of 5/2 units of water can be attributed to the removal of –OH groups in the heptaborate ring in all structures in the form of water vapor. For the manganese, cobalt, nickel and copper cation complex, the E&T-ML (exp. 5.62% and theo. 4.92%, exp. 5.78% and theo. 4.90%, exp. 4.71% and theo. 4.90%, and den. 5.35% and theo. 4.88%) were found in the range of 132-160, 123-155, 126-175, and 125-154°C, respectively.

CONCLUSIONS

According to the results of chemical composition analysis, the suggested formulations of heptaborate salt structures with mixed ligand (neutral 1,10-phenenthroline and pyridine molecules) transition metal (Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} and Cd^{2+}) complexes are as follows.

$[Mn(C_{12}H_8N_2)_2(C_5H_5N)_2](B_7O_9(OH)_5).2H_2O$ (I)
$[Co(C_{12}H_8N_2)_2(C_5H_5N)_2](B_7O_9(OH)_5).2H_2O$ (II)
$[Ni(C_{12}H_8N_2)_2(C_5H_5N)_2](B_7O_9(OH)_5).2H_2O$ (III)
$[Cu(C_{12}H_8N_2)_2(C_5H_5N)_2](B_7O_9(OH)_5).2H_2O$ (IV)
$[Zn(C_{12}H_8N_2)_2(C_5H_5N)_2](B_7O_9(OH)_5).2H_2O$ (V)
$[Cd(C_{12}H_8N_2)_2(C_5H_5N)_2](B_7O_9(OH)_5).2H_2O$ (VI)

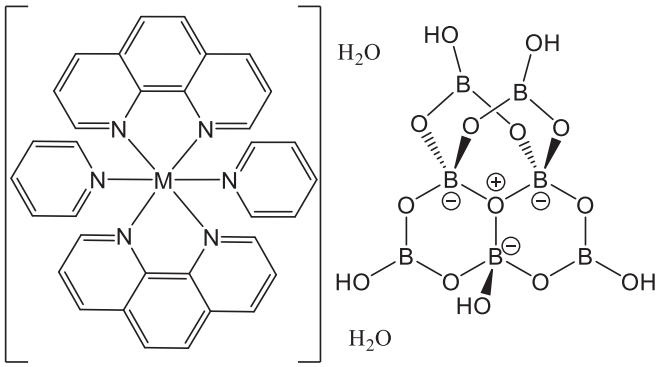


Fig. 1: Possible structural formulas of heptaborate salts with cationic transition metal-centered complex structures.

The presence of a transition metal complex as well as the presence of four trigonal borate molecules in the structures was confirmed. The polyborate derivatives in all structures are similar to each. Due to the similar degradation characteristics of the molecules, it is clear that the hydrate waters located outside the coordination sphere. According to the literature and chemical composition analysis, it is suggested that the borate structure supports the heptaborate rings (Figure 1). Electronic spectrum transitions and magnetic susceptibility data confirm the coordination geometries of the metal cations complexes in octahedral (regular octahedral) structure [1-5].

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors hugely indebted to the Hitit University Scientific Research Projects Coordination Unit for the project with a grant number as FEF19004.19.002.

REFERENCES

1. Schubert, D.M., et al., Synthesis and structure of a new heptaborate oxoanion isomer: B7O9 (OH) 52−. Inorg. Chem., 47 4740-4745, 2008.
2. Liu, Z.-H. and L.-Q. Li, A new hydrated cesium heptaborate Cs2 [B7O9 (OH) 5]: Synthesis and crystal structure. Cryst. Growth Des., 6 1247-1249, 2006.
3. Altahan, M.A., et al., A new polyborate anion,[B7O9 (OH) 6] 3−: Self assembly, XRD and thermal properties of s-fac-[Co (dien) 2][B7O9 (OH) 6]· 9H2O. Inorg. Chem. Commun., 59 95-98, 2015.
4. Chen, C.-A., R. Pan, and G.-Y. Yang, Syntheses and structures of a new 2D layered borate and a novel 3D porous-layered aluminoborate. Dalton Trans., 49 3750-3757, 2020.
5. Huang, J.-H., et al., Li2CsB7O10 (OH) 4: A deep-ultraviolet nonlinear-optical mixed-alkaline borate constructed by unusual heptaborate anions. Inorg. Chem., 58 1755-1758, 2019.

Catalytic Effect of Boron Compounds on Low Temperature Carbon Dot Decorated Gold Nanoparticle Synthesis

Volkan Can[1], Zeliha Cansu Canbek Özdil[2], Fikrettin Şahin[1]

[1]Department of Genetics and BioEngineering, Faculty of Engineering and Architecture, Yeditepe University (volkan.can@yeditepe.edu.tr, fsahin@yeditepe.edu.tr)
[2]Department of Material Science and Nanotechnology Engineering (cansu.canbek@yeditepe.edu.tr)

INTRODUCTION

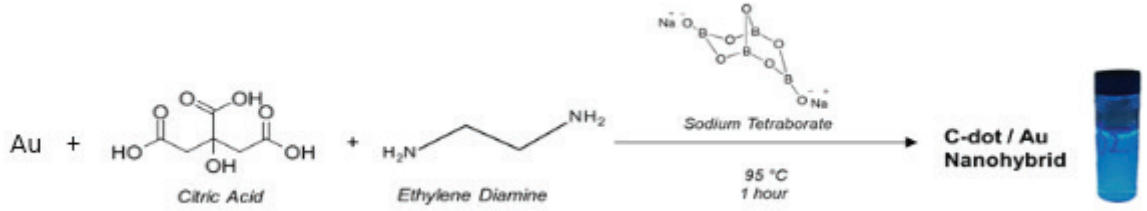
Use of nanohybrids as photodiagnostic tools for cancer bioimaging reside in the fact that these materials possess extraordinary properties that single nanoparticle counterparts do not show [1]. Such hybrid systems obtained by integrating one type of nanoparticle with another type can be very suitable for multimodal diagnosis due to significantly improved signal-to-noise ratio, easy modification of surface chemistry and selectivity generated with the new hybrid component.

Fluorescence contrast agents such as carbon quantum dots (C-dot), which are obtained by reacting the aqueous solutions or solid forms of commonly available chemical compounds such as citric acid and polyethyleneimine at high temperature, are the latest technology due to their fluorescence emission stability, biocompatibility, low toxicity, and cheap and easy production possibilities [2]. By combining C-dots with gold nanoparticles, it is possible to obtain unique materials having both fluorescent activity and plasmonic activity. This is because gold nanoparticles generate a specific signal called surface plasmon resonance (SPR) in the ultraviolet and visible region band of the electromagnetic spectrum as a result of electromagnetic excitation. Yet, production of C-dot/Au nanohybrids requires high temperatures. Even then, the yield of conversion is limited.

Within the scope of this study, we have studied the effect of boron compounds on synthesis of C-dot/Au nanohybrid system synthesis.

METHODS

Sodium tetraborate (STB) and boric acid (BA) were selected as catalytic additives for the Gold/Citric Acid (CA)/Ethylenediamine (EDA) hybrid system. 1% (mol) STB relative to CA content was added to the system. Table 1 shows the composition of different reaction mixtures. All reactions were carried out at 95 C.



RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 (a) shows the absorption properties of the hybrid nanoparticles in UV/Vis range. Dramatic increase of absorption values at 295 nm and the shoulder at 354 nm shows that STB has a pronounced effect on the properties of synthesized nanohybrids. Figure 1 (b) is the DLS results for the samples that are synlesized with STB. Figure shows that nanoparticles are already formed at this system. Figure 1 (c) is the fluorescence emission values of the

nanohybrids. As shown in the figure, the samples with STB has more than 1,5 fold increase in the fluorescence emission.

Table 1. The chemical compositions of different samples

Sample Code	Citric Acid (M)	EDA (M)	Gold Source / Volume	Boron Source / Concentration (mM)
C1	0.4	0.38	$HAuCl_4$ / 25 µL	-
C2	0.4	0.38	Au Nanoparticle (67 nm) / 100 µL	-
C3	0.4	0.38	Au Nanoparticle (23 nm) / 100 µL	-
O1	0.4	0.38	$HAuCl_4$ / 25 µL	Sodium Tetra Borate (4 mM)
O2	0.4	0.38	Au Nanoparticle (67 nm) / 100 µL	Sodium Tetra Borate (4 mM)
O3	0.4	0.38	Au Nanoparticle (23 nm) / 100 µL	Sodium Tetra Borate (4 mM)
O4	0.4	0.38	$HAuCl_4$ / 25 µL	Boric Acid (4 mM)
O5	0.4	0.38	Au Nanoparticle (67 nm) / 100 µL	Boric Acid (4 mM)
O6	0.4	0.38	Au Nanoparticle (23 nm) / 100 µL	Boric Acid (4 mM)

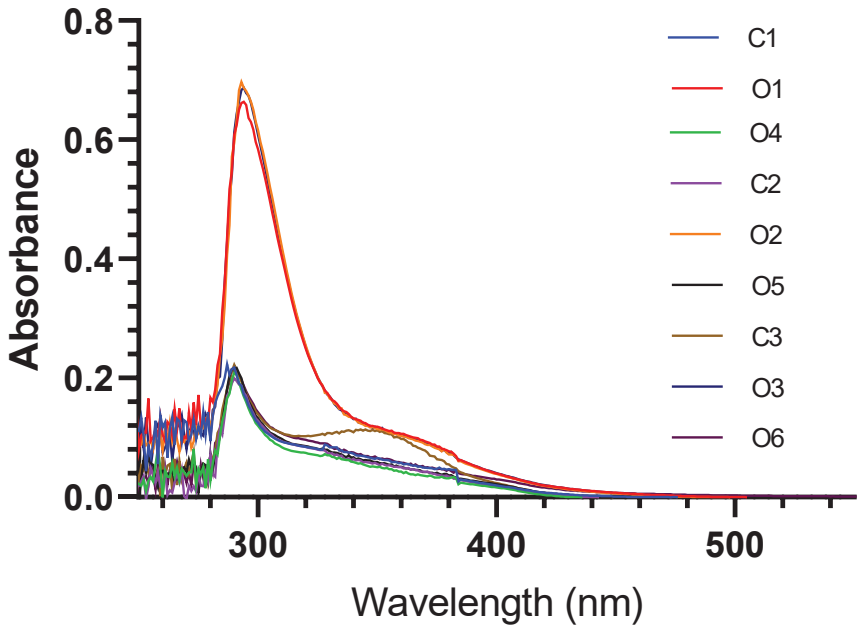


Fig. 1. UV/Vis spectrum of Au-Cdot hybrid nanoparticles.

CONCLUSIONS

Compartive study of the effects of two different kind of boron compounds on the low temperature synthesis of Au-Cdot hybrid nanoparticles show that STB has increased the reaction efficiency and has a distinctive effect on the properties of resultant product.

REFERENCES

[1] Xiaojing Liu, Luting Liu, Xiujie Hu, Shuyun Zhou, Rinat Ankri, Dror Fixler, Zheng Xie, *Nano Res.* **11**, 1262–1273 (2018)

[2] Athanasios B. Bourlinos, Georgios Trivizas, Michael A. Karakassides, Maria Baikousi, Antonios Kouloumpis, Dimitrios Gournis, Aristides Bakandritsos, Katerina Hola, Ondrej Kozak, Radek Zboril, Irene Papagiannouli, Panagiotis Aloukos, Stelios Couris, *Carbon*, **83**, 173-179, (2015)

Gözenekli Bor Karbon Nitrür ($B_xC_yN_z$) Sentezi ve Atıksulardan Pb^{+2} Gideriminde Kullanımı

Sibel Şentürk[1], Hale Gürbüz[2]

[1]İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul (senturks16@itu.edu.tr)
[2]İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul (gurbuzh@itu.edu.tr)

GİRİŞ

Kurşun (Pb^{+2}) gibi zehirleyici ağır metalleri içeren endüstriyel atıksular, önemli bir çevre sorunudur. Bu doğrultuda, ağır metalleri gidermek için borlu bileşikler gibi yeni adsorban maddelere ilgi giderek artmaktadır. Rafine boratlardan biri olan borik asit kullanılarak ekonomik değeri yüksek $B_xC_yN_z$ gibi özel bor kimyasalları sentezlenebilir (Peng et al, 2018). $B_xC_yN_z$ üretimi kimyasal buhar birikimi, piroliz, termoliz gibi yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Termoliz yöntemi daha az maliyetli olması, daha az enerji tüketmesi ve büyük ölçeğe daha kolay uygulanmasıyla diğer üretim yöntemlerinden avantajlıdır. Atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılabilen $B_xC_yN_z$'nin termolizle sentezinde çözücü olarak deiyonize su (Peng et al, 2018) ya da etanol (Zhong et al, 2020) kullanılabilir.

Bu çalışmada borik asit ve melamin hammadde; deiyonize su ve etanol de çözücü olarak kullanılarak sabit termoliz sıcaklığında, değişen hammadde besleme oranı ve termoliz süresinde $B_xC_yN_z$ sentezinin gerçekleştirilmesi; ayrıca, hem morfolojik hem de Pb^{+2} adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

METOTLAR

Bu çalışmada çözücü (deiyonize su ve etanol), hammadde besleme oranı (3:1 ve 3:5) ve termoliz süresi (2 ve 4 saat) olarak 3 parametre incelenmiştir. Termoliz sıcaklığı 500°C'de sabit tutulmuştur. Ürünlerin karakterizasyonu XRD, FTIR ve SEM ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen numuneler 0.4 g/L oranında kullanılarak 50 ppm Pb^{+2} çözeltisinde denge konsantrasyonu belirlenerek Pb^{+2} giderme performansı incelenmiştir. Ayrıca, 25-250 ppm aralığında adsorpsiyon izotermleri oluşturulurken, adsorpsiyon kinetiği 5-180 dakika aralığında çalışılmıştır. Adsorpsiyon izotermleri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle, adsorpsiyon kinetiği sözde-ikinci-dereceden kinetik modeli ile değerlendirilmiştir. Tüm adsorpsiyon denemeleri 30°C'de gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerdeki Pb^{+2} konsantrasyonları ICP ile ölçülmüştür.

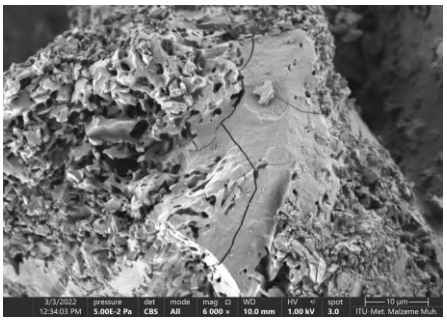
BULGULAR VE TARTIŞMA

$B_xC_yN_z$ sentezi, Tablo 1'de özetlenen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Deiyonize su ortamında en yüksek sentez verimi BCN1'de %57, en düşük sentez verimi BCN3'te %44 olarak belirlenmiştir. Etanol ortamında ise en yüksek verim %60 olarak BCN1E'de, en düşük verim %37 ile BCN4E'de elde edilmiştir. XRD ve FTIR sonuçları $B_xC_yN_z$ sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Sentezlenen numunelerin 50 ppm çözeltilerden Pb^{+2} adsorpsiyonu sonucunda, BCN4'ün 131.35 mg/g, BCN3E'nin 126.81 mg/g ile kendi gruplarındaki en yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip numuneler olduğu görülmüştür. BCN4 ve BCN3E'nin adsorpsiyon izotermlerine göre ise maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 362 mg/g ve 209.5 mg/g bulunmuştur. Her iki numune için Pb^{+2} adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon modeliyle uyumludur, yani tek katmanlı adsorpsiyon

gerçekleşmektedir. 50 ppm'lik Pb^{+2} çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiği çalışması BCN4'ün neredeyse tüm Pb^{+2}'yi, BCN3E'nin ise büyük bir kısmını ilk 5 dakikada uzaklaştırdığını göstermiştir. Kinetik çalışmaları sözde-ikinci-dereceden kinetik modeli ile uyumludur. Bu da adsorpsiyonun kemisorpsiyon mekanizması ile gerçekleşiyor olduğunu düşündürmektedir. En iyi adsorpsiyon sonucuna ulaşılan BCN4'ün SEM görüntülemesinde (Şekil 1) gözenekli bir yapı gözlemlenmiştir.

Tablo 1. Üretim Koşulları

Numune Kodu (Deiyonize Su)	Numune Kodu (Etanol)	Melamin/ Borik Asit Molar Oran	Termoliz Sıcaklığı (°C)	Termoliz Süresi (saat)
BCN1	BCN1E	3:1	500	2
BCN2	BCN2E	3:1	500	4
BCN3	BCN3E	3:5	500	2
BCN4	BCN4E	3:5	500	4



Şekil 1: BCN4'ün SEM Görüntülemesi

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışmada $B_xC_yN_z$ sentezine çözücünün, hammadde besleme oranının ve termoliz süresinin etkileri incelenmiştir. Deiyonize su ortamında sentezlenen BCN4 ve etanol ortamında sentezlenen BCN3E kendi üretim grupları içinde 50 ppm'lik çözeltiden en yüksek Pb^{+2} giderme kapasitesine sahipken, BCN4 bu giderimin neredeyse tamamını ilk 5 dakikada gerçekleştirmektedir. Ayrıca, BCN4 ve BCN3E sırasıyla 362 mg/g ve 209.5 mg/g maksimum Pb^{+2} giderme kapasitesine sahiptirler. Yani, deiyonize su ile 3:5 besleme oranıyla 4 saatte üretilen BCN4 en iyi Pb^{+2} adsorpsiyon performansına sahiptir. Sonuç olarak, $B_xC_yN_z$ üretimi başarılı olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon yöntemi diğer yöntemlere kıyasla daha verimli ve uygun maliyetli olduğu için (Peng et al, 2018), bu ürünlerin adsorpsiyon kullanılarak atıksu arıtımında kullanımı ümit vericidir.

TEŞEKKÜR

İTÜ BAP ve TÜBİTAK BİDEB birimlerine finansal katkılarından; Prof. Dr. Hasancan Okutan, Doç. Dr. Alper Sarıoğlan ve Dr. Öğr. Üyesi Nuri Solak'a araştırma imkanlarını kullanma desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

REFERANSLAR

Peng, D., Jiang, W., Li, F.-F., Zhang, L., Liang, R.-P., & Qiu, J.-D. (2018). One-pot synthesis of boron carbon nitride nanosheets for facile and efficient heavy metal ions removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(9), 11685–11694.

Zhong, Y., Lin, Y., Chen, Q., Sun, Y., & Fu, F. F. (2020). Rapid photo-degradation of various organic dyes with thin-layer boron-doped graphitic carbon nitride nano-sheets under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(2), 103567

Potasyum Tetraborat Tetrahidrat Kristallerinin Partikül Boyut Dağılımı ve Habitine Etki Eden Parametrelerin MSMPR Tipi Kristalizörde İncelenmesi

Resul Biberoğlu[1], Kerem Uslu[1], Sinem Erdemir Guran[1], Emre Öksüz[1], Ömer Şahin[2], Sinan Kutluay[2]

[1]Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu Bor Araştırma Enstitüsü (TENMAK-BOREN), Dumlupınar Bulvarı, No:166 D-Blok, 06530 Çankaya, Ankara (resul.biberoglu@tenmak.gov.tr)
[2]İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ayazağa Kampüsü, 34469, Maslak, İstanbul

GİRİŞ

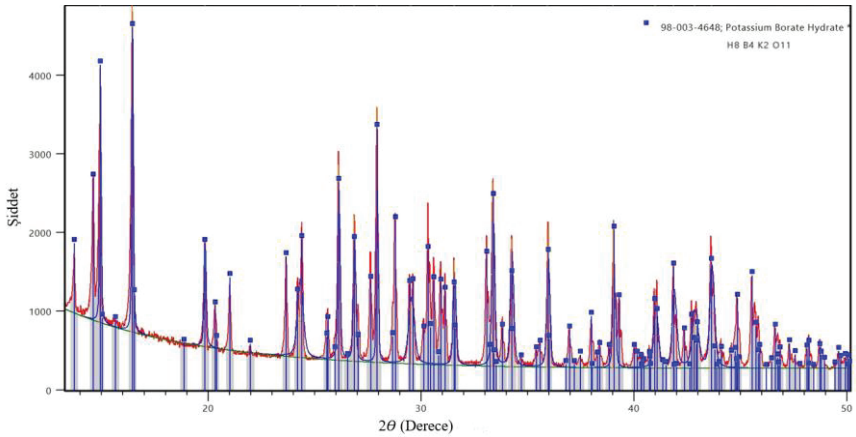
Kristalizasyon prosesi, temel kimyasal bileşiklerden belirli kimyasallara kadar farklı maddelerin üretimi için bir ayırma ve saflaştırma tekniği olarak uygulanmaktadır. Önemli bir endüstriyel proses olan kristalizasyon, aşırı doymuş çözeltilerde çekirdeklenme, ardından bu çekirdeklerin büyümesi ve katı fazın sıvı fazdan ayrılması sürecidir. Endüstriyel kristalizasyon işlemi uzun yıllardır uygulanıyor olmasına rağmen bu süreçteki sorunların çoğuna ne yazık ki çözüm bulunamamıştır. Bunun en önemli nedeni, kristalize malzemeyi etkileyen parametrelerin etkilerinin tam olarak anlaşılmamış ve optimize edilmemiş olmasıdır. Kristalizörde kalma zamanı, besleme akış hızı, karıştırma hızı ve aşırı doygunluk miktarı gibi endüstriyel kristalizasyon parametreleri, kristal alışkanlığı ve kristal boyutu dağılımı üzerinde etkilidir (Kutluay vd., 2017; Kutluay vd., 2020). Potasyum tetraborat tetrahidrat (PTBTH), ülkemizde üretimi yapılmayan ticari öneme sahip bir bor bileşiğidir. Bu bor bileşiği; cam, porselen, aromatik hidrokarbonlarda katalizör olarak, nötron yakalayıcı, yağlayıcılarda, lens çözeltilerinde, deterjanlarda ve kozmetik gibi birçok sanayi dalında uygulama alanı bulmuştur. Bu çalışmada, kalma zamanı, karıştırma hızı, besleme debisi ve pH gibi parametrelerin PTBTH kristallerinin partikül boyut dağılımı ve habiti üzerindeki etkileri MSMPR tipi kristalizörde değerlendirilmiştir.

METOTLAR

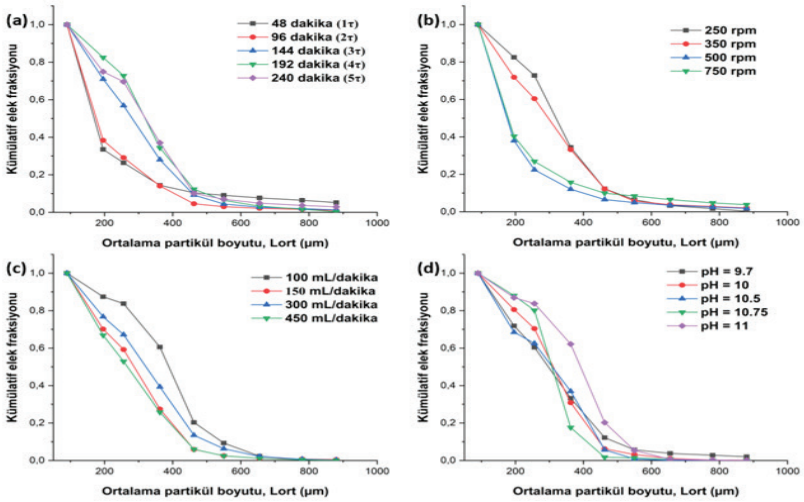
Bu çalışma kapsamında kristalizasyon prosesi gerçekleştirilen PTBTH, potasyum hidroksit ve borik asitin reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Deneylerde kullanılan kristalizör, paslanmaz çelikten imal edilen, 4 akış kesici ve 7,2 L aktif çalışma hacmine sahip sürekli karıştırılan 10 L'lik bir tanktır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Potasyum hidroksit ve borik asidin reaksiyonu sonucu elde edilen PTBTH'nin XRD deseni Şekil 1'de yer almaktadır. Kristalizasyon prosesi çalışmaları, farklı kalma zamanı (48-240 dakika), karıştırma hızı (250-750 rpm), besleme debisi (100-450 mL/dk) ve pH (9.7-11) koşulları altında, PTBTH'ın aşırı doygun çözeltisi ile MSMPR tipi kristalizörde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 1. Potasyum hidroksit ve borik asidin reaksiyonu sonucu elde edilen PTBTH'nin XRD deseni



Şekil 2. MSMPR tipi kristalizörde (a) farklı kalma zamanı, (b) karıştırma hızı, (c) besleme debisi ve (d) pH değerlerinde üretilen PTBTH kristallerinin partikül boyut dağılımı.

VARILAN SONUÇLAR

MSMPR tipi kristalizörde üretilen PTBTH kristalleri için, 192 dakika (4τ) kalma zamanı, 350 rpm karıştırma hızı, 100 mL/dakika besleme debisi ve pH=10,5 optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu proseste, kristalizörde kalma zamanı ve karıştırma hızı parametrelerinin PTBTH kristallerin partikül boyut dağılımı üzerinde oldukça etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 2020-30-06-30-001 numaralı proje ile TENMAK-BOREN tarafından desteklenmiştir.

REFERANSLAR

Kutluay S, Ceyhan AA, Şahin Ö, İzgi MS. 2020. Utilization of In Situ FBRM and PVM Probes to Analyze the Influences of Monopropylene Glycol and Oleic Acid as Novel Additives on the Properties of Boric Acid Crystals. Industrial & Engineering Chemistry Research. 59(19):9198-9206.

Kutluay S, Şahin Ö, Ceyhan AA, İzgi MS. 2017. Design and optimization of production parameters for boric acid crystals with the crystallization process in an MSMPR crystallizer using FBRM® and PVM® technologies. Journal of Crystal Growth. 467:172-180.

Borik Asit Üretiminde Yarı Kesikli Reaktörlerin Avantajı

Fatih KAYA[1] & Ahmet ÖZER[2]

[1]Fırat Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Böl. ELAZIĞ (fatihkaya@firat.edu.tr)
[2]Fırat Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Böl. ELAZIĞ (aozer@firat.edu.tr)

GİRİŞ

Rafine bor kimyasallarından biri olan borik asit kullanım alanına bağlı olarak katkı kimyasalı, ara madde yada hammadde olarak da değerlendirilebilecek oldukça önemli bir bor türevidir. Türkiye'de kolemanit cevheri ile sülfürik asit arasındaki aşağıdaki reaksiyon gereğince üretilmektedir.

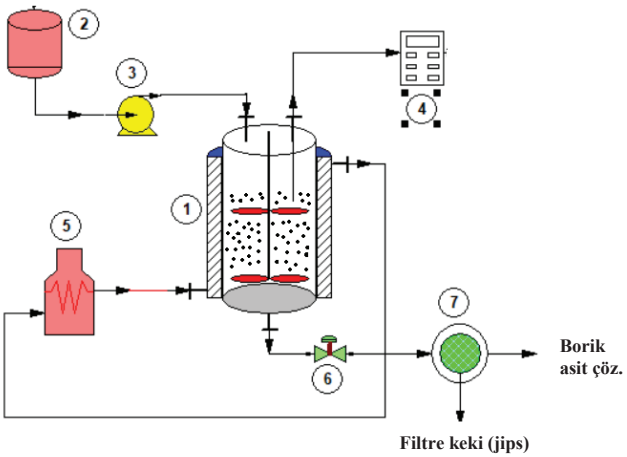
$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(k)} + 2H_2SO_{4(çöz)} + 6H_2O \rightarrow 6H_3BO_{3(çöz)} + 2(CaSO_4.2H_2O)_{(k)}\downarrow$$

Bu reaksiyona göre, ana ürün borik asit ile birlikte yan ürün olarak da yüksek miktarda jips (alçı taşı) oluşmaktadır. Ancak, reaktör ortamında gerçekleşen reaksiyonlar yukarıda ifade edildiği kadar basit değildir. Çünkü kolemanit cevheri saf değildir ve kil, kalsit, kuvars, viçit, sodyum ve magnezyum borat gibi çeşitli yan mineraller içerebilmektedir. Bu yan mineraller de sülfürik asit ile reaksiyona girerler. Özellikle kil minerallerinin kısmı dekompozisyonu bu proseste oldukça önemlidir. Yan reaksiyonlar sonucu oluşan yan ürünler genellikle sülfat tuzu formundadır ve borik asit üretim prosesinde sülfat safsızlığı olarak tanımlanırlar. Sülfat safsızlığı, borik asidin hem birim fiyatını hem de kullanım alanını tayin edebilmektedir. Ayrıca proses çözeltileri içerisindeki sülfat akümülasyonu çeşitli teknik problemlere de sebebiyet verebilmektedir. Bu nedenle borik asit üretim prosesinde sülfat safsızlığının kontrolü önemli bir süreçtir (Kalafatoğlu vd., 2000; Bulutçu vd., 2008).

Safsızlık kontrolünün sağlanması ve ürün veriminin yükseltilmesi için, yan reaksiyon hızlarının (özellikle kil dekompozisyonu) bastırılması ana reaksiyon hızının ise arttırılması gerekir. Bu gereksinim, tam olarak yarı kesikli reaktörlerin çalışma prensibini tarif etmektedir. Bu sebeple, sunulan çalışma kapsamında yarı kesikli reaktör ortamında borik asit üretim prosesi incelenerek verim ve safsızlık parametreleri değerlendirilmiştir.

METOTLAR

Deneysel süreçte Şekil 1'de şematize edilen yarı kesikli reaktör sistemi kullanılmıştır. Bu kapsamda 90 g kolemanit cevheri 730-750 ml saf su ortamında dispers edildikten sonra, reaktöre 0.54 ml/dk akış hızında 2 M sülfürik asit çözeltisi beslenmiştir. Deneyler sülfürik aside göre stokiometrik oranın altındaki ve üstündeki şartlarda gerçekleştirilmiştir.180 ml sülfürik asidin beslendiği durumlar stokiometrik oranın altı, 200 ml sülfürik asidin beslendiği durumlar ise stokiometrik oranın üstü olarak dikkate alınmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 89-90 ^oC karıştırma hızı ise 400 rpm dir. Proses takibi için volumetrik borik asit analizi ve türbidimetrik sülfat analizi tekniklerinden yararlanılmıştır. Sonuçların kıyaslanabilmesi açısından, yarı kesikli reaktör ile aynı şartlar altında kesikli reaktör deneyleri de yapılmıştır.



Şekil 1. Yarı kesikli reaktör sistemi (1. Ceketli cam reaktör 2. H_2SO_4 çözeltisi tankı 3. Peristaltik pompa 4. pH metre ve termometre 5. Sıcak su sirkülatörü 6. Tahliye vanası 7. Vakum filtre)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Elde edilen veriler Tablo 1'de ifade edilmiştir. KR şartlarında stokimetrik oranın üzerinde sülfürik asit kullanılmasına rağmen verim % 90.8 olarak hesaplanmış ve ortamda 6822 ppm sülfat anyonu (SO_4^{2-}) tespit edilmiştir. YKR'de stokiometrik oranın altında çalışıldığı şartlarda dahi elde edilen verim KR ortamından daha yüksektir. Bu durum sülfürik asidin YKR şartlarında daha etkin kullanıldığını işaret etmektedir. Ayrıca, YKR şartlarında tespit edilen sülfat konsantrasyonu KR şartlarına göre oldukça düşüktür.

Tablo 1. YKR ve KR şartlarında verim ve safsızlık parametrelerinin değişimi

Proses parametreleri	**Kesikli reaktör (KR)**		**Yarı kesikli reaktör (YKR)**	
Kullanılan H_2SO_4	180 ml	200 ml	180 ml	200 ml
Üretilen H_3BO_3 (g/L)	71.73	72.6	72.65	79.6
Verim (%)	89.8	90.8	91	99.6
Sülfat konsantrasyonu (ppm)	4177	6822	2726	3730

VARILAN SONUÇLAR

Borik asit üretim prosesinde, yarı kesikli reaktör tipinin kullanılması ile verim değerinde artış safsızlık miktarında ise azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple verim ve safsızlık kontrolü açısından daha avantajlı olduğu düşünülmektedir.

REFERANSLAR

Bulutçu, A.N., Ertekin, C.O. and Celikoyan, M.B.K., Impurity control in the production of boric acid from colemanite in the presence of propionic acid, Chemical Engineering and Processing, 47, 2270-2274, 2008.

Kalafatoğlu, İ.E., Örs, N., Konukman, A.E. ve Özdemir, S.S., Borik asit üretiminde ürün saflığının iyon değiştirici reçine kullanılarak artırılması, IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2000.

Boraks Zayıf Çözeltilerinden Lityum Geri Kazanımı

Derya Maraşlıoğlu[1], Fazlı Cabbar Metin[1], Aysun Durdu Aydın[1], Hasan Can[1], Sevgi Dursun[1], Ayhan Meriç[1], Murat Özer[1], Mustafa Şirin[1]

[1]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 06530
(dmaraslioglu@etimaden.gov.tr)

GİRİŞ

Yüksek enerji yoğunluğu, düşük kütle ve diğer çevresel/performans özellikleri nedeniyle tercih edilen lityum; bataryalar, cam, ilaç, seramik ve porselen sektörlerinde ağırlıklı olmak üzere geniş bir aralıkta kullanılmaktadır [1]. Ülkemizde günümüze kadar ekonomik olarak üretilebilir lityum rezervine rastlanamamış olup lityum üretimi yapılmamakta ve talep ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Başta enerjiye olan ihtiyacın artması sonucunda talebi giderek artan lityum, sahip olduğu teknik özellikler nedeniyle 2018 yılında ABD[2] ve 2020 yılında AB[3] tarafından stratejik ve kritik element listelerine dahil edilmiştir.

Eti Maden İşletmeleri Kırka Bor İşletme Müdürlüğü bünyesinde üretimi yapılan Boraks fabrikalarında oluşan zayıf çözelti fazlalıkları, yapım ve bakım maliyeti yüksek olan özel atık göletlerinde muhafaza edilmektedir. Bu göletlerin değerlendirilerek geri kazanılması ve yeni gölet ihtiyacının ortadan kalkması için kurumumuz projeler yürütmekte ya da projelere destek olmaktadır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar esnasında ekonomik değere sahip olabilecek lityumun atıklarımızdaki varlığı görülerek, 1992'den itibaren ekonomik olarak lityumun geri kazanımına yönelik çalışmalar başlatılmıştır.

Başkanlığımızda yapılan atıkların değerlendirilmesi ve geri kazanılması çalışmaları kapsamında Lityum Karbonat ve diğer lityum yan ürünleri laboratuvar ortamında ekonomik olarak uygun olduğu görülen kurumumuza özgü bir yöntem ile üretilebilmiştir. Dünyadaki geleneksel yöntemlerin dışına çıkılması ve kurumumuza özgü üretim metodu geliştirilmesi nedeniyle patent başvuru süreci başlatılmıştır. Laboratuvar çalışmalarının endüstriyel üretime taşınmasında ara basamak olarak 10 ton/yıl kapasiteli pilot ölçekli tesis kurulmuş olup stratejik ve kritik öneme sahip ekonomik değeri yüksek olan Lityum bileşikleri üretimi gerçekleştirilmiştir. Pilot tesis çalışmaları ışığında yapılması planlanan endüstriyel tesis ile; atık depolama alanının küçüleceği ve göletler için ayrılan bütçe ihtiyacının azalacağı; yan ürün olarak elde edilecek boraks dekahidrat sayesinde fabrikaların üretim randımanlarında artış sağlanabileceği; prosesten elde edilecek temiz su ile fabrikaların ham su ihtiyacının azalmasının sağlanacağı görülmüştür.

METOTLAR

2018 yılından itibaren başlanan laboratuvar çalışmalarından müsbet sonuçlar alınmıştır. Yapılan laboratuvar çalışmaları sonrasında "Lityum Karbonat Pilot Üretim Tesisi" projesine ilişkin termin planı hazırlanmış ve süreç bu termin programına uygun olarak yürütülmüştür. Bu doğrultuda köklü bir teknik altyapıya sahip olan Eti Maden, bünyesinde bulunan farklı disiplinlerin katılımı ile oluşturduğu komisyonlarla teknik şartname hazırlama ve yönetme süreçlerini tamamlamıştır. Bu zaman dilimi içerisinde endüstriyel üretim deneyimi olan çeşitli firmalarla görüş alışverişinde bulunulmuş, pilot tesiste yer alacak ekipmanların belirlenmesi sağlanmıştır. Bu şekilde laboratuvar ölçekli üretimin endüstriyel üretime evrilmesi esnasında karşılaşılabilecek sorunların önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Pilot tesis kurulum işi tamamlandıktan sonra muhtelif zamanlarda yapılan deneme çalışmaları ile 600 ton/yıl kapasiteli endüstriyel tesise ait kurulum

parametreleri oluşturulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kırka Bor İşletme Müdürlüğü Fabrika Zayıf çözeltisi ile 2018 yılında kurumumuz laboratuvarlarında başlatılan ve sonrasında kurulan pilot üretim tesisinde yapılan çalışmalarda elde edilecek 3 farklı ürünün sentezi için üç farklı kademe bulunmaktadır. Bu kademelerin ilkinde zayıf çözelti buharlaştırılarak boraks dekahidrat ortamdan yaklaşık 20°C sıcaklıkta uzaklaştırılmaktadır. İkinci kademede, boraks dekahidratı uzaklaştırılmış kalan çözelti ilk aşamada kullanılan buharlaştırma sistemi (TVR) tekrar kullanılarak ikinci bir buharlaştırma ile Lityum Karbonat sentezi gerçekleştirilmiştir. Yani, kısacası Kurumumuz bünyesinde yaptırılan Pilot Ölçekli lityum üretim tesisi için süreklilik bulunmamakta olup, ilk aşama bitirilip ikinci aşamaya geçilmiştir. Süreklilik arz edecek endüstriyel koşulların belirlenmesi için bu tesiste optimum koşullarda bir üretim çalışması yapılmaya çalışılmıştır. Üçüncü ve son aşamada ise ortamda kalan lityumun geri kazanılması amacıyla ortama fosfat kaynağı eklenerek Lityum Fosfat kristallendirilmiştir. Lityum Karbonat Üretim Teknolojileri Etüdü" projesi kapsamda yapılan çalışmalar sırasıyla şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Zayıf çözelti içeriği analizi, boraks dekahidratın alımı için gerekli buharlaştırmanın yapılması, boraks dekahidratın santrifüjlerden alınması, boraks dekahidrat uzaklaştırılması sonrasında kalan çözeltinin analizi ve Li_2CO_3'ın kristallendirilerek uzaklaştırılması, kalan çözeltinin analizi ve Li_3PO_4 sentezi şeklindedir.

VARILAN SONUÇLAR

Laboratuvar ortamında yapılan çalışmalar ve sonrasında kurulan Pilot tesiste muhtelif zamanlarda gerçekleştirilen deneme çalışmalarında sıvı atık deşarj hacminin %90 oranında azalabileceği; geri kazanılan suyun sistemde tekrar kullanılmasıyla su ihtiyacında %15-25 oranında azalma olabileceği; boraks dekahidrat üretim kapasitesinin artabileceği; geri kazanılan boraks ve su ile fabrika randımanlarının ve üretim maliyetlerinin azaltılabileceği; kurulacak tesisin istihdama katkıda bulunacağı; sıvı atık yönetim sisteminin sürdürebilir olabileceği ve gölet yapımının önüne geçileceği; tamamı ithal edilen kritik lityum bileşiklerinin ekonomik ve çevreye duyarlı bir yolla üretilerek ithalatı azaltabileceği; daha sonra keşfedilebilecek lityum kaynakları noktasında teknik altyapı oluşturmaya katkı sağlayabileceği gibi oldukça fazla çıktının elde edilebileceği görülmüştür.

Devreye alınan pilot tesiste yapılan üretim çalışmaları sonucunda ve sonrasında yapılan saflaştırma yöntemleri ile min. %99,5 saflıkta lityum karbonat elde edilmiştir. Elde edilen lityum karbonat numuneleri ASPİLSAN tarafından lityum iyon pil deneme çalışmalarında kullanılmış olup, sonuçlarının müspet olduğu görülmüştür. Bilindiği üzere, bataryasında lityum iyon pil kullanılarak yerli ve milli olarak üretilecek otomobilimiz TOGG'un zaman içerisinde yerlilik oranının artırılması hedeflenmektedir. Stratejik ve kritik öneme sahip, ekonomik değeri yüksek olan lityum bileşiklerinin kurumumuzca üretilmesiyle başta savunma sanayi olmak üzere lityum kullanılan alanlarda arz güvenliğine katkıda bulunulacaktır.

REFERANSLAR

1.http://panopus.net/assets/files/160509-Deutsches-Bank---Welcome-to-the-Lithium-Ion-Age.pdf (Industry Lithium 101. Deutsche Bank Markets Research.) **(Erişim Tarihi: 22.12.2021)**
2.https://www.usgs.gov/news/national-news-release/interior-releases-2018s-final-list-35-minerals-deemed-critical-us **(Erişim tarihi: 12.08.2022)**
3.https://www.ehslawinsights.com/2020/09/lithium-added-to-the-list-of-eu-critical-raw-materials-alongside-other-key-materials-for-clean-technologies/ **(Erişim tarihi: 12.08.2022)**

Kağıt Endüstrisinde Bor Bileşiklerinin Kullanımının Araştırılması

Recai Arslan[1], Sibel Dikmen Küçük[2], Ayhan Tozluoğlu[3], Zeki Candan[4], Ebru Karaçay[5], Bilge Aslan Tanrıverdi[5], Halil İbrahim Uğraş[6]

[1]Düzce Üniversitesi Tarımsal Atıkların Endüstriye Geri Kazanımı Uygulama ve Araştırma Merkezi (recaiarslan@duzce.edu.tr)
[2]Düzce Üniversitesi Çevre ve Sağlık Teknolojilerinde İhtisaslaşma Koordinatörlüğü, (sibelkucuk@duzce.edu.tr)
[3]Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü (ayhantozluoglu@duzce.edu.tr)
[4]İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü (zekic@istanbul.edu.tr)
[5]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı (ekaracay@etimaden.gov.tr, btanriverdi@etimaden.gov.tr)
[6]Düzce Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (halilugras@duzce.edu.tr)

GİRİŞ

Kağıt eldesinin ilk aşamasında üretilen kağıt hamuru; yazı ve baskı kağıtları, ambalajlama ve paketlemede kullanılan her türlü kağıt, karton ve mukavvalar ile temizlik kağıtları denen kağıt mendil, peçete, tuvalet kağıdı ve kağıt havlu yapımında kullanılan temel hammaddedir. Kağıt hamurunun mekanik, kimyasal ve yarı kimyasal yöntemlerle üretimi yapılabilmektedir. Kağıt hamuru ve kağıt özellikleri üzerine etkileri ile ilgili yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunda güçlü bir indirgen olan $NaBH_4$ kullanılmaktadır (Hafızoğlu, 1982). Pettersson ve Rydholm (1961), huş yongalarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi esnasında pişirme çözeltisine %2 $NaBH_4$ ilave edildiğinde toplam hamur veriminin %52,6'dan %59,2'ye yükseldiğini tespit etmiştir. Gabir ve Khristov (1973), papirus saplarıyla kraft hamuru elde edilirken pişirme çözeltisine %1,5 $NaBH_4$ ilave edildiğinde hamur veriminin yaklaşık %5 oranında arttığını tespit etmiştir. Kraft yöntemi ile kağıt hamuru üreten tesislerde geri kazanma ünitesi dört temel hedefi gerçekleştirmek için kurulur. Bu hedefler; Kraft siyah çözeltisinden pişirmede kullanılan beyaz çözeltinin hazırlanması, tesis kullanımı için derişik siyah çözeltinin yakılması sırasında ortaya çıkan enerjiden su buharı ve sıcak su üretimi, fabrikanın su kirletme etkisinin en aza indirilmesi, reçine kaynaklı (tall-oil) ve istenirse çöktürme uygulanarak alkali lignin gibi kıymetli yan ürünlerin elde edilmesidir (Kırcı, 2018). Bu çalışmada, endüstriyel bor ürünlerinden boraks pentahidrat (E48) ve boraks dekahidrat (BD) hem kâğıt üretimi hem de selüloz üretiminde geleneksel olarak kullanılan yöntemlere nazaran etkileri ortaya konulmuş ve ayrıca kostik geri kazanımında da bu bor bileşiklerinin kullanımı sağlanmıştır.

METOTLAR

Kağıt Hamuru Üretimi

Çalışmada, Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odunu kullanılmış ve Kraft metodu ile pişirme gerçekleştirilmiştir. %0,10; 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 6; 8;10 ve 12 oranlarında bor bileşiklerinin kullanıldığı kağıt hamuru üretimlerinde, aktif alkali oranı %18, sülfidite %25, maksimum sıcaklığa çıkış 90 dk., maksimum sıcaklıkta pişirme 75 dk. ve çözelti/yonga oranı 4/1'dir. Pişirmeler 15 lt kapasiteli, elektrikle ısıtılan, 25 kg/cm^2 basınca dayanıklı, dakikada 2 devir yapabilen ve sıcaklığı otomatik kontrol edilebilen pişirme kazanında yapılmıştır.

Kağıt Hamurlarında ve Kağıtlarda Yapılan Testler

Bu aşamada yapılan tüm testler kağıt ve kağıt hamuru ilgili standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, pişirme sonrasında yıkanan ve 5'er dakika açılan lifler

sarsıntılı vakum eleğinde elenerek elenmiş verim ve elek artığı oranları, kappa ve viskozite değerleri belirlenmiştir. Elenen lifler dövülmüş serbestlik derecesi belirlenmiştir. 50 ºSR'e kadar dövülmüş hamurlardan ve dövülmemiş hamurlardan 90±2 g/m^2 gramajlı 5'er adet deneme kâğıtları yapılmıştır. Elde edilen kağıtların mekanik (kopma indisi, patlama indisi ve yırtılma testi), drenaj, fiziksel (kalınlık, yoğunluk, hacimlilik, hava geçirgenliği, yüzey düzgünlüğü ve Cobb değeri) ve optik (parlaklık ve opaklık) özellikleri ilgili standartlara göre belirlenmiştir.

Kostikleştirme Yöntemi

Kostikleştirme yönteminde, laboratuvar ortamında sodyum karbonatın sulu çözeltisi üzerindeki etkisi incelenmiş olup; kağıt fabrikasından temin edilen yeşil likör ve selüloz üretimi esnasında E48 ve BD ilave edilerek alınan çözelti üzerine optimum kostikleştirme verimine göre E48 ve BD ilave edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kağıt Hamuru ve Kağıt Test Sonuçları

Sonuçlar değerlendirildiğinde, E48 (%51,5 verim, 32,5 kappa ve 1662 cm^3/g viskozite) ve BD (%54,0 verim, 30,2 kappa ve 1689 cm^3/g viskozite) için sırasıyla %2 ve %0,50 oranları optimum olarak kabul edilmiş ve kağıt üretimine geçilmiştir. Elde edilen kağıtların mekanik, fiziksel ve optik özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Bor bileşikleriyle modifiye edilen kraft hamurlarından üretilmiş kağıtların mekanik, fiziksel ve optik özellikleri.

			Mekanik Özellikler			Fiziksel Özellikler						Optik Özellikler	
		Drenaj °SR	Kopma İndisi (Nm/g)	Patlama İndisi (kPam^2/g)	Yırtılma İndisi (mNm^2/g)	Kalınlık µm	Yoğunluk g/cm^3	Hacimlilik cm^3/g	Hava Geçirgenliği m^3/dak	Yüzey Düzgünlüğü Rt (Rmax)	Cobb	Parlaklık % ISO	Opaklık % ISO
Dövülmemiş	Kontrol	12	25,8±1,02	1,32±0,13	10,6±0,96	217±2,04	0,42±0,01	2,37±0,08	-	33,4±4,96	264±0,78	19,9±0,38	99,8±0,20
	E48	12	30,5±0,06	1,60±0,07	11,2±0,73	201±5,04	0,45±0,01	2,24±0,06	-	29,6±0,71	293±1,67	21,6±0,18	99,8±0,03
	BD	12	27,6±0,41	1,39±0,14	11,0±0,78	207±1,75	0,43±0,01	2,34±0,07	-	30,8±3,03	277±0,86	22,4±0,20	99,8±0,11
Dövülmüş	Kontrol	50	86,0±2,96	2,72±0,16	4,80±0,44	113±1,40	0,69±0,07	1,36±0,02	28980±2034	22,6±1,33	71±1,07	13,2±0,86	97,4±0,86
	E48	50	92,2±1,29	3,74±0,29	6,98±0,62	109±1,52	0,75±0,02	1,26±0,04	1886±206	20,9±2,20	109±1,07	16,7±0,73	99,0±0,33
	BD	50	88,3±1,74	3,25±0,20	5,93±0,73	109±1,47	0,73±0,03	1,30±0,02	1820±268	19,7±0,95	102±1,54	16,7±0,56	99,3±0,11

Kostikleştirme Sonuçları

Kostikleştirme çalışmalarında BD'nin 0,50 B/Na molar oranında, E48'in ise 0,40 B/Na molar oranında eklenmesinin optimum kostikleştirme verimini sağladığı tespit edilmiştir. Kağıt fabrikasından temin edilen yeşil likör BD iavesi %9, E48 ilavesi %8; selüloz üretimi esnasında BD ilavesi %7, E48 ilavesi %3,5 oranında kostikleştirme verimini iyileştirmektedir.

VARILAN SONUÇLAR

Elde edilen sonuçlar E48 ve BD'nin kağıt üretiminde geleneksel olarak kullanılmakta olan modifiye pişirme kimyasallarına alternatif bir hammadde olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. E48, BD'ye göre yapıda daha az su bulundurduğu için kağıt hamuru üretimi esnasında ortamdaki bor oransal olarak daha fazladır. Bu sayede daha fazla bor lif yapısındaki lignin ile etkileşime girmektedir. Bu nedenle, E48 BD'ye göre kağıt hamuru üretiminde daha etkindir. Aynı şekilde E48 daha düşük B/Na molar oranında eklenerek kostikleştirme verimini artırdığı için, BD'ye göre etkisi daha yüksektir.

Bor, Fosfor ve Azotun Sinerjisine Dayanan Alev Geciktirici Katkı Malzemesi Geliştirilmesi ve Pamuklu Kumaşlara Uygulanması

Nasibe Arslan[1], Göksel Özkan[2], Gülşah Özçelik[3]

[1]TENMAK-BOREN, Ankara-Türkiye (nasibe.arslan@tenmak.gov.tr)
[2]Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara-Türkiye (gozkan@gazi.edu.tr)
[3] [1]TENMAK-NATEN, Ankara-Türkiye (gulsah.ozcelik@tenmak.gov.tr)

GİRİŞ

Halojene olmayan alev geciktiriciler (FR) temel olarak fosfor bazlı FR'ler, azot bazlı FR'ler, silikon bazlı FR'ler, bor bazlı FR'ler, metal hidroksit bazlı FR'ler olarak sıralabilir. Bu halojen içermeyen FR'lerin kombinasyonlarının, ilgili bireysel FR'lere kıyasla sinerjik bir etki ile daha iyi performans gösterdiği bildirilmektedir (Sykam vd., 2021). Organik bor bileşiklerinin alev geciktirici performansları, organik halojen ve fosfor bileşiklerinden daha az araştırılmıştır. Bor bazlı alev geciktiriciler yüksek sıcaklıkta dehidrate olurlar, bu da yanıcı maddelerin sıcaklığını düşürebilir. Ayrıca, birden fazla boronik asit fonksiyonel grubu içeriyorlarsa, yanma işlemi sırasında boroksin veya boronik asit anhidrit oluşturabilirler, bu da yüksek kalıntı kömürün oluşmasına ve geri kalan maddenin daha fazla oksidasyon bozulmasına karşı korunmasına neden olabilir (Chen vd., 2018).

Bu çalışmada, pamuklu kumaşlara alev geciktirici özellik kazandırmak ve kazandırılan bu özelliğin yıkamaya karşı dayanımını sağlamak amaçlanmıştır. Bunun için çevre dostu, sürdürülebilir, toksik olmayan ve verimli bor-fosfor-azot sinerjisine dayanan bir alev geciktirici katkı malzemesi (PBN) tasarlandı. PBN, pamuklu kumaşlara disiyandiamid katalizi altında emdirme-kurutma-kürleme yöntemiyle farklı koşullarda (PBN konsantrasyonu, daldırma çözeltisi sıcaklığı) uygulandı ve çalışmalar gerçekleştirildi.

METOTLAR

Bor-fosfor-azot içerikli alev geciktirici kimyasalının (PBN) sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada fitik asit, 4-hidroksifenil boronik asit, pentaeritritol ve toluen kullanılmıştır. Sentez yağ banyosu içerisine yerleştirilmiş olan 2 boyunlu 250 ml hacimli cam balon içerisinde gerçekleştirilmiş olup cam balonun boyunlarından birine Dean Stark ve çözücü kazanımı için kondenser bağlanmıştır. Buna ek olarak yağ banyosu sıcaklığı 130 ^{0}C, karıştırma hızı 500 rpm ve karışım süresi 6 saat olarak belirlenmiştir. Reaksiyon tamamlanmasından sonra yağ banyosunun sıcaklığı 100 ^{0}C düşürülmüş ve kullanılan çözücü sistemden uzaklaştırılmış. Sentez kısmının ikinci aşamasında, elde edilen ürününün içerisine üre ve deiyonize su eklenmiş olup 4 saat reaksiyona devam edilmiş, reaksiyon sonucunda kahverengi viskoz sıvı olan alev geciktirici sentez ürünü PBN elde edilmiştir.

Alev geciktirici sentez ürünü PBN'nin pamuklu kamaşlara uygulama aşamasında disiyandiamid, amonyum dihidrojen fosfat, üre ve PBN (30 ve 120 g/L) deiyonize su içerisinde karıştırılarak bir daldırma çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti NaOH ile ön işleme tabi tutulmuş kumaşlara 1/20 [kumaş kütlesi (g)/çözelti hacmi (ml)] oranı olacak şekilde uygulanmıştır. Bu işlem farklı daldırma sıcaklıklarında (30 ve 70°C de) ve her bir uygulama 30 dk olacak şekilde gerçekleştirildi. Daldırma işleminin ardından işlem görmüş kumaşlar etüvde 100°C'de kurutuldu ve daha sonra 180°C'de 15 dk boyunca fiksleme işlemi gerçekleştirildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Pamuklu kumaşlara alev geciktirici özellik kazandırmak ve bu özelliğin yıkamaya karşı dayanımını sağlamak için formaldehit ve halojen içermeyen, bor-fosfor-azot (BFA) elementlerinin sinerjik etkisine dayanan çevre dostu bir alev geciktirici katkı malzemesi (PBN) sentezlenmiştir. PBN'nin FTIR spektrum sonuçlarına bakıldığında oluşmasını beklediğimiz pikler gözlemlenmiştir. Gözlenen bu pikler incelenen literatür çalışmaları sonucunda görülen infrared bant değerleri ile uyumluluk sağlamış olup bu sonuçlardan PBN'nin başarıyla sentezlendiği söylenebilmektedir.

Farklı daldırma çözeltisi sıcaklıklarında işlem görmüş kumaşların % kütle artış oranlarının sıcaklığın artmasıyla arttığı yani pamuk liflerine nüfus eden alev geciktirici miktarının daha fazla olduğu ve böylece alev geciktirici performansının da iyileştiği görülmüştür. PBN konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalarda, konsantrasyonun önemli bir parametre olduğu ve konsantrasyon arttırıldıkça % kütle artış oranının da arttığı sonucuna varılmıştır. LOI testleri sonucunda, 120 g/L PBN konsantrasyonunda, 70°C sıcaklıktaki daldırma çözeltisi ile işlem görmüş kumaş numunelerinde en iyi sonuç ortaya çıkarak pamuklu kumaş numunelerinin LOI değeri %18'den %44'e yükselmiştir. PBN'nin düşük konsantrasyonunda ve düşük daldırma çözeltisi sıcaklıklarında işlem görmüş kumaşlarda bile etkili bir alev geciktirici özellik gözlemlenmiştir. LOI değeri 50 yıkama döngüsünden (LCs) sonra %44'den %35'e düşmüştür. LOI analiz sonuçlarından, PBN'nin pamuk yapısındaki selüloz liflerine güçlü bir şekilde bağlanarak, yıkama işlemlerinden sonra liflerden kolayca uzaklaşmadığı, kumaşlara mükemmel alev geciktirici özellik kazandırdığı ve bu özelliğin yıkamaya karşı üstün bir dayanıklılık sergilediği kanıtlanmıştır.

Kontrol numunesinin ve PBN ile işlem görmüş kumaş numunelerin XPS analizleri sonucunda, işlem görmüş kumaş numunelerinin XPS spektrumlarında kontrol numunesinin spektrumunda bulunan karakteristik sinyal pikleri dışında N1s, B1sve P2p'ye karşılık gelen üç yeni pik gözlemlenmiştir. İşlem görmüş pamuklu kumaş numunelerinin yıkama öncesi ve yıkama sonrası XPS atomik yüzdeleri karşılaştırıldığında yıkama işlemi ile yapıdaki bor ve fosfor yüzdeleri bir miktar azalmıştır. Fakat 50 LCs'den sonra bile, PBN hala daha yüksek bir alev geciktirici element içeriğini korumuştur. FTIR spektroskopi analizi, PBN molekülleri ve selüloz arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonunu doğruladı. Numunelerin XPS ve FTIR sonuçları, PBN'nın pamuk liflerinin yüzeyinde iyi bir dayanıklılığa sahip olduğunu, bu da dolaylı olarak PBN'nın kimyasal bağ ve çapraz bağlanma yoluyla pamuk liflerinin yüzeyine başarıyla dâhil edildiğini göstermiştir.

VARILAN SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar sonucunda alev geciktirici sentez ürünü olan PBN, yapısında bulunan bor, fosfor ve azotun sinerjistik etkisi sayesinde hem gaz fazında hem de yoğuşma fazında etkili bir alev geciktirici olmuştur. Bu sayede selülozik pamuklu kumaşlara mükemmel alev geciktirici özellik kazandırmıştır. Ayrıca yapısında selülozun –OH gruplarıyla kimyasal olarak bağlanabilen fonksiyonel gruplar içermesi sayesinde pamuklu kumaşlara kazandırılan alev geciktirici özellik yıkamaya karşı yüksek bir dayanım sağlamıştır. PBN selülozik kumaşlar için yeni bir tür sürdürülebilir, çevre dostu alev geciktirici sistem olarak kullanılabilir.

REFERANSLAR

Sykam, K., Försth, M., Sas, G., Restas, A., and Das, O., Phytic acid: A bio-based flame retardant for cotton and wool fabrics. *Industrial Crops and Products*, *164*, 113349, 2021.

Chen, S., Ai, L., Zhang, T., Liu, P., Liu, W., Pan, Y., and Liu, D. (2020). Synthesis and application of a triazine derivative containing boron as flame retardant in epoxy resins. *Arabian Journal of Chemistry*, *13*(1), 2982-2994, 2020.

Baryum Floroboratın Sentezi ve Uygulanabilirliğinin Araştırılması

Esranur Yılmaz[1], Fatih Akkurt[1], Resul Biberoğlu[2]

[1] Gazi Üniversitesi (esranur.yilmaz1@gazi.edu.tr; fatihakkurt@gazi.edu.tr)
[2]TENMAK-BOREN (resul.biberoğlu@tenmak.gov.tr)

GİRİŞ

Türkiye, dünyada en fazla bor rezervlerine sahip ülkedir. Dünyada ham madde kaynaklarının hızla tükenmesi ve borun birçok sanayi dalında kullanılması önemini her geçen gün artırmaktadır. Sanayide ne çok kullanılan bor ürünlerine bor hidrürler, boratlar, boranlar, elementel bor ve floroboratlar örnek verilebilir. Özel bor ürünlerinden olan floroboratlar geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bu çalışmada floroboratlardan biri olan baryum floroborat mekanokimyasal yöntem ve yaş yöntemle sentezlenmiş ve alev geciktirici özelliği incelenmiştir.

METOTLAR

Bu çalışmada; katı durumda yer değiştirmenin mekanik olarak aktif hale geldiği,homojen dağılımın sağlanması, istenilen boyut dağılımının elde edilmesi için bilyalı değirmen ile gerçekleştirilen mekanokimyasal yöntem ve yaş yöntem kullanılmıştır. Mekanokimyasal yöntem; basit, çevreci ve düşük maliyetli bir teknolojidir. Çalışmada elementel bor ve baryum florür kullanılrarak mekanokimyasal yöntemle baryum floroborat sentezi gerçekleştirilmiştir.Yaş yöntem metodunda ise baryum peroksit ve floroborik asit kullanılarak baryum floroborat elde edilmiştir.Elde edilen baryum floroboratlara alev geciktirici karakterisliği ortaya koyan önemli testlerden biri olan LOI testi yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

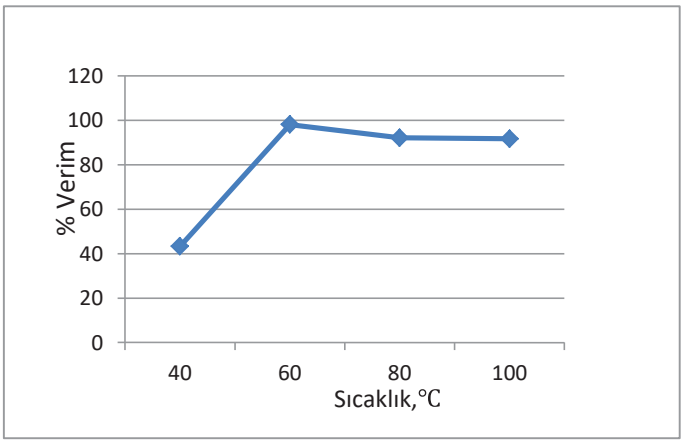
Mekanokimyasal yöntemle üretilecek olan baryum floroborat için farklı mol oranlarında numuneler hazırlanmış ve hazırlanan numuneler bilyalı değirmende mekanik öğütülerek optimum mol oranı belirlenmiştir.Farklı sürelerde sentezlere devam edilerek süre optimizasyonu yapılmıştır.Yapılan deneyler sonucu baryum floroborat sentezi için reaktant mol oranı (n_B/n_{BaF2}) 0.85 olarak belirlenmiştir.Bilyalı değirmende 2000 dk gerçekleştirilen deneyle en verimli sonuca ulaşılmıştır.Tablo 1'de FTIR analizi ile numunenin farklı öğütme sürelerine karşılık gelen pik alanı değerleri verilmektedir.

Tablo 1. (n_B/n_{BaF2}) değeri 0.85 olan numunenin farklı öğütme sürelerine karşılık gelen pik alanı değerleri

Öğütme süresi (dakika)	1000	1500	2000	2500
Pik Alanı	33.1966	37.1233	43.4416	24.0069

Bir diğer sentez yöntemi olan yaş yöntem ile baryum floroborat sentezinde baryum oksit ve floroborik asit reaktant olarak kullanılmıştır.Reaktant mol oranı,sıcaklık ve süre parametreleri

incelenip optimum şartlar belirlenmiştir.Reaktant mol oranı 1:3,optimum sıcaklık 60 ° C'de % 98 verimle baryum floroborat sentezi gerçekleştirilmiştir.Sentezlenen baryum floroboratlarların farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanmış,kumaşlara emdirilmiş ve LOI testleri yapılmıştır.



Şekil 1: Yaş Yöntem Metodunda Verimin Sıcaklıkla Değişimi

VARILAN SONUÇLAR

Mekanokimyasal yöntemle yapılan deneyler sonucu baryum floroborat sentezi için reaktant mol oranı (n_B/n_{BaF2}) 0.85 olarak belirlenmiştir.Optimum mol oranın belirlenmesinden sonra farklı sürelerde çalışılmış ve optimum süre belirlenmişştir.Bilyalı değirmende kalma süresinin artması verim üzerinde olumsuz etki yapmıştır.Optimum süreye ulaştıktan sonra reaksiyon süresinin artması verimin azalmasına neden olmuştur. Yaş yöntem metoduyla reaktant mol oranı 1:3,optimum sıcaklık 60 ° C'de % 98 verimle baryum floroborat sentezi gerçekleştirilmiştir. LOI testi metodu ile baryum floroboratın iyi bir alev geciktirici olduğu görülmüştür. Literatürde floroboratların sentez yöntemlerine dair pek fazla çalışma yapılmamıştır. Çinko floroboratın sentezlenmesi konusunda yaş yöntemle ilgili bilgi vardır fakat sentez parametrelerinin incelendiği bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Mekanokimyasal yöntemle floroborat sentezine dair bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu bilgiler göz önünde bulundurulduğunda elde edilen sonuçların özgün olduğu ve literatüre katkı sağlaycağı görülmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesiyle desteğini eksiketmeyen her zaman örnek aldığım değerli hocam Prof. Dr. Fatih AKKURT'a içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

REFERANSLAR

Aydın, Y. D. (2015) Çinko Floroborat Sentezi ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 68

İnternet: http://www.etimaden.gov.tr, Erişim Tarihi: 24.07.2022.

An Amido Imidazoline-2-Imine Ligand Stabilizes the Exhaustive Series of B=X Boranes (X=O, S, Se, Te)

Hadi Dolati[1], Lars Denker[1], Bartosz Trzaskowski[2], René Frank[1]

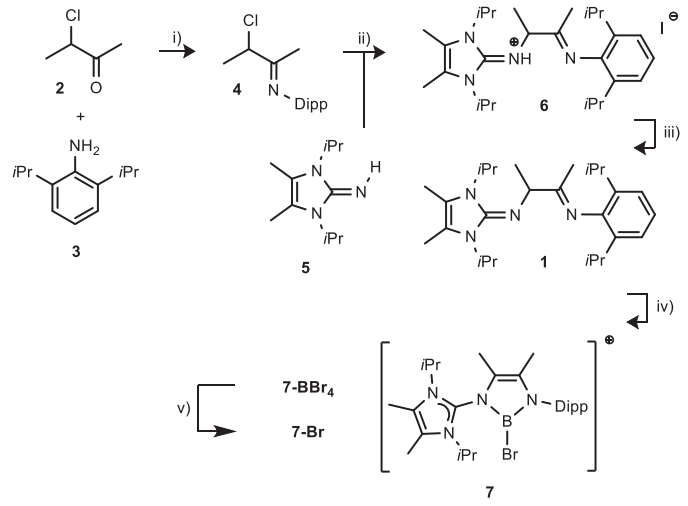
[1] Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, TU-Braunschweig, Germany. (r.frank@tu-bs.de)
[2] Centre of New Technologies, University of Warsaw, Poland. (b.trzaskowski@cent.uw.edu.pl)

INTRODUCTION

The C=O bond represents an archetypal functional group and is widely used in synthetic transformations. Similarly, heavier chalcogens have also been used as C=X derivatives (X=S, Se, Te) [1]. In contrast to the C=X products (X=O, S, Se, Te), carbon's neighbor element boron reluctantly forms chalcogenoboranes with the structural B=X double bond motif.[2] In particular, oxoboranes R-B=O have captured early attention. Still, their monomeric species are highly elusive. They have only been detected in the gas phase, in low-temperature matrices, or by chemical trapping, and examples of heavier B=X chalcogenoboranes (X=S, Se, Te) are even rarer than oxoboranes.[3]
Herein, we present a consistent contribution to the currently patchy area of ketone analogous boranes, including heavier chalcogens, focusing on the neutral species. So far, no ligand system has afforded a complete series of chalcogenoboranes with the structural B=X entity (X=O, S, Se, Te), and the reported neutral oxoboranes and telluroboranes could only be isolated as complexes to (strong) Lewis acids. Therefore, we designed a novel ligand system that affords the full scope of Lewis acid-free, monomeric chalcogenoboranes.

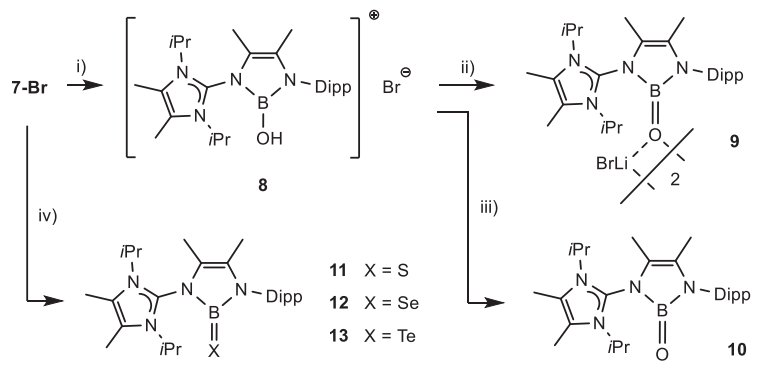
RESULTS AND DISCUSSION

The synthesis of HAmIm ligand **1** can be accomplished in three convenient steps involving facile organic transformations on a gram scale starting from purchased or literature-established compounds. Thus, the reagents 3- chloro-2-butanone **2** and 2,6-diisopropyl amino benzene **3** were reacted to afford imine **4**. The reaction of the latter with imidazoline imine **5** at Finkelstein conditions led to the hydrogen iodide adduct HAmIm·HI **6**, and the deprotonation afforded HAmIm **1**.
Adding **1** as a solution in hexanes to a solution of BBr_3 in the same solvent afforded the ionic product **7-BBr$_4$** in high purity. Since the presence of the anion BBr_4^- would impede clean reactions of **7-BBr$_4$**, the latter was treated with $AgBF_4$ to decompose the anion BBr_4, which afforded the more convenient bromide **7-Br** (Scheme 1).



Scheme 1. Key reagents and conditions. i) 0.6 eq. $TiCl_4$, CH_2Cl_2, 0 °C, then 4 eq. NEt_3, 0 °C to rt 3 h. ii) 1 eq. NaI, acetone, 48 h, rt. iii) two-phase reaction hexanes/ MeOH + aqueous KOH (50 %). iv) 6 equiv. BBr_3, exc. $Me_2C{=}CMe_2$, hexanes, 15 min, rt. v) 2 equiv. $AgBF_4$, CH_2Cl_2, 5 min, rt, then Et_2O, 3 h, rt. Dipp = 2,6-$(iPr)_2C_6H_3$

Compound **7-Br** was considered an appropriate precursor to produce the B=X species. Thus, it was reacted with a stoichiometric amount of water in the presence of triethylamine, which afforded the ionic hydroxyborane **8**. The deprotonation of the hydroxyl group in **8** was performed with LiHMDS and afforded the neutral oxoborane **9** as a dimeric adduct with LiBr. Since the removal of LiBr to produce the uncomplexed oxoborane **10** was hampered due to the inherent exophilic nature of the lithium cation, compound **8** was deprotonated with KHMDS in the presence of 2.2.2- cryptand to reach the first Lewis acid-free neutral oxoborane species **10**. For facile access to heavier B=X species (X=S, Se, Te), precursor **2-Br** was reacted with the lithium chalcogenides Li_2X in 1,2-dimethoxyethane. In the cases of thio (**11**) and selenoborane (**12**), the crude product required treatment with the complexation reagent 12-crown-4 to remove the side product LiBr prior to the product extraction with benzene (Scheme 2).



Scheme 2. Key reagents and conditions. i) 1 eq. H_2O, 2 eq. NEt_3, CH_2Cl_2, 2 h, rt, then 2 eq. CaH_2, CH_2Cl_2, 1 h, rt. ii) 1 eq. LiHMDS, THF, 30 min, rt. iii) 3 eq KHMDS, 3 eq. 2.2.2-crypt, THF, rt. iv) for S, Se: 2 eq. Li_2X (X = S or Se), $(CH_2OMe)_2$, 50 °C overnight, then 1 eq. 12-crown-4, benzene; for Te: 2 eq. Li_2Te, $(CH_2OMe)_2$, rt, 48 h. Dipp = 2,6-(iPr)$_2$-C_6H_3.

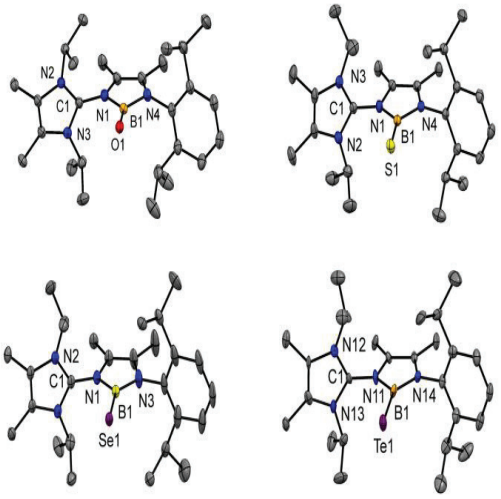


Figure 1. Molecular structures of compounds 10-**13** from X-ray crystallographic analysis. Thermal ellipsoids are presented at the 50 % level of probability. Bond distances and bond angles are reported in Å or degree (°), respectively. Compound **10**: O1−B1 1.2867(16), N1−B1 1.5208(17), N4−B1 1.4896(17), O1−B1−N4 132.32(12), O1−B1−N 128.67(11), N4−B1−N1 99.00(10). Compound **11**: S1−B1 1.7546(12), N1−B1 1.4796(14), N4−B1 1.4493(14), N4−B1−N1 100.91(9), N4−B1−S1 131.29(8), N1−B1−S1 127.79(8). Compound **12**: The molecule is located on a crystallographic mirror plane: Se1−B1 1.909(2), N1−B1 1.469(3), N3−B1 1.430(3), N3−B1−N1 100.92(17), N3−B1−Se1 132.04(16), N1−B1−Se1 127.04(15). Compound **13**: Te1−B1 2.151(6), N11−B1 1.467(7), N14−B1 1.436(8), N14−B1−N11 101.7(4), N14−B1−Te1 133.0(4), N11−B1−Te1 125.2(4)

CONCLUSIONS

Herein, we have synthesized a complete series of Lewis acid-free, neutral B=X type boranes (X=O, S, Se, Te). Noteworthy, the respective neutral oxo- and telluroborane are reported in their Lewis acid absent form for the first time. All chalcogenoboranes are isoelectronic and isolobal to ketones R2C=X and their heavier chalcogen analogues. They were found stable in solution for at least one week without any signs of dimerization or decomposition.

REFERENCES

[1] T. Murai, Top. Curr. Chem. 376 1–21, 2018; b) G. Mloston, et al., J. Hejmanowska, H. Heimgartner, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 192 204–211, 2017.
[2] M. Devillard, Chemistry of Functional Groups, Wiley, Hoboken, 1–100, 2020.
[3] H. Bock et al, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28 88– 90, 1989.

Halkalı Yapıdaki Metal Katyonsuz Pentaboratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolama Kapasiteleri

Ümit Sızır[1], Dursun Ali Köse[1], Şenol Yavuz[2]

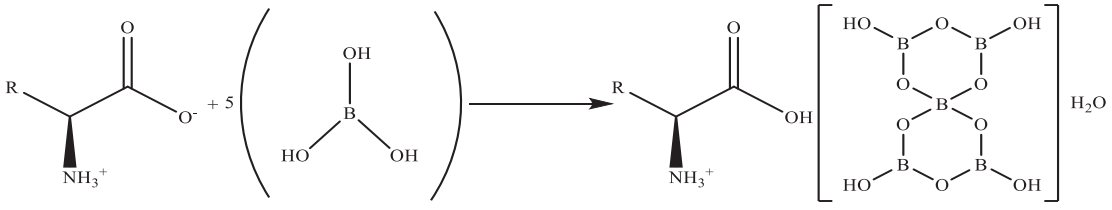
[1]Hitit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakütesi, Kimya Bölümü (umit_sizir@hotmail.com ; dalikose@hitit.edu.tr),
[2]Hitit Üniversitesi, Osmancık Ömer Derindere MYO, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü (senolyavuz@hitit.edu.tr)

GİRİŞ

Bor bileşiklerinin yaygın kullanımına karşın sentezlenen bileşiklerin hidroliz veya oksidasyonuna yönelik kararsız nitelikleri ve üretilen malzemelerin kullanımındaki zorluklar yaşanmıştır. Stock'un ünlü vakumlu tekniği ile Bor kimyasının başlangıcı olmuştur. Bor atomunun boş p orbitaline azot atomunun ortaklanmamış elektron çiftinin yerleşmesi ile koordinasyon bileşikleri sentezlenerek koordinasyon kimyasında da kullanılmaktadır (Frankland, 1862; Lewis, 1938). Metal yerine tamamlayıcı anyonik boratların kullanılması ile gözenekli malzeme özelliğine sahip metal katyonsuz borat bileşikleri sentezlenmektedir (Soler-Illia ve ark., 2002). Borat bileşikleri gözenekli yapısı sayesinde hidrojen depolama özelliğine sahip olması enerjinin verimliliğini ve sürdürebilirliğine katkı sağlayacaktır (Sızır ve ark., 2019). Organik boratların hidrojen depolama özelliği göstermesinden dolayı çalışmaları geliştirmek ve literatüre katkı sağlamak amacıyla katyonik hale getirilen valin, triptofan, lizin ve metiyonin aminoasit organik bileşikleri ile metal katyonu içermeyen (NMC's) yeni pentaborat yapıları sentezlenerek yapıları karakterize edildi ve hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmeye çalışıldı (Sızır ve ark., 2019).

METOTLAR

Katyonik hale getirilen valin, triptofan, lizin ve metiyonin aminoasit organik bileşikleri, damıtık su ve metanol karışımında çözüldü. Daha sonra çözeltiye H_3BO_3 katı halde eklendi. Çözelti, manyetik karıştırıcıda yaklaşık 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı, evaporatörde çözeltinin yoğunluğu koyu kıvama gelinceye kadar çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldı ve oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen ürün, vakum etüvünde 50°C sıcaklıkta kurutuldu. Elde edilen ürünlerin termal özellikleri, FT-IR, ^{11}B-NMR analizi, X-ışını kırınımı, erime noktası tayini, elemental analiz ve TGA / DTA / DTG analizleri kullanılarak incelenmiştir. Aynı zamanda moleküllerin hidrojen depolama özelliklerini HPVA (High Pressure Volumetric Analyzer) cihazı kullanılarak saptanmıştır.



R: C_3H_7 , C_9H_8N , $C_4H_{11}N$, C_3H_7S

Şekil 1: Pentaborat tuzları sentez reaksiyonu

BULGULAR VE TARTIŞMA

Pentaborat tuzların elemtentel analiz Tablo 1'e göre deneysel ve teorik değerleri uyumlu ve yapıyı doğrulamaktadır. Tablo 2'de ^{11}B-NMR sonuçları ve literatürdeki çalışmalar birbirini

desteklemektedir. Tablo 3' de elde edilen yeni pentaboratların hidrojen depolama özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. Tamamlayıcı katyon olarak organik bileşik içeren pentaborat tuzlarının elementel analiz verileri

Sentezlenen pentaborat tuzlarınn kapalı formülü	Ma (g/mol)	Verim	İçerik (%) deneysel-hesaplanan		
			C	H	N
$[C_5H_{11}NO_2][B_5O_6(OH)_4]H_2OC_5H_{17}B_5NO_{13}$	345.24	65	18.97 (17.39)	5.41 (4.96)	3.89 (4.06)
$[C_{11}H_{12}N_2O_2][B_5O_6(OH)_4]$ $1/2H_2OC_{11}H_{17}B_5N_2O_{12.5}$	432.32	71	31.21 (30.56)	4.05 (4.20)	6.62 (6.48)
$[C_6H_{14}N_2O_2][B_5O_6(OH)_4]H_2OC_6H_{20}B_5N_2O_{13}$	374.28	57	19.57 (19.25)	5.47 (5.39)	3.80 (7.48)
$[C_5H_{11}NO_2S][B_5O_6(OH)_4]1/2\ H_2OC_5H_{16}B_5NO_{12.5}S$	377.31	63	16.31 (15.92)	4.38 (4.54)	3.80 (3.71)

Tablo 2. Tamamlayıcı katyon olarak organik bileşik içeren pentaborat tuzlarının ^{11}B-NMR analiz değerleri

Sentezlenen pentaborat tuzlarınn kapalı formülü	Borik asit	Triboat Anyonu	Pentaborat anyonu
$[C_5H_{11}NO_2][B_5O_6(OH)_4]H_2OC_5H_{17}B_5NO_{13}$	19.37	12.53	1.17
$[C_{11}H_{12}N_2O_2][B_5O_6(OH)_4]$ $1/2H_2OC_{11}H_{17}B_5N_2O_{12.5}$	17.68	13.02	1.04
$[C_6H_{14}N_2O_2][B_5O_6(OH)_4]H_2OC_6H_{20}B_5N_2O_{13}$	19.35	12.92	1.12
$[C_5H_{11}NO_2S][B_5O_6(OH)_4]1/2\ H_2OC_5H_{16}B_5NO_{12.5}S$	18.87	13.03	1.09

Tablo 3. Pentaborat tuzlarının kütlece ve hacimce 77 °K ve 1 Bar basınçtaki hidrojen depolama kapasiteleri

Örnek Kodu / Hidrojen Dep	Valin Pentaborat	Triptofan Pentaborat	Lizin Pentaborat	Metiyonin Pentaborat
Kütlece(%)	0,047	0,063	0,049	0,039
Hacimsel dep.(ml/g)	0,091	0,142	0,083	0,051

VARILAN SONUÇLAR

Metal katyonu içermeyen pentaborat bileşikleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları başlıca elementel analiz ve diğer analizler ile yapılar aydınlatılmıştır. Termal analiz verileri incelendiğinde pentaborat tuzlarının yine kendi grupları içerisinde benzer bozunma basamakları ve bozunma ürünleri verdikleri gözlemlenmiştir. Tüm termal analiz sonuçlarında son bozunma ürünü olarak ilgili B_2O_3'ün camsı hali ortaya çıkmış olup, işlemin azot atmosferinde gerçekleştirilmesi sebebiyle kalıntı ürünündeki oksijenin borik asitden sağlandığı saptanmıştır. Hidrojen depolama kapasitelerine göre sentezlenen pentaborat tuzlarını kıyaslarsak Lizin pentaborat>Valin pentaborat>Triptofan pentaborat>Metiyonin pentaborat şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

REFERANSLAR

Frankland, E., Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen, welche Bor enthalten. Liebigs Ann., 124: 129- 157, 1862.

Lewis, G.N., Franklin, J., Acids and bases. National Academy of Sciences., 23: 226-293, 1938.

Soler-Illia, G. J. de A. A., Sanchez, C., Lebeau, B., Patarin, J., Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. Chemical. Reviews, vol.102, 4093-4138, 2002.

Sızır, Ü., Yurdakul, Ö., Köse, D. A., & Akkurt, F., Novel Non-Metal Cation (NMC) Pentaborate Salts of Some Amino Acids. Molecules, 24(15), 2790, 2019.

Yüksek Kesme Etkili Karıştırıcı Kullanılarak Çinko Borat Üretimi

Esra Babür[1], Gülşah Özçelik[2], Abdulkerim Yörükoğlu[3]

[1]TENMAK - Bor Araştırma Enstitüsü (esra.babur@tenmak.gov.tr)
[2]TENMAK – Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü (gulsah.ozcelik@tenmak.gov.tr)
[3]TENMAK - Bor Araştırma Enstitüsü (abdulkerim.yorukoglu@tenmak.gov.tr)

GİRİŞ

Çinko borat, kristal ya da amorf yapıda olabilen, beyaz renkli, sudaki çözünürlüğü oldukça düşük olan ve yüksek ısıl kararlılığa sahip inorganik bir bileşiktir. Alev geciktirici, duman baskılayıcı, antibakteriyel ve antikorozif özellikleri sayesinde polimer, tekstil, kağıt, kauçuk, ahşap ve seramik gibi birçok endüstride aktif olarak kullanılmaktadır. Literatürde çinko boratlar, borik asit, boraks pentahidrat gibi farklı bor kaynakları ve çinko oksit, çinko nitrat, çinko karbonat gibi farklı çinko kaynakları arasında gerçekleştirilen reaksiyonlarla, mekanik ve ultrasonik gibi farklı karıştırma yöntemleri kullanılarak üretilebilmektedir (Mergen vd., 2003; Gürhan vd., 2009). Ayrıca sentez koşulları ve giriş bileşikleri değiştirilerek farklı bileşimlerde çinko boratlar da sentezlenebilmektedir (Schubert, 2019). Bu çalışmada ise, $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşimine sahip çinko boratın, çinko oksit ve borik asit arasındaki reaksiyondan yola çıkılarak ve yüksek kesme etkili karıştırıcı kullanılarak sentezi gerçekleştirilmiştir.

METOTLAR

Çinko borat sentezinde kullanılacak reaktantların miktarları belirlenirken, ZnO ve H_3BO_3 arasındaki reaksiyon göz önünde bulundurulmuş ve reaksiyonun tamamlanabilmesi için H_3BO_3'in sitokiyometrik olarak fazlası kullanılmıştır. Sentez, 80ºC'da sulu çözeltisi hazırlanan H_3BO_3'in üzerine ZnO katısı ve aşı kristalinin (çinko borat) eklenmesi ve eklenen katıların borik asit çözeltisi ile tamamen karışmasının ardından farklı reaksiyon sıcaklıkları (70-95ºC), reaksiyon süreleri (30-180 dk) ve karıştırma hızları (5000-10000 rpm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası elde edilen ürün sıcak filtrasyon ile ayrılmış ve etanol ile yıkanarak 90 ºC'da kurutulmuştur. Elde edilen ürünlere ait kimyasal analizler (ICP-OES; Thermo Scientific ICAP-7000) ve karakterizasyon analizleri (XRD; Panalytical Empyrean, DTA-Tg; Netzsch STA 449 F3 Jupiter®) gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

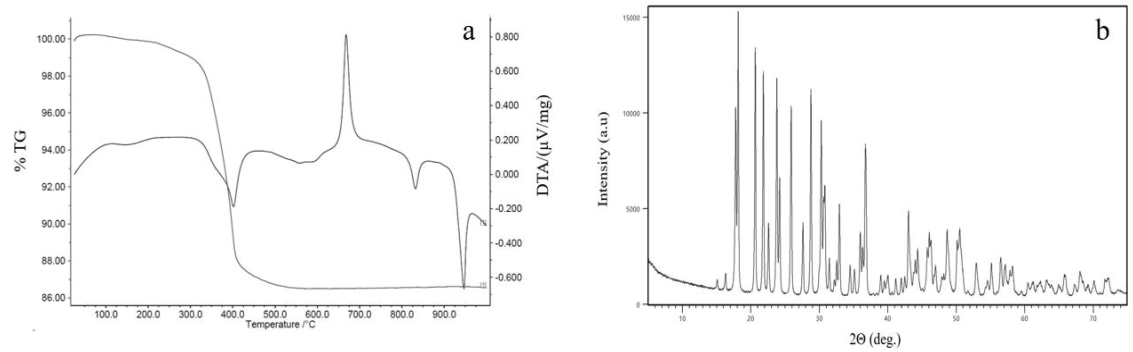
Yüksek kesme etkili karıştırıcı kullanılarak optimum koşullarda elde edilen çökeltiye ait kimyasal analizi sonucu Tablo 1'de yer almaktadır.

Tablo1. Çinko borata ait kimyasal analiz sonuçları

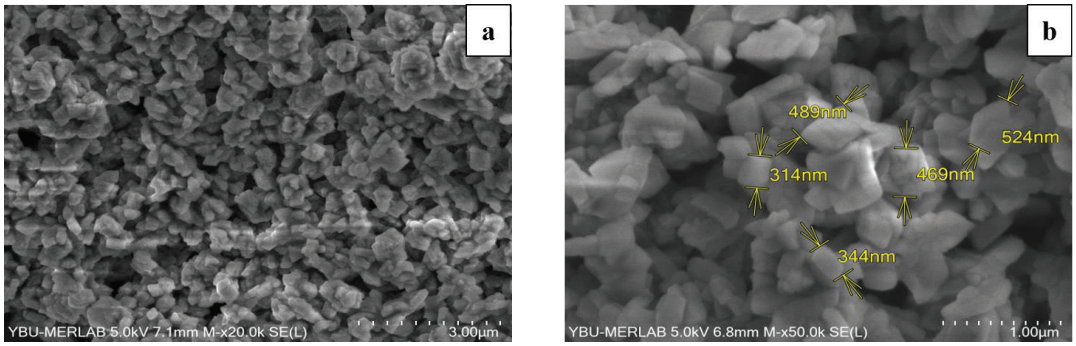
Bileşen	Miktar
ZnO	% 38,32
B_2O_3	% 48,79

Kimyasal analiz sonuçları, yapıdaki ZnO ve B_2O_3 miktarları göz önüne alındığında ürünün çinko borat olabileceği konusunda fikir vermektedir. Oluşan ürünü karakterize edebilmek

adına gerçekleştirilen DTA-Tg analizi incelendiğinde 357,8 °C'da ürün yapısında bulunan hidrat suyunun uzaklaştığı ve bu uzaklaşmadan kaynaklanan kütle kaybının %12,17 olduğu görülmektedir (Şekil 1a). DTA-Tg analizi kütle kaybı dikkate alınarak değerlendirildiğinde ise kimyasal analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Elde edilen ürünün XRD deseni ürün yapısının $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşimindeki çinko borat olduğunu göstermektedir (Şekil 1b). Ürüne ait SEM görüntüleri ise oluşan çinko boratın nano boyutlu ancak yoğun aglomerasyona sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 2).



Şekil1. Sentezlenen ürüne ait (a) DTA-Tg grafiği (b) XRD deseni



Şekil 2. Sentezlenen ürüne ait (a) 20 kat büyütme, (b) 50 kat büyütme sonucu elde edilen SEM görüntüleri

VARILAN SONUÇLAR

Alev geciktirici ve duman baskılayıcı olarak birçok endüstride önemli rol oynayan çinko boratın, kullanıldığı matrislerde homojen olarak dağılabilmesi ve katkılandırıldığı malzemenin mekanik özelliklerine olumsuz bir etki yaratmaması için küçük partikül boyutlarında olması istenmektedir. Yapılan çalışmada, yüksek kesme etkili karıştırıcı kullanımı hem reaksiyon süresini büyük ölçüde kısaltmakta hem de küçük partikül boyutlarında ürün sentezini mümkün kılmaktadır. Mevcut yönteme ait optimizasyon parametrelerinin genişletilmesi ile nano boyutlu ürün eldesinin aglomerasyon problemi olmaksızın sentezlenebileceği öngörülmektedir.

REFERANSLAR

Gürhan, D., Çakal, G.Ö., Eroğlu, İ., Özkar, S., Improved Synthesis of Fine Zinc Borate Particles, Using Seed Crystals, Journal of Crystal Growth, 311,1545-1552, 2009.

Mergen, A., Ipek, Y., Bolek, H., Oksuz, M., Production of Nano Zinc Borate ($4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$) and Its Effect on PVC, Journal of the European Ceramic Society, 32, 2001–2005, 2012.

Schubert, D. M., Hydrated Zinc Borates and Their Industrial Use, Molecules, 24(13), 2419, 2019.

Susuz Bor Oksit Üretimi ve Optimizasyonunun Araştırılması

İrfan Töre[1], Nuran Ay[1]

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi (irfant@eskisehir.edu.tr; nay@eskisehir.edu.tr)

GİRİŞ

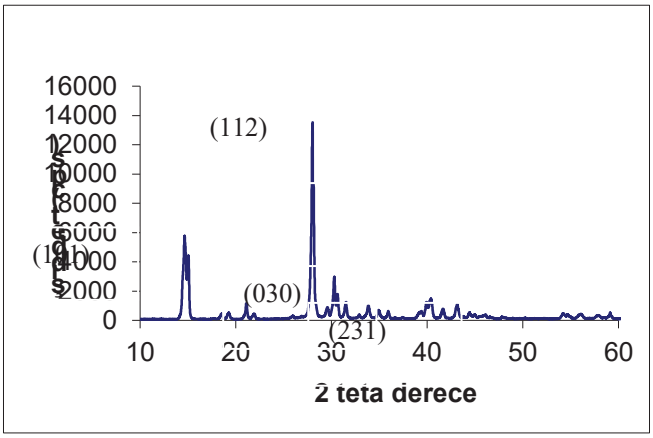
Amorf Bor Oksit çoğu bor içeren reçetelerde saf B_2O_3 olarak da hesaplanan susuz borik asit olarak ifade edilmektedir. Çalışmanın amacı H_3BO_3 borik asit hammaddesinin işlenerek aktif amorf bor oksit eldesidir.

METOTLAR

Borik asit platin kroze kullanılarak 1, 3, 5 ºC/dk ısıtma hızlarıyla 150 ºC'ye çıkılıp bu sıcaklıkta 10, 15, 20, dakika bekletildikten sonra 500 ºC'ye ısıtılmıştır. Elde edilen sıvı hızla soğutulmuş ve amorf bor oksit yani bor oksit camı üretilmiştir. Elde edilen camların ve öğütülen camların elementel analizi, FTIR analizi, XRD difraktıgramları alınmış ve SIROQUANT yazılımı kullanılarak kantitatif mineralojik analizlari yapılmıştır.

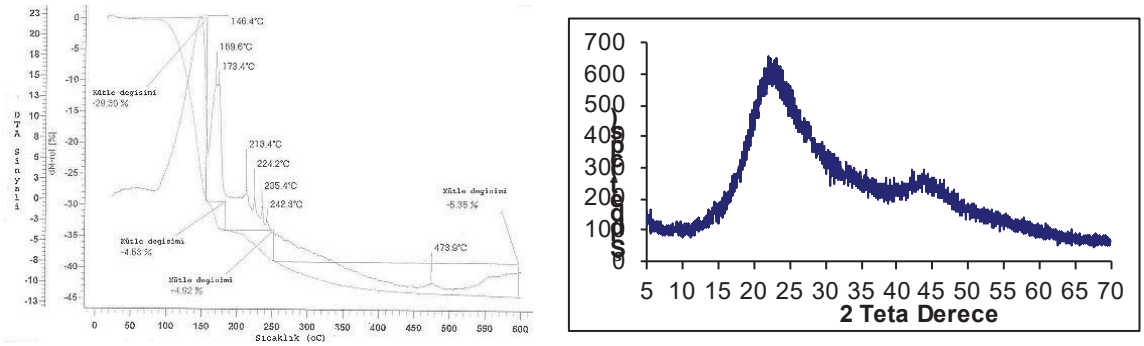
BULGULAR VE TARTIŞMA

Etibor A.Ş.'den temin edilen borik asit yoğunluğu 1,435 gr/cm^3 olan, Malvern 2000 Mastersizer cihazı ile ölçülen (D_{50}) tane boyutunun 300 µm olduğu tespit edilen borik asit kullanılmıştır. Borik asidin kimyasal ve fiziksel özellikleri ve numunelerin karakterizasyonu Rigaku Rint 2000 difraktometresinde CuKα radyasyonu ile yapılmış ve XRD difraktogramı Şekil 1'de görülmektedir.



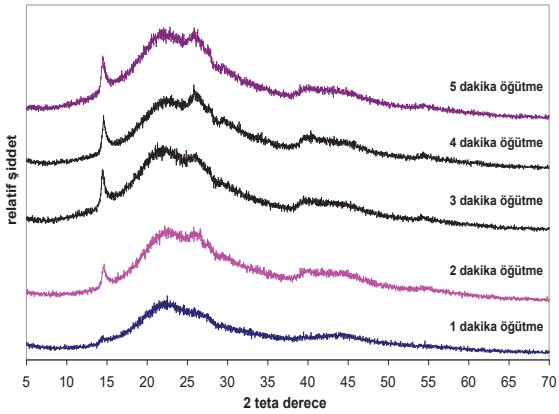
Şekil 1. Kullanılan borik asidin XRD difraktogramı

Elde edilen öğütülmemiş örneklerin XRD difraktogramları sonucu yapının amorf olduğu tespit edilmiş ve 150ºC de farklı süre beklemenin etkisi gözlenememiştir (Şekil 4). 5ºC/dk ısıtma hızı kullanılarak elde edilen örnek öğütüldüğünde XRD difraktogramlarında $B(OH)_3$ ve B_2O_3 pikleri görülmüştür (Şekil 2). Öğütme normal şartlar altında yapılmış ve numuneler desikatörde saklanmış, sonra XRD leri alınmış olduğundan amorf bor oksidin higroskobik olması nedeniyle yüzeyde tutulan su $B(OH)_3$ kristallerinin oluşmasına neden olmuş olabilir. $B(OH)_3$ kristallerinin oluşması ve büyümesinin oda sıcaklığında kolayca gelişebilen reaksiyonla olduğu belirtilmektedir (1-3).



Şekil 2.: Kullanılan borik asidin TG –DTA ve 3ºC/dk ısıtma hızında elde edilen bor oksidin XRD difraktogramı

Öğütme ortamından kaynaklanan OH^- difüzyonunu önlemek için argon ortamında öğütme yapılmıştır. Öğütülmüş numunede amorf yapı ile B_2O_3 varlığı görülmüştür (Şekil 2) Amorf bor oksit basınç altında kaldığında kristalin B_2O_3 oluşabileceği belirtilmektedir (4). Öğütme işlemleri ile taneler üzerine uygulanan kuvvetler amorf kristalin dönüşümü için gerekli enerjiyi sağlayıp, dönüşümü gerçekleştirebileceği düşünülmektedir. Öğütme süresi artırılırsa numunelerde B_2O_3 piklerinin büyüdüğü tespit edilmiştir.



Şekil 3: Öğütme süresine bağlı olarak oluşan XRD difraktogramı

VARILAN SONUÇLAR

XRD difraktogramlarından minerallerin/ kristallerin miktarları belirlenebilir. Bu işlem çeşitli yazılım programları kullanılarak yapılmaktadır. Bu çalışmada SIROQUANT yazılımı kullanılmış olup analiz sonuçları . 1 dakika öğütme sonucu %0,6 kristalin faz oluşmuş, öğütme süresi 2 kat artırıldığında kristalin faz miktarı yaklaşık olarak 9 kat , 3 dk öğütüldüğünde ise 1 dk ya göre 20 kat artış meydana gelmiştir. Öğütme süresinin daha fazla artırılmasının önemli bir değişiklik oluşturmadığı belirlenmiştir. Numuneler atmosferik koşullarda öğütülüp, hemen XRD çekimleri yapıldığından Şekil 3'de görülen $B(OH)_3$ pikleri tespit edilememiştir. Bu sonuçlar argon ortamında oluşan kristalin B_2O_3 piklerininde varlığını açıklamada yardımcı olmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada BORTEK Bor Teknolojileri ve Mekatronik A.Ş.'ne H_3BO_3 temin ettiği içinteşekkür ederiz**.**

Saf Ortam ve PVP Varlığında Nükleasyon ile Oluşturulan Borik Asit Partikül Boyut Dağılımının İncelenmesi

Emre Öksüz[1], Sinem Erdemir Guran[1], Resul Biberoğlu[1], Kerem Uslu[1], Fatih Akkurt[2], Ömer Şahin[3]

[1]Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu – Bor Araştırma Enstitüsü (TENMAK-BOREN) Dumlupınar Bulvarı, No:166 D-Blok, 06530, Çankaya, Ankara (emre.oksuz@tenmak.gov.tr)
[2]Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Maltepe Kampüsü, 06570, Maltepe, Ankara (fatihakkurt@gazi.edu.tr)
[3]İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ayazağa Kampüsü, 34469, Maslak, İstanbul (omer.sahin@itu.edu.tr)

GİRİŞ

Antibakteriyel ve antifungal özellikli, beyaz kristal renkli, suda çözünen bir inorganik asit olan borik asit ilaç sanayi, katalizör uygulamaları gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Geniş yüzey alanı sayesinde sahip olduğu aktif yüzeyler, nano boyutta üretilecek borik asitin kullanıldığı alanlarda daha etkin olması adına umut vaadetmektedir. Ancak, aglomerasyon eğiliminin yüksek olması kekleşme problemine sebep olmakta ve bu durum nano borik asit üretimini güçleştirmektedir. Aglomerasyon olmaksızın üretimin sağlanması, habit yapısı ve partikül boyut dağılımının kontrolü ile gerçekleştirilebilmekte olup bu amaçla yüzey aktif maddelerden yararlanılmaktadır. Yüzey aktif maddeler oluşan partiküllerin etrafını sararak yüzey gerilimini düşürmekte, böylece aglomerasyonu önlemektedir (Luna C vd.). Kullanılan yüzey aktif malzemelerin türü (örn. non-iyonik, anyonik veya katyonik gibi) ve konsantrasyonuna bağlı olarak farklı morfolojiye sahip partiküllerin yanı sıra daha küçük boyutlarda ve daha kararlı partiküller elde edilebilmektedir (İpek vd.). Saf ortam ve farklı polivinilpirolidon (PVP) konsatrasyonları varlığında doygun borik asit çözeltilerine farklı soğutma hızları ile verilen aşırı doygunluklarda oluşan borik asit nükleilerinin partikül boyut dağılımı ilk kez bu çalışma dahilinde incelenmiştir.

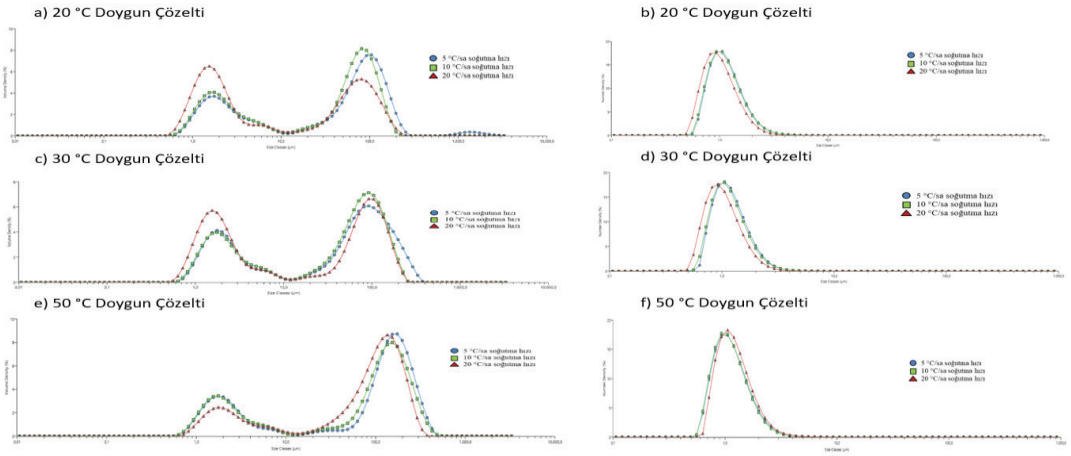
METOTLAR

Borik asit için yapılan tane boyutu çalışmaları kapsamında; Mastersizer 3000 partikül boyutu analizi cihazı kullanılmış olup, bu sisteme bir adet ceketli reaktör ve sıcaklık kontrolü sağlayabilmek amacıyla harici kontrollü bir adet ısıtmalı-soğutmalı sirkülatör ilave edilerek sistem çalışmalara uygun hale getirilmiştir. 20 °C, 30 °C ve 50 °C sıcaklıklarda doygun borik asit çözeltileri reaktöre alınmış ve 5 °C/sa, 10 °C/sa ve 20 °C/sa soğutma hızıylarıyla nüklei oluşumuna kadar sisteme aşırı doygunluk verilerek saf ortamda oluşan nükleilerin partikül boyut dağılımı ölçümleri yapılmıştır. PVP varlığında yapılan deneysel çalışmalarda ise 30 °C doygun borik asit çözeltisine 20 °C/sa soğutma hızı verilerek; 100, 200, 250, 300 ve 500 ppm PVP konsatrasyonlarında nükleasyon gerçekleştirilmiş ve partikül boyut dağılım ölçümleri yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

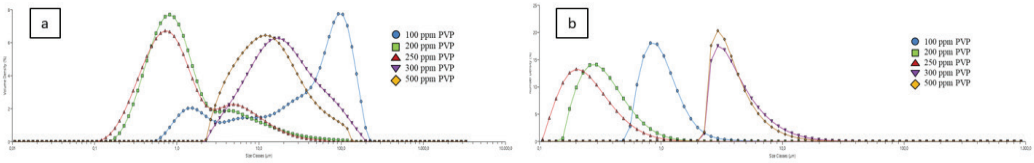
Şekil 1'de 20 °C, 30 °C ve 50 °C sıcaklıklarda doygun borik asit çözeltilerine farklı hızlarda verilen aşırı doygunluklarda oluşan nükleilerin yüzde hacim ve yüzde tanecik yoğunluklarının partikül boyutu ile değişimi verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi saf borik asit çözeltilerinde oluşan nükleilerdeki yüzde hacim yoğunluğunun partikül boyutu ile değişimi 0,6 - 300 μm aralığında olup bimodal dağılım davranışı sergilemektedir. Bunun muhtemel nedeni oluşan nükleilerin zamanla büyümesi ile oluşan kristallerin aglomerasyonuyla açıklanabilinir. Aynı şekilde yüzde tanecik yoğunluklarının partikül boyutu ile değişimi 0,4 - 4 μm aralığında olup normal dağılım davranışı sergilemektedir. Bunun muhtemel

sebebi ise oluşan küçük partikül sayılarının oldukça fazla olması nedeniyle büyük taneciklerin sayılarının küçük boyutlu taneciklerin yanında ihmal edilecek kadar az sayıda olmasıdır.



Şekil 1: 20 °C, 30 °C, 50 °C de doygun borik asit çözeltisinin farklı soğutma hızlarında soğutulması sonucu oluşan nükleilerin partikül boyut dağılımının yüzde hacim yoğunluğu ve yüzde tanecik yoğunluğu ile değişimi

Şekil 2 a ve b'de farklı konsantrasyonlarda PVP içeren 20 °C'da doygun borik asit çözeltilerine 20 °C/sa soğutma hızı ile verilen aşırı doygunluk sonucu oluşan nükleilerin hacim ve sayı yoğunluklarının partikül boyutu ile değişimi verilmiştir. Şekil 2 a ve b'de verilen hacim yoğunluklarının ve sayı yoğunluklarının partikül boyutu ile değişimi normal dağılım davranışı sergilemekte, bunun nedeni ise oluşan nükleilerin büyüme ve aglomerasyonun çözeltide bulunan yüzey aktif madde olan PVP tarafından bastırılması olarak açıklanabilmektedir. Aynı zamanda çözeltide bulunan daha yüksek konsatrasyonlardaki PVP varlığında ise borik asit kristalleri tekrar büyümekte veya aglomere olmaktadır.



Şekil 2: 20 °C' da doygun borik asit çözeltisi ve farklı konsantrasyonlarda PVP kullanımı ile elde edilen nükleilerin (a) yüzde hacim ve (b) yüzde tanecik yoğunluğunun partikül boyutu ile değişimi

VARILAN SONUÇLAR

250 ppm PVP varlığında doygun borik asit çözeltilerinde yapılan nükleasyonla elde edilen kristallerin sayı yoğunluğu baz alındığında 0,1 - 1 µm boyut aralığında nano boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma A2.H1.P25 numaralı proje ile TENMAK - BOREN tarafından desteklenmiştir.

REFERANSLAR

Luna C., Morales M.P., Serna C.J., Vazquez M. Effects of surfactants on the article morphology and self-organization of co nanocrystals, Materials Science and Engineering: C, 23(6-8), 1129-1132, 2003.

İpek Y. Effect of surfactant types on particle size and morphology of flame-retardant zinc borate powder, Turkish Journal of Chemistry, 44, 214-223, 2020.

Potasyum Tetraborat Tetrahidratın Metastabil Bölge Genişliğine pH ve Çözeltideki Aşı Kristali Varlığının Etkisinin İncelenmesi

Kerem Uslu[1], Resul Biberoğlu[1], Emre Öksüz[1], Sinem Erdemir Guran[1], Abdullah Ceyhan[2], Ömer Şahin[3]

[1]Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu Bor Araştırma Enstitüsü (TENMAK-BOREN), Dumlupınar Bulvarı, No:166 D-Blok, 06530 Çankaya, Ankara (kerem.uslu@tenmak.gov.tr)
[2]Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 42250, Selçuklu, Konya
[3]İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ayazağa Kampüsü, 34469, Maslak, İstanbul

GİRİŞ

Bor mineralleri genellikle Li, Na, K, Ca ve Mg gibi alkali ve toprak alkali metallerle bileşik yapan hidratlı boratlardır. Bunlardan sadece boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$), kernit ($Na_2B_4O_7.4H_2O$), probertit ($NaCaB_5O_9.5H_2O$) ve szaibelyite ($Mg_2B_2O_5.H_2O$) ticari öneme sahiptir. Bunlar arasında potasyum tetraborat tetrahidrat (PTT, $K_2B_4O_7.4H_2O$), sulu potasyum hidroksit ve borik asit çözeltisinden (B_2O_3/K_2O) 2.0 molar oranda veya potasyum klorür-boraks çözeltisinden ayrılarak kristallendirilebilir (May, 1957). PTT, yağlama yağı bileşiminde ve cam eşyalarda (Kazuhiro vd., 2004), dezenfektanlarda (Hu vd., 2004), kontakt lens uygulamalarında (Xial vd., 1999) ve bulaşık deterjanlarında (Andrea vd., 1994) kullanılır. Alkali metal boratların gerekli olduğu uygulamalarda boraksın yerine kullanılabilir. Ayrıca, sodyum boratlara göre çözünürlüğünün daha yüksek olması, daha çözünür bir formun gerekli olduğu bazı uygulamalarda sodyum boratların yerine kullanılabileceğini göstermektedir. Kristalizasyon yöntemi ile üretilen PTT üretim prosesinin tasarımında, kristalizasyonun ilk adımı olan nükleasyon mekanizması ve metastabil bölge genişliğinin belirlenmesi oldukça önemlidir (Şahin vd., 2007).

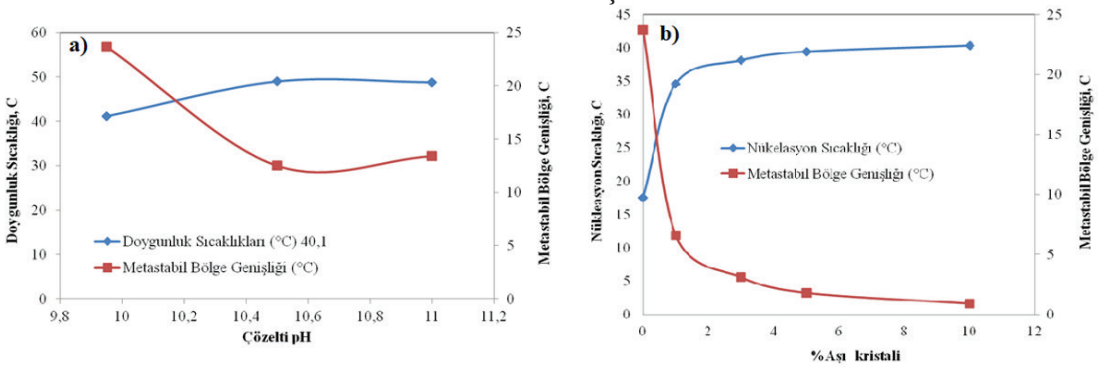
Bu çalışmada aşırı doygunluğa yatkın olan potasyum tetraborat tetrahidratın doygun çözeltilerinin, saf ortamda, farklı pH'larda ve farklı miktarda aşı kristali varlığında nükleasyonuna etkileri incelenmiştir.

METOTLAR

Potasyum tetraborat tetrahidrat çözeltilerinin aşırı doygunluğa yatkın olması (nükleasyonun zor olması) ve 40°C altı sıcaklıklarda verilen soğutma hızlarında nükleasyonun gerçekleşmemesi nedeniyle doygun çözelti 40 °C'de literatürde verilen doygunluk değerleri kullanılarak hazırlanmıştır. Fakat çözeltilerin gerçek doygunluk sıcaklıkları verilen farklı aşırı doygunluk değerlerinde, ortamdaki safsızlık varlığı vb. etkilerle değiştiği için PTT'nin gerçek doygunluk sıcaklığını belirlemek için literatürde yer alan doygunluk sıcaklığının 2-3 °C üstüne ısıtılmıştır. Çözelti tamamen berraklaştığında belirlenen soğutma hızında çözeltiye aşırı doygunluk verilerek çözeltide nükleasyon gerçekleşene kadar yani çözelti tamamen bulanıklaşana kadar soğutulmuştur. Daha sonra çözeltiye 6 °C/sa ısıtma hızı verilerek son nükleinin kaybolduğu yani çözeltinin tamamen berraklaştığı sıcaklık çözeltinin saf ortam gerçek doygunluk sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu çözelti ile ilgili yapılacak saf ortam ve safsızlıklar varlığında metatabil bölge çalışmalarında bu sıcaklık kıyas için baz alınmıştır. Sistemde aşırı doygunluk veya doymamışlık, soğutma ve ısıtma hızı kontrol edilebilen bir hassas kryostat ile gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Potasyum tetraborat tetrahidrat (PTT) çözeltileri aşırı doygunluğa yatkın olması nedeniyle çözeltinin pH'ı değiştirilerek endüstriyel üretim için uygun metastabil bölge genişliğine sahip çözeltilerin belirlenmesi amacıyla 40 °C'de hazırlanan doygun PTT çözeltisinin pH'ı potasyum hidroksit veya hidroklorik asit ile istenen değere ayarlanmıştır. Şekil 1 a'da PTT çözeltisinin metastabil bölge genişliği ve doygunluk sıcaklıklığının çözelti pH'ı ile değişimi ve Şekil 1 b'de ise doygun çözeltide bulunan farklı miktarlardaki aşı kristali varlığında nükleasyon sıcaklığı ve metastabil bölge genişliğine etkisinin değişimi verilmiştir. Şekil 1 a'da görüleceği gibi çözeltinin saf ortamdaki pH'ı 9,9 iken çözeltinin metastabil bölge genişliği 24 °C civarında, çözeltinin pH'ı 10,5 civarına ayarlandığında ise metastabil bölge genişliği 14 °C'ye kadar düşmekte daha yüksek pH değerlerinde ise metastabil bölge genişliğini değişmemektedir. Aşırı doygunluğa yatkın olan PTT için bu oldukça iyi bir bulgudur. Şekil 1 b'de ise aşı kristali varlığında çözeltide aşı kristali miktarı %3'e kadar metastabil bölge genişliğini hızlı bir şekilde 4 °C'ye kadar düşürürken daha fazla aşı kristali kullanılması durumunda ise 2 °C civarına kadar düşürmektedir.



Şekil 1. 40 °C Doygun $K_2B_4O_7.4H_2O$ çözeltisinin doygunluk sıcaklığının ve metastabil bölge genişliğinin (a) çözelti pH'ı ve (b) aşı kristali varlığı ile değişimi

VARILAN SONUÇLAR

Aşırı doygunluğa oldukça yatkın olan potasyum tetraborat tetrahidratın kristallizasyon ile üretiminde en önemli sorunlardan biri yüksek aşırı doygunluklarda bile nükleasyonun gerçekleştirilmemesi sorunu çözelti pH'nın ve çözeltide bulunan aşı kristali varlığı ile aşılabilineceği bu çalışma ile ortaya konulmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma A2.H1.P25 numaralı proje ile TENMAK-BOREN tarafından desteklenmiştir.

REFERANSLAR

May, F.H., U.S. Patent. 2,776,186, Process for production of potassium tetraborate, 1957.

Kazuhiro, Y., Jinichi, I. and Takeo, K., EP1439217, Lubricaing oil composition for internal combustion engine, 2004.

Hu, Z. and Salamone, J. C., U.S. Patent. 2004185028A1, Antimicrobial compositions containing ethanolamine buffer and biguanide disinfectant, 2004.

Xial, E., Simpson, L. C. and Denick Jr., J., WO9943363, Treatment of contact lenses with aqueous solution comprising an alkali carbonate, 1999.

Andrea, M. and Guy, B., Automatic dishwashing detergent, WO9404655,1994.

Sahin, O., Dolas, H. and Demir, H., Determination of nucleation kinetics of potassium tetraborate tetrahydrate, Cryst. Res. Technol. 42(8), 766–772, 2007.

Trimetil Boratın Hidrolizi ile Nano Borik Asit Üretimi

Sinem Erdemir Guran[1], Emre Öksüz[1], Kerem Uslu[1], Resul Biberoğlu[1], Ebru Fırat[1], Ömer Şahin[2]

[1]Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu Bor Araştırma Enstitüsü (TENMAK-BOREN), Dumlupınar Bulvarı, No:166 D-Blok, 06530 Çankaya, Ankara (sinem.guran@tenmak.gov.tr)

[2]İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ayazağa Kampüsü, 34469, Maslak, İstanbul

GİRİŞ

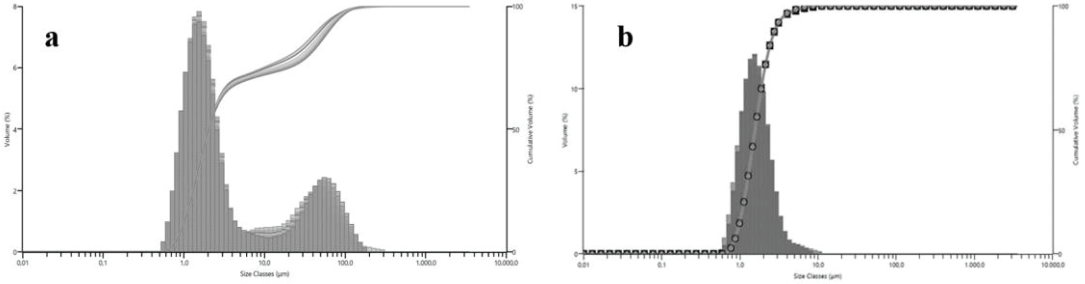
Borik asit, kolemanit cevheri ile sülfürik asidin reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Elde edilen borik asit; Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} gibi çeşitli safsızlıklar içermektedir (Şimşek vd., 2015). Çalışmanın amacı var olan safsızlıkların giderilmesi ve üretilen borik asitin tane boyutunun düşürülmesidir. Bu amaçla trimetil boratın (TMB) hidroliz reaksiyonundan faydalanılmıştır. Trimetil borat, bir ortaborat olup trimetoksi boran veya metil borat diye isimlendirilen önemli bir bor esteridir. Trimetil boratın en genel ve etkili hazırlama metodu borik asit ve metanolün esterleşmesi ile gerçekleştirilmektedir (Obut vd., 2003).

METOTLAR

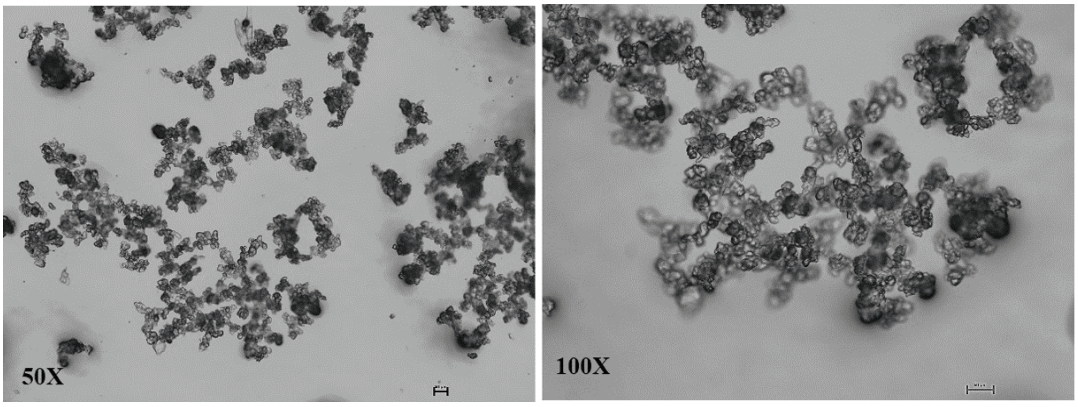
Çalışma dahilinde trimetil borat hidrolize uğratılarak doygun borik asit çözeltilerinin maksimum aşırı doygunluğa ulaşması ile hem saf ortamda hem de oleik asit varlığında nano boyutlu borik asit üretimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar; Hei-VAP Ultimate Rotary Evaporator kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon koşulları ; 55°C , 500 mbar ve 50 rpm olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen borik asit süzülüp 55°C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan bu partiküllerin boyut dağılımı Malvern Mastersizer 3000 partikül boyut analiz cihazı ile yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Nano boyutta borik asit üretimi çalışmalarında, farklı konsantrasyonlarda oleik asit içeren doygun borik asit çözeltileri üzerine yavaş yavaş trimetil borat ilave edilmiş ve hidroliz sonucu oluşan borik asit partiküllerinin yüzde hacimlerinin partikül boyutu ile değişimi Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1 a'da görüleceği gibi doygun borik asit çözeltisine TMB ilavesi ile oluşan nükleilerin partikül boyut dağılımı 0,4-200 µm arasında bimodal dağılım davranışı sergilemektedir. Bunun nedeninin oluşan borik asit kristallerinin aglomerasyonundan kaynaklandığı söylenebilinir. Şekil 1 b'de ise çözelti ortamında oleik asit bulunması durumunda TMB ile oluşturulan partiküllerin yüzde hacimlerinin partikül boyutu ile değişimi verilmiştir. Oleik asit varlığında TMB ile oluşturulan partiküllerin boyut dağılımının 0,6 - 10 µm arasında olduğu ve normal partikül boyut dağılımı sergilediği görülmektedir. Şekil 2'de ise TMB hidrolizi sonucu üretilen borik asit kristallerin farklı büyütmelerdeki mikroskobik fotoğrafları verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi oluşan partiküllerin boyutları birbirine yakın olmasına rağmen partiküller arasında az da olsa agregasyon oluştuğu görülmektedir. Oluşan bu agregasyonun giderilmesi ile nano boyut partiküllerin yüzde hacimlerinin de artacağı söylenebilir. Tablo 1'de ise farklı oleik asit varlığında TMB hidrolizi ile oluşturulan partiküllerin D(90) (partiküllerin %90'ının boyutunun belirtilen değerden küçük olması) ve D(50) (partiküllerin %50'sinin boyutunun belirtilen değerden küçük olması) değerleri verilmiştir. Bu tabloda verilen sonuçlara göre oleik asit varlığında TMB hidrolizi ile oluşturulan borik asit partiküllerin D(50) partikül boyut dağılımının 1,50-1,70 µm arasında olduğu görülmektedir.



Şekil 1. Doygun borik asit çözeltilerine TMB ilavesi ile oluşturulan (a) saf ortam borik asit kristallerinin (b) oleik asit varlığındaki borik asit kristallerinin yüzde hacim dağılımının partikül boyutu ile değişimi.



Şekil 2. Trimetil borat hidrolizi ile oluşturulan borik asit kristallerin mikroskobik görüntüleri

Tablo 1. Farklı miktarlarda oleik asit varlığında TMB hidrolizi ile oluşturulan borik asit kristallerinin D(50) ve D(90) partikül boyut değerleri

TMB (mL)	Ultra Saf Su (mL)	Borik Asit (g)	Oleik Asit (mL)	D(50) (µm)	D(90) (µm)
25	125	7,175	0,075	1,54	2,82
25	125	7,175	0,05	1,53	3,02
25	**125**	**7,175**	**0,1**	**1,48**	**2,62**
25	125	7,175	0,2	1,57	2,96
25	125	7,175	0,5	1,53	2,79

VARILAN SONUÇLAR

Doygun borik asit çözeltilerinde oleik asit varlığında TMB hidrolizi ile maksimum aşırı doygunluk sonucu oluşturulan borik asit partiküllerinin D(50)değerinin nano boyutta üretilebileceği bu çalışma ile gösterilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma A2.H1.P25 numaralı proje ile TENMAK-BOREN tarafından desteklenmiştir.

REFERANSLAR

Obut, A., Girgin, İ. Trimetil Borat [$B(OCH_3)_3$] Üretim Yöntemleri, Madencilik Dergisi, 42(4), 37-42, 2003.

Simsek, U. B., Turabik, M., Sıfır değerlikli demir nanopatrikül sentezi ve çeşitli sentez parametrelerinin parçacık boyutu ve yapısı üzerine etkileri, Ulusal Anaorganik Kimya Kongresi, 2015.

Monte Carlo Yöntemi ile Bazı Lantanit Borürlerin Gama Zırhlama Özelliklerinin Araştırılması

[1]Mecit Aksu, [2]Hasan Gülbiçim ve [3] M. Nureddin Türkan

[1]Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 81620 Düzce (mecitaksu@duzce.edu.tr)
[2]Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Tıp Fakültesi Nükleer Tıp Bölümü 55200 Samsun
(hasanglbcm@gmail.com)
[3]Medeniyet Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fak. Fizik Müh. Bölümü 34720 İstanbul
(nurettin_turkan@yahoo.com)

GİRİŞ

Son zamanlarda Gama Zırhlama Malzemelerinin önemi artmaktadır. Bu çalışmada, çeşitli lantanit elementleri ile borür bileşikleri magneziyotermik indirgeme yöntemi ile sentezlenmiş ve elde reaksiyonları optimize edilmiştir. Elde edilen borür bileşikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Söz konusu bileşiklerin Monte Carlo (MC) yöntemi ile gama ışını zırhlama etkisi araştırılmıştır. EGSnrc kodu kullanılarak gama ışını soğurma parametreleri; kütle zayıflama katsayıları, yarı değer kalınlığı, onuncu değer kalınlığı, ortalama serbest yol, etkin atom numarası, etkin elektron yoğunluğu, toplam atomik tesir kesiti ve toplam elektronik tesir kesiti 21.0 keV - 1.728 MeV foton enerji aralığında belirlenmiş, Nist'in XCom programı ile 1.0 keV to 10^4 MeV foton enerji aralığında hesaplanan sonuçlar bu verilerle karşılaştırılmıştır.

METOTLAR

Bor(III) oksit borik asitin 900 °C'de ısıtılması ile elde edilir.[1]

$2H_3BO_3(k) \rightarrow B_2O_3(k) + 3H_2O(s)$

Daha sonra, magneziyotermik indirgeme ile lantanit borürler (MB_6) sentezlenmiştir.

$6B_2O_3 + M_2O_3 + 21Mg \rightarrow 2MB_6 + 21MgO$ (M: Gd, Sm ve Nd)

Reaksiyon için optimum sıcaklığı tespit amacıyla 700 °C, 800°C ve 900 °C seçilmiştir. Herbir metal için ayrı ayrı işlem yürütülmüştür. Reaksiyon sıcaklığı tespit edildikten sonra optimum reaksiyon süresi tespit edilmiştir. Bu amaçla, 1,2,3,4 ve 5 saat süreler refererans olarak alınmıştır.

Teorik çalışma:

Geçtiğimiz yıllarda, Monte Carlo tekniği birçok fiziksel problemin çözümünde kullanılagelmiştir. Bu çalışmada, EGSnrc MC kodu ve onun modifiye versiyonları numunelerin radyasyon zırhlama parametrelerinin, μ/ρ hesaplanmasında kullanılmıştır. Malzeme verilerinin tayini için uygun formatta seçilmiş numunelerin tesir kesitlerini üretebilmek için EGSnrc'nin altmodülü olan PEGS4 kodu kullanılmıştır. PEGS4'te enerji aralıkları AE=0.521, UE=1.511, AP=0.001 and UP=10 MeV olarak seçilmiştir. Numunelerin lineer zayıflama katsayıları (μ) Beer-Lambert yasası ile hesaplanmıştır ($I = I_o\, e^{-\mu x}$), burada I_o simüle edilen toplam foton sayısı, I saçılmadan numune üzerinden geçen foton sayısı, μ lineer zayıflama katsayısı ve *x* malzemenin kalınlığıdır. Kütle zayıflama katsayıları μ'nün yoğunluk değeri olan ρ'ya bölümü ile elde edilir. İlave olarak, numunelerin kütle zayıflama katsayıları ve diğer zırhlama parametreleri WinXCom yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlar simülasyon sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

X- ışını kırınımı desenlerine bakılarak NdB_6 için optimum sıcaklık 700° C, SmB_6 için 700 °C ve GdB_6 için 900 °C olarak saptanmıştır. Numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır. Kübik, prizmatik yapılar hakimken, alınan görüntülerde genellikle heterojen morfoloji hakimdir. Yer yer nano ve mikro yapılara ve yer yer aglomerasyona rastlanmıştır. Bunun sebebi ise Vander Waals kuvvetleridir. Sinterleşme esnasında yoğunluk değişmektedir. Bu ise kristallerde kırılmaya neden olmaktadır.

Malzemelerin zırhlama yeterliliğini belirlemek için baş parameter olan kütle zayıflama katsayıları EGSnrc ve WinXcom programları kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. İncelenen malzemelerin WinXcom programı ve EGSnrc kodu ile hasaplanan kütle zayıflama katsayıları ("μ_m (cm^2/g)")

Enerji (MeV)	GdB_6 XCom	GdB_6 EGSnrc	NdB_6 XCom	NdB_6 EGSnrc	SmB_6 XCom	SmB_6 EGSnrc	Verm. XCom	Verm. EGSnrc	Kurşun XCom	Kurşun EGSnrc
0.125	1.2040	1.2039	1.0180	1.0178	1.1110	1.1105	0.1527	0.1528	3.0230	3.0420
0.200	0.3956	0.3956	0.3432	0.3430	0.3691	0.3682	0.1251	0.1255	0.9360	0.9356
0.300	0.1856	0.1855	0.1685	0.1688	0.1770	0.1768	0.1073	0.1071	0.3733	0.3734
0.384	0.1315	0.1315	0.1230	0.1231	0.1273	0.1272	0.0974	0.0974	0.2310	0.2309
0.500	0.0990	0.0991	0.0951	0.0952	0.0971	0.0971	0.0875	0.0876	0.1499	0.1495
0.662	0.0782	0.0781	0.0767	0.0767	0.0775	0.0775	0.0774	0.0773	0.1035	0.1032
0.800	0.0684	0.0684	0.0676	0.0675	0.0681	0.0681	0.0710	0.0704	0.0841	0.0840
1.000	0.0592	0.0591	0.0580	0.0588	0.0591	0.0590	0.0639	0.0636	0.0680	0.0679
1.250	0.0518	0.0517	0.0519	0.0517	0.0519	0.0518	0.0571	0.0571	0.0568	0.0567
1.500	0.0471	0.0471	0.0472	0.0472	0.0472	0.0472	0.0521	0.0517	0.0509	0.0508
2.000	0.0416	0.0415	0.0417	0.0416	0.0417	0.0417	0.0449	0.0449	0.0453	0.0452
3.000	0.0368	0.0367	0.0367	0.0367	0.0368	0.0367	0.0366	0.0364	0.0420	0.0420
5.000	0.0344	0.0342	0.0339	0.0339	0.0342	0.0343	0.0289	0.0289	0.0426	0.0427

VARILAN SONUÇLAR

- Lantanit hekzaborürlerin katıhal reaksiyonu ile sentezi için optimum reaksiyon koşulları saptanmıştır.
- Reaksiyon süresini değişimi kristal oluşumunda çok az etkilidir.
- Sonuç olarak, NdB_6, SmB_6, ve GdB_6 lantanit borürlerinin iyi derecede gama radyasyonu absorplayıcı özelliklerinin olduğu ve endüstriyel alanda alternatif zırhlama malzemesi olarak kullanılabileceği görülmüştür.

REFERANSLAR

Gülbiçim H, Türkan N. A study on the investigation of gamma shielding properties of some metal borides, Progres in Nuclear Energy, 115, (2019) 107-114.

Antimicrobial Activity of Positively Charged Schiff Bases When Conjugated To Boronic Acid-Functionalized Graphene Quantum Dots

Pınar Şen[1], Fikrettin Şahin[2]

[1,2]Yeditepe University, Faculty of Engineering, Department of Genetics and Bioengineering, Kayışdağı, İstanbul, Turkey (e-mail: pinar.sen@yeditepe.edu.tr, fsahin@yeditepe.edu.tr)

INTRODUCTION

Infectious diseases have been an important health problem for years. Since the discovery and administration of penicillin in the 1940s, antibiotics have played unique roles as invaluable weapons to combat infectious for humans and animals [1]. In line with this importance, newer drugs as antibiotics have been introduced into clinical practice such as β-lactams, sulphonamides, polypeptides to prevent or treat the infectious disease over the decades [2].

Depending on the overuse and abuse of antibiotics using posed a major threat to both human and animal health and have driven the scientist to develop new drugs[3].

In this study, we synthesized, characterized the new type of Schiff base ligands which was used as antibacterial, antifungal, anticancer, antioxidant in biological process over the decades. The conjugation of the newly synthesized ligands to the boronic acid-functionalized graphene quantum dots (Schiff base@GQDs) improved their solubility and the antimicrobial activities against wide range of the bacteria strains were investigated.

METHODS

In vitro studies

Organisms and growth conditions

Activity studies of PEO and its encapsulated derivative were carried out by micro-well dilution assays [4]. Briefly, the microorganisms tested for activity were transferred from stock culture to suspend in PBS and adjusted to approx. $1x10^6$ cfu/ml per ml for bacteria with the help of Mac Farland turbidity curve. MIC values were determined according to the broth dilution method and performed in 96 flat-bottomed microliter plates. Each well of the bacteria and the fungus solutions was added to the first test well and mixed. Serial two-fold dilutions of the extractions were prepared in broth with a final volume of 100 µL in 96-well microplates. Then, 100 µL of bacterial suspension was inoculated in each well. The microplates were incubated at 37 ˚C for 24 h. The last wells including nutrient broth only and nutrient broth containing bacteria without compound were considered as negative and positive control, respectively. MIC was idendified as the lowest concentration of the samples that kills 99.9% or more of the initial inoculum..

RESULTS AND DISCUSSION

The antimicrobial activities of Schiff bases alone and its conjugation to graphene quantum dots against gram (+) and gram (-) bacteria strains were compared to investigate the effect of the conjugation with the biorganic molecule. Both Schiff bases alone and their Schiff base@GQDs exhibited antibacterial activities against microorganisms.

The increased activity of the Schiff base@GQDs might be due to the protective and stability effect of GQDs and also this could be attributed to the contribution of the GQDs carrying the boric acid units on their edges [5].

CONCLUSIONS

We observed that the employing Schiff bases which are known antibacterial properties and developing the new molecular materials with GQDs could contribute to improve their application area in science.

ACKNOWLEDGEMENTS

We must thank Yeditepe University.

REFERENCES

[1] Lerner P.I., Producing penicillin N. Engl. J. Med. 351:524, 2004

[2] Rustam A., History of antimicrobial drug discovery: Major classes and health impact Biochemical Pharmacology. 133 4–19, 2017

[3] Bilal A., Wei W., Muhammad I. A., Mohsin K., Saima M., Muhammad H. R., Muhammad A. N., Ruman F. A., Muhammad A. A., Muhammad U. Q., Muhammad K. F. S., Zulqarnain B., Antibiotic resistance: a rundown of a global crisis Infection and Drug Resistance 11 1645–1658, 2018

[4] Kubra T. A., Nursen T., Gulengul D., Melis U., Ayse C., Senem S. K, Ezgi K., Fikrettin S., Guven K., Antibacterial effects of saliva substitutes containing lysozyme or lactoferrin against Streptococcus mutans Archives of Oral Biology 129 105183,2021

[5] Yang W., Gao X., Wang B., Boronic acid compounds as potential pharmaceutical agents Med. Res. Rev. 23 346-368, 2003

Bor Analizlerinde Mevcut Durum ve Değerlendirmeler

Koray Binici[1], Esen Gül Ateş[1]

[1]TENMAK – Bor Araştırma Enstitüsü (Koray.Binici@tenmak.gov.tr ; Esen.Ates@tenmak.gov.tr)

GİRİŞ

Bor analizlerinde yaygın olarak kullanılan metotlar spektrofotometrik metotlardır. Analizlerde sülfürik asitli (H_2SO_4) ortamda çalışılması ve Fe(III), Cu(II), Al(III), Zn(II) gibi metal iyonlarının varlığı girişime neden olmaktadır. Ayrıca kompleks oluşumuna dayalı yöntemlerde, kompleks yapıların oluşumunun sıcaklıktan etkilenmesi, oluşan kompleks yapısının renk kararlılığının sıcaklıktan ve ortamdaki oksijenden etkilenmesi, renk kararlılığının analiz için kısa sürmesi sorun yaratmaktadır. Yine renkli numuneler ve nitrik asit (HNO_3) ile bozundurulmuş örneklerin rengi de girişim yaparak analiz sonuçlarını etkilemektedir.

Atomik Emisyon Spektrometrisi (AES) ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS) iyi hassasiyete sahip yöntemlerdir. AAS ve AES yöntemleriyle gerçekleştirilen bor analizlerinde, borun örnek matriks yapısından ayrılması ve derişiminin artırılması gerekmektedir (Botelho vd., 1994). Ayrıca bu yöntemlerde girişim etkisi de söz konusudur. Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (ETAAS) yöntemi, oksit ve karbür oluşumları ve girişim etkisi nedeniyle analiz hassasiyetini düşürmekte ve belirleme sınırını yükseltmektedir. Hassasiyeti artırmak için kimyasal modifikasyonlar, grafit tüpün zirkonyum ile kaplanması gibi ek işlemler gerekmektedir.

İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) yöntemleri, analiz sürelerinin kısa olması, aynı anda birden fazla element analizinin yapılabilmesi, düşük tayin sınırı (yüksek duyarlık), geniş ve doğrusal çalışma aralığı, spektroskopik olarak tayini problemli elementlerin analiz edilebilmelerine olanak sağlamasıyla tercih edilen analiz yöntemleridir. Ancak ICP-AES analiz yönteminde Fe, Ni, Cr, Al ve V'un girişimi söz konusudur. Farklı nebulizatör tipleri, mannitol ve amonyak ilavesi gibi işlemler, girişim etkisini gidermek için uygulanabilmektedir. Ancak girişimin giderilmesi için uygulamaya ek işlemler getirilmesi, farklı nebulizatör dizaynı gibi yapısal etkenler içermesi analizde zorluk olarak karşılaşılan önemli noktalardır. ICP-MS yönteminde, numunelerde karbon varlığı borda spektral girişim oluşumuna neden olmaktadır. Asit ve matriks etkisinin anlaşılabilmesi için In, Be ve ^{35}Cl gibi iç (internal) standartlar kullanılarak kontrol edilmesi gerekmektedir (Vanhaecke vd., 1991). ICP-MS yönteminde karbürlerin etkisini azaltmak için tüpün zirkonyum dioksit (ZrO_2), tantal dioksit (TaO_2) ve tungsten ile kaplanması, tüpten farklı gazların geçirilmesi veya kimyasal modifiye ajanı kullanılması gerekmektedir.

Florimetrik yöntemler düşük tayin sınırı sağlamakla beraber bu yöntemde Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Al(III)'un belirgin girişimleri söz konusudur.

Silisyum bakımından zengin jeolojik numunelerin ayrıştırılmalarında hidroflorik asit (HF) veya HF'in diğer asitler ile karışımı kullanılmaktadır. Bor belirlemesinde genellikle sorunlara neden olan HF aynı zamanda ICP-MS cihazının numune girişi ve arayüzde de zararlı etkiler göstermektedir. Numunede HF'in varlığı, plazmaya bor taşınmasını ve bor emisyon sinyalini artırmaktadır ve aerosol partikülleri olarak borik asitten (H_3BO_3) daha yüksek taşıma

verimliliğine sahip olan bor triflorürün (BF3) oluşumunu desteklemektedir. Bu etkiyi azaltmak için politetrafloroetilen (PTFE) tip nebulizatör kullanılmalıdır.

Silisyumun neden olduğu girişimler düşük miktardaki bor tayininde bozucu etki yaratmaktadır (Owens vd., 1982). Fe, Ni, Cr, Al ve V'un varlığı baskılanırken, Mn, Ti, Mo ve yüksek Na konsantrasyonları bor sinyallerinin artmasına neden olabilmektedir. Numune HF ile ayrıştırıldığında, numunedeki fazla HF kuru hale gelene kadar buharlaştırılarak ortamdan uzaklaştırılır. Ortamdan uzaklaşmayan flor, numunede bulunan bor ile BF_3 oluşumuna neden olabilmektedir (Canals vd., 1985; Canals vd., 1986). BF_3'ün yüksek uçuculuğu nedeniyle ayrışma ve buharlaşma süreçleri sırasında önemli miktarlarda bor kaybedilebilir. Bu durumu önlemek için yapıya mannitol eklemek ya da sıcaklığı belirli noktalarda kontrol altına almak çözüm olarak kullanılmaktadır.

Yukarıda özetlendiği gibi bor tayini için kullanılan yöntemlerin her biri numune matriksine de bağlı olarak gerek örnek hazırlama aşamasında gerekse sinyal ölçme aşamasında değişik zorluklar içermektedir. Bunun yanında yüksek hassasiyete sahip cihaz sistemlerinin yatırım, sürdürülebilme ve sarf malzeme maliyetleri oldukça yüksektir. Uygun cihaz seçimi belirlenirken çalışılacak rutin numune matriksi göz önüne alınmalıdır. Böylelikle zamanla cihazda oluşacak kirlenmeler sebebiyle yaşanacak performans kayıplarının nedenini bulmak kolay bir hale gelecek, uygulanması gereken bakım ve onarım maliyetlerinin azalması sağlanacaktır.

REFERANSLAR

Botelho, G. M. A., Curtius, A.J. and Compos, R.C., Determination of Boron by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: Testing Different Modifiers, Atomization Surfaces and Potential Interferents, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 11, 1263-1267, 1994.

Canals, A., Hernandis, V. and Sala, J. V., Fluoride Interference in the Molecular Emission of Boron in Water/Methanol Media, Analytica Chimica Acta, 169, 377-383, 1985.

Canals, A., Hernandis, V. and Sala, J. V., Flame Atomic Emission Spectrometric Determination of Boron in Methanolic Solutions: Influence of Fluoride on the Solute Transport Efficiency, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1, 277–280, 1986.

Owens, J. W., Gladney, E. S. and Knab, D., Determination of Boron in Geological Materials by Inductively-Coupled Plasma Emission Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 135, 169-172, 1982.

Vanhaecke, F., Vanhoe, H., Vandecasteele, C. and Dams, R., Precise Determination of Boron in Titanium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Analytica Chimica Acta, 244, 115-122, 1991.

Boron in Airbag Gas Generators

Kamil Kiraz[1], Mehmet Somer[1,2]

[1]PAVTEC – Pavezyum Technical Ceramics, Kocaeli Turkey (kkiraz@pavezyum.com)
[2]Koç University İstanbul Turkey (msomer@ku.edu.tr)

INTRODUCTION

Boron is one of the most energy densed elements (58,9 Mj/kg) regarding the gravimetric oxidation energy, actually the second after Berylium (67.6 Mj/kg). [1,2]

$$B(s) + (3/4)\ O_2 \rightarrow (1/2)\ B_2O_3(gls) \qquad -590.76\ kj/mol$$

On mobile applications such as airbags, lightweight energy source becomes more crucial. That's why boron is used as triggering mechanism in compact gas generator chambers to provide necessary energy and initialize the emission of nitrogen gas from azide pellets.



Operation	Reactants		Products
Ignition	$B + KNO_3$	→	$KBO_2 + NO + \Delta$
Inflation	$2\ NaN_3 + \Delta$	→	$2\ Na + 3\ N_{2\,(g)}$
Stabilization	$10\ Na + 2\ KNO_3$	→	$K_2O_3 + 5\ Na_2O + N_{2\,(g)}$
Completion	$K_2O + Na_2O + SiO_2$	→	$Na_2Ka_2SiO_4$

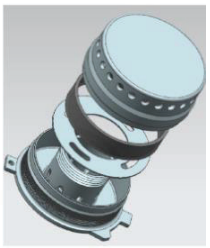


Figure 1 Airbag Chemistry and Effect of Boron

Chemical reactions are categorized into ignition, inflation, stabilization and completion steps. Approximately 135 gram of chemicals generates 70 Liters of gas. The frontal airbags have 50 liters and 70 liters of volume for driver and passenger respectively.[3] The number of airbag used in a standard car is increasing daily to provide extra security and precautions. That means the quantity and importance of the sub-systems such as the reaction mechanisms above gains more importance

METHODS

The oxidation of boron is performed under air by using different reactants in order to monitor the effect of the starting materials, mainly elemental boron. Purity, particle size, surface area, surface materials and several modifications on boron, the main pyrochemical energy source, is studied in this work.

Powder and pellet forms with different binders and stabilizing agents are prepared. Ignitions are done both in calorimetric analytical devices and on simulation set-up that can be visually recorded. Remote ignition is done with a 10.2 μ CO_2 laser and chrono-measurements are done with an oscilloscope time with micro-seconds resolution. All synchronization and data acquisitions are done with a LabView based custom software. The illuminations are measured in between 250 cm^{-1} and 1100cm^{-1} with respect to time with a 1.5 milisecond resolution.



Figure 2 Gas Generator and Airbag Sequence

RESULTS AND DISCUSSION

Calorific energy values are recorded in between 1200 cal/g – 1900 cal/g for custom B/KNO_3 pellets while the commercial reference has 1450 cal/g that covers the necessary requirements. Thermal analysis also showed that the ignition conditions can also be reduced from 900°C to 700°C via these variations. Binder optimization tests are under investigation and high-resolution of ignition duration tests will be performed during this project term.

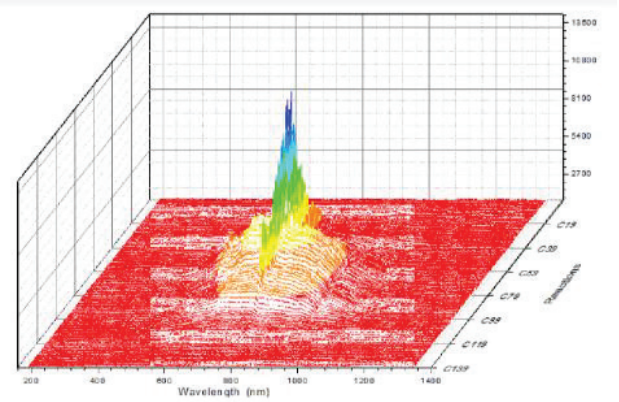


Figure 3 Light irradiance wrt time (ms)

Time-scales with a wide variety of frequency is handled in this study starting from microseconds of oscilloscope, milliseconds of DAQ components and spectrometer. Meanwhile, relatively high speed image acquisitions enabled visual monitoring at higher speeds.

Improvement of azide mixture for reaction optimization is a parallel work to prototype chemicals' preparation. Inhibition of side products is extremely crucial in this step because elemental sodium is aggressively reactive that might cause fires. Thus addition of potassium nitrate (KNO3), potassium oxide (K2O), sodium oxide (Na2O) and silicon oxide (SiO2) will rapidly stabilizes the side products. Secondary gas generation is provided during the stabilization step that extends the airbag functioning during the deflation process as well.

CONCLUSIONS

Triggering energy threshold of boron can be reduced as a result of several material treatments. Thus, reaction kinetics can be enhanced at lower reaction temperatures. Effect of particle size, purity, surface modification and additives on the reaction times are monitored separately. Not only the B/KNO_3 reaction but also the azide Nitrogen generation reaction is improved. Gas Generators and overall airbag mechanism are studied in detail.

ACKNOWLEDGEMENTS

This is a joint study of Pavezyum Technical Ceramics, Koç University Boron Research Center, KU-MARC Manufacture and Automation Research Center and Teknofil Technology Design Company namely Prof. Dr. Mehmet Somer, Kamil Kiraz, Dr. Selçuk Acar, Prof. Dr. İsmail Lazoğlu and Dr. Adnan Kurt. Authors thanks to Dr. Barış Yağcı and KUYTAM for their analytical support.

REFERENCES

1. Cowan, G. R. L. How fire can be tamed. *Int. J. Nucl. Hydrog. Prod. Appl.* **1**, 235 (2008).
2. Greenwood. Chemistry of Elements. *Sykepleien* **55**, 412 (1968).
3. Karl O Brauer. *Handbook of Pyrotechnics*. (R. River Books, 1974).

R&D, Production and Industrial Application of different Boron Nitrides

Nuh Mete Türker[1], Kamil Kiraz[1], Selçuk Acar[1], Mehmet SOMER[1,2]

[1]PAVTEC – Pavezyum Technical Ceramics, Kocaeli Turkey (kkiraz@pavezyum.com)
[2]Koç University İstanbul Turkey (msomer@ku.edu.tr)

INTRODUCTION

Hexagonal Boron Nitride is one of the most applied compounds of boron based advanced ceramics in the metallurgical industry. The exceptional properties of boron nitride such as lubricity at elevated temperatures (~1000°C under air, ~2000°C under inert atmosphere)[1], thermal conductivity (170-210 (W/mK)[2] and various material properties (such as electrical conductivity, etc.).

Industries, especially working at higher operation temperatures around 600 – 900°C like, aluminum and glass casting, extrusion and molding sectors uses a thermally stable, surface covering protection layers upon the refractory ceramics, steel molds and nozzle materials. Specifically, ingot casting and hot forming of any material uses hexagonal boron nitride as releasing agent. PavTec, focuses on the releasing agent properties of hexagonal boron nitride in domestic use and cooperates with local companies to enhance the h-BN product.

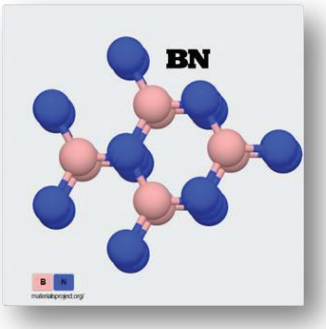


Figure 1 Crystal Structure of h-BN

Chemical Analysis

BN	99.0 – 99.6 %
Al_2O_3	0.1 – 0.4 % max.
B_2O_3	0.2 – 0.6 % max.

Figure 2 PavTec h-BN Chemical Analysis

Two different approaches of product development are performed: both in crystalline phases such as amorphous, turbostratic and crystalline while in powder, slurry and sprayable aerosol forms beside.

METHODS

The h-BN production depends on the catalyzed synthesis of ammonia and boron oxide that contributes to the value-added products of boron-based materials. Further phases in physical forms such as slurry and aerosol sprays are studied due to the requests from the industry.

During the R&D stage, numerous experiences are obtained which contributed to this study, that will be explained in detail.

RESULTS AND DISCUSSION

Boron nitride in different properties are produced in the industrial scale. Different crystalline forms can be seen in the XRD while the amorphous VS crystalline difference is monitored in the SEM below.

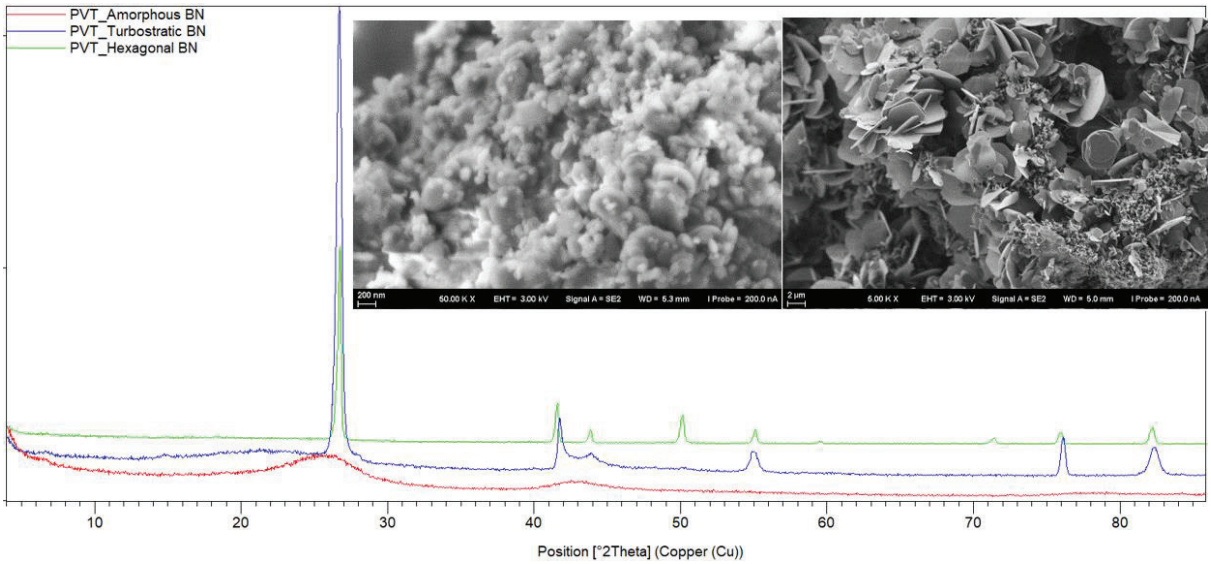


Figure 3 Analysis of different BN samples

CONCLUSIONS

The production of micron sized h-BN in industrial scale with affordable price is accomplished by Pavezyum Technical Ceramics. This became a domestic contribution to valuing national boron resources. Meanwhile, synchronous industrial applications are performed to customize the physical product for different sectors. R&D and P&D are performed simultaneously.

ACKNOWLEDGEMENTS

PAVTEC thanks to Aluminium Sector leaders that cooperated for the application tests of the beta products, such as Eti Aluminyum, Yavuz Aluminyum and End Aluminyum via Umay metallurgy.

REFERENCES

1. Kostoglou, N., Polychronopoulou, K. & Rebholz, C. Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets. *Vacuum* **112**, 42–45 (2015).
2. Kusunose, T. & Sekino, T. Thermal conductivity of hot-pressed hexagonal boron nitride. *Scr. Mater.* **124**, 138–141 (2016).

Bor Esaslı Temizlik Ürünleri Geliştirilmesi

Derya Maraşlıoğlu[1], Fazlı Cabbar Metin[1], Mehtap Kaçan[1], Funda Çolak Uğur[1], Medine Özlem Debe[1], Sercan Tokmak[1], Gamze Langaz[1]

[1]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 06530
(dmaraslioglu@etimaden.gov.tr)

GİRİŞ

Deterjanlar, petrol türevlerinden elde edilen, temizleme, arıtma özelliği bulunan, toz, sıvı veya krem durumunda olabilen kimyasal madde olup dünyada tüketimi oldukça fazladır (Yılmaz, 2003). Petrol türevlerinden elde edilen deterjanların insan ve çevre sağlığı açısından zararları mevcuttur. Yeryüzünden çıkarılan bor madeninden kimyasal bir işleme maruz kalmadan sadece fiziksel bir işlem sonucu elde edilen boraks doğal bir bileşik olup 1800'lü yıllardan beri temizlik maddesi olarak kullanılmaktadır. Boratlar; leke çıkarma işlemini kolaylaştırma ve ağartma, enzimleri stabilize etme, alkali tamponlama, suyu yumuşatma, bakteri ve mantarların kontrol edilmesi gibi özelliklerinden dolayı temizlik sektöründe önemli bir yere sahiptir.

Bu kapsamda Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığında "Bor Esaslı Temizlik Ürünleri" proje çalışması yürütülmektedir. Projenin amacı, boraks ürününün temizleme gücünden faydalanarak bor içerikli doğal deterjan üretilmesi, boraksın kullanım alanının genişletilmesi ve buna bağlı olarak da bor tüketim miktarının arttırılmasıdır.

METOTLAR

Bor esaslı temizlik ürünleri üretilmesi projesi kapsamında Toz/Sıvı Çamaşır Temizlik Ürünleri ve Toz/Sıvı Bulaşık Temizlik Ürünleri için ilk olarak literatür ve hammadde araştırması yapılarak laboratuvar ölçekli formülasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan literatür araştırmalarına göre deterjanlarda yüksek alkalite istenen bir özellik olup boraks dekahidratın alkalitesi (pH:9,3) yüksek olduğundan deneme çalışmalarına bor kaynağı olarak boraks dekahidrat kullanılmıştır. Laboratuvar çalışmaları sonucunda boraks dekahidratın temizleme özelliğinin diğer bor ürünlerinden daha iyi olduğu tespit edilmiş ve yapılan deneme çalışmaları sonucu ilk formül doğmuştur. Yapılan yıkamalarda boraks dekahidrat tek başına yeterli olmayınca lekelerin yardımcı katkı maddelerine ihtiyaç duyulmuş ve çeşitli katkı maddeleri değişik oranlarda eklenerek yüzlerce farklı formülasyon oluşturulmuştur. Yapılan çalışmalardan elde edilen nihai formülasyon kullanılarak pilot ölçekli üretimler ve endüstriyel ölçekli üretimler ile yeni ürün geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Toz/Sıvı Çamaşır Temizlik Ürünleri için "A.I.S.E. Laundry Detergent Testing Guidelines" standardına göre yıkama performans testleri gerçekleştirilmiştir (SÖFW-Journal, 2006). Bu metoda göre; lekeli kumaşların ve yıkama yükünün hazırlanması, formülasyon hazırlama, piyasa ürünleri ile kıyaslama, yıkama işlemleri, yıkama suyu sertliğinin ayarlanması, yıkama performansının spektrofotometre ile ölçümü adımları izlenmiştir. Lekeli kumaşlar pamuklu-beyaz, karbon siyahı/ yağ, kan, kakao, kan/süt/karbon siyahı, sülfür siyahı, ham pamuk, kırmızı şarap olmak üzere 8 farklı lekeyi temsil etmektedir. Ayrıca vücut yağını temsil eden sebum lekeli kumaşı kullanılmaktadır.

Toz/Sıvı Bulaşık Temizlik Ürünleri için "Methods for Ascertaining the Cleaning Performance of Dishwasher Detergents - German Industrial Association of the Manufacturers of Toiletries and Detergents (IKW)" standardına göre yıkama performans testleri gerçekleştirilmiştir. Bu metoda göre; çay, kahve, süt, kıyma, yulaf, yumurta lekeleri tabak, bardak ve tencerelere sürülerek kurutulur. Bu lekelere ek olarak balast kir yükü hazırlanır. Bu ek leke, temizleme çözeltisi için ek bir yük sağlayarak kolay temizlenebilir gıda kalıntısının varlığına benzetilmiştir. Ek balast lekesi, 50 g donmuş olarak ana yıkama devrinde kullanılır. Yıkama işleminden sonra da bu lekelerin görsel kontrolü yapılarak yıkama performansı ölçülür.

Formülasyonu oluşturulan borlu çamaşır ve bulaşık temizlik ürünleri piyasa deterjanları ile kıyaslanarak yıkama performansı değerlendirilmiştir. Ayrıca ürünlerin iç ve dış laboratuvarlarda fiziksel, kimyasal, dermatolojik ve antimikrobiyal analizleri gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmalar sonucunda elde ortaya çıkan ürünlere BORON marka ismi verilmiştir. BORON Doğal Mineralli Temizlik Ürünlerinin performansı, piyasa deterjanları ile kıyaslanarak yıkama performans testleri ile ölçülmüştür. BORON Çamaşır Temizlik Ürünleri için 40ºC pamuklu program ve BORON Bulaşık Temizlik Ürünleri için 50ºC Eco programda uygulanmıştır. BORON piyasada bilinen iyi ve orta kalite deterjanlar ile kıyaslandığında piyasadaki en iyi deterjanla neredeyse aynı temizleme gücüne sahip olduğu, orta kalite deterjandan ise çok daha üstün bir temizleme gücüne sahip olduğu görülmektedir. BORON Doğal Mineralli Temizlik Ürünleri, içeriğindeki doğal hammaddeler sayesinde insan sağlığı ve çevre açısından piyasadaki deterjanlara avantaj sağlamakla birlikte, piyasadaki diğer deterjanların birçok kimyasal ve katkı maddesi kullanılarak eriştiği temizleme gücüne ulaşmıştır.

Ayrıca antimikrobiyal analiz sonuçlarına göre; BORON Doğal Mineralli Temizlik Ürünleri (Toz-Sıvı) ile yıkama sonrası bakteri sayısının %99,9 ve fungus sayısının %99,8 azaldığı tespit edilmiştir. BORON çamaşırlarda antibakteriyel ve antifungal etki göstermiştir.

VARILAN SONUÇLAR

Yapılan çalışmalarda bor bileşiklerini kullanım alanı genişletilerek temizlik ve hijyende piyasadaki çamaşır ve bulaşık deterjanlarıyla rekabet edebilen, insan sağlığı ve çevreye duyarlı bor katkılı temizlik ürünleri geliştirilmiştir. Ürünlerin en büyük özelliği petrol türevi malzemeler kullanılmadan doğal mineral ve bitkisel kaynaklı hammaddeler içeren temizlik malzemesi olmasıdır.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı bünyesinde yürütülen Ar-Ge çalışmaları sonucunda; BORON Doğal Mineralli Temizlik Ürünü Toz Doğal Renkler ve Doğal Temizlik, BORON Doğal Mineralli Temizlik Ürünü Sıvı Doğal Renkler ve Doğal Temizlik, BORON Jel Bulaşık Makinesi Temizlik Ürünü, BORON Doğal Parlatıcı, BORON Sıvı Elde Bulaşık Ürünü olmak üzere toplamda 7 ürün çeşidi elde edilmiştir.

REFERANSLAR

SÖFW-Journal, Methods for Ascertaining the Cleaning Performance of Dishwasher Detergents (Part B, updated 2005),132, 8, 35-49, 2006

Yılmaz M.A., Kimyasal Teknolojiler, Deterjan Teknolojileri Proje Raporu, 2003

Çinko Borat ($ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$) Üretiminde Uygulanan Endüstriyel Proses Çözümleri

Arzu S. Satılmış[1], Önder Filiz[1]

[1]ASOS Proses Makina 59880 Ergene, Tekirdağ, Türkiye

Bir borat bileşiği olan çinko borat, alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici özelliklerinden dolayı polimer ve kaplama alanında, polyester ve naylonlarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunların yanında, eklendiği malzemeye yanmazlık özelliği sağlayan katkı maddesi olarak; boyalarda ve kumaşlarda, elektrik-elektronik parçalarında, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarında, otomobil ve uçak iç aksamlarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap uygulamalarda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Eti Maden Işletmeleri Bor ve Asit Fabrikaları Bandırma İşletmesinde çalışmakta olan 1,25 ton/h kapasiteli Çinko borat üretim tesisi Asos Proses Makina tarafından 2018 yılında anahtar teslim olarak devreye alınmıştır. Temel mühendislik çalışmaları ve proses çözümü Eti Maden bünyesinde uzun yıllar süren çalışmalar neticesinde belirlenmiş olan projede, detay mühendislik ve devreye alım aşamalarında uygulanan yöntemler ve alınan sonuçlar oldukça ilgi çekici olmuştur.

Çinko borat ($ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$) üretimi, borik asit ve çinko oksit hammaddeleri kullanılarak yapılmaktadır. Reaksiyonun kurulması esnasında, sıcak su içerisinde borik asit çözündürülmekte ve çinko oksitin yavaş yavaş ilavesi ile ana kimyasal yapı oluşturulmaktadır. Çinko borat reksiyonu üzerinde çalışmalarda, literatürde birçok laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalar bulunmaktadır. Endüstriyel ölçekli çalışmalar literatürün aksine birçok detayın ortaya çıkmasına neden olmuştur. Reaksiyon kurulurken aşı olarak %10-15 w/w $ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ kristalleri kullanılması gerekmektedir. Aşı kristalleri kullanılarak yapılan çalışmalarda reaksiyon süresi 6-8 saat aralığında olurken, aşı kristalleri kullanılmadan yapılan çalışmalar, besleme hızlarına göre değişkenlik göstermek ile beraber 10-16 saat aralığına yükselmektedir. Ayrıca aşı olarak kullanılan $ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ kristallerinin tane boyutu reaksiyon tamamlandığında ortaya çıkan ürün $ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ tane boyutunu doğrudan belirlemektedir. Yapılan birçok çalışmada, Tane boyutu 9-14 mikron aralığındaki aşı kristalleri, 15-22 mikron aralığında ürün ortaya çıkmasını sağlar iken, tane boyutu 3-5 mikron aralığındaki daha küçük aşı kristalleri ise, 4-7 mikron tane boyutu aralığında tane boyutuna sahip ürün çıkmasına neden olmaktadır. Reaksiyon esnasında kullanılan çinko oksitin reaktörlere beslenme süresinin ise, reaksiyonun verimi ile beraber tane boyutu üzerine etkileri de değişkenlik göstermektedir. $ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ ürün kristallerinin tane boyutu, filtrasyon hızlarını doğrudan etkilemektedir. Küçük tane boyutundaki üründe filtrasyon (süzülme süresi) daha uzun olur iken, büyük tane boyutundaki ürünlerde süzülme süresi daha kısa olmaktadır.

Kuzey Çin'de Sektörel Bazda Bor Ürünleri Kullanımı

Niceway Chemical Products Co., Ltd

info@nicewaychemical.com

ETİ Maden'in distribütör firması Niceway Chemical olarak 2002 yılından beri Kuzey Çin'de bor ürünleri satışı yapmaktayız. 20 yıldan bu yana hakim olduğumuz Kuzey Çin piyasasına sattığımız bor ürünleri boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, öğütülmüş kolemanit, susuz boraks, zirai bor şeklinde geniş bir yelpazeye sahiptir. Qingdao, Tianjin ve Dalian gibi üç büyük limanda sahip olduğumuz depolar ve geniş lojistik ağımız ile Kuzey Çin'in her noktasına ürün sağlamaktayız. Borun kullanım alanlarının gelişmesi ve yaptığımız tanıtımlar ile birlikte sanayinin birçok farklı koluna ihtiyaca uygun bor ürünleri satışı yapmaktayız.

Her sektörün kullandığı bor ürünleri farklılık göstermektedir. Sektörel bazda inceleme ürün gruplarına göre yapılacaktır.

Boraks Pentahidrat

Satışını yaptığımız ürünler arasında miktar olarak en çok tercih edilen ve farklı üretim alanlarına hitap eden üründür. En çok kullanıldığı sektör cam üreticileridir. Cam üretimi denildiğinde kapsadığı sektörler ise borosilikat cam, güneş enerjili ısıtma sistemleri, hediyelik eşya ve züccaciye ürünleri, laboratuvar malzemeleri, LCD ekranlar için TFT camlar, eczacılık malzemeleri üretimi yapan sektörlerdir.

Boraks pentahidratın kullanıldığı diğer önemli sektör cam yünüdür. Cam yünü temel olarak bina izolasyonlarında ısı ve ses yalıtımı için kullanılmaktadır.

Öğütülmüş Kolemanit

Öğütülmüş kolemanitin kullanıldığı iki ana sektör fiberglas ve seramik sektörüdür.

Fiberglas plastik, kauçuk, çimento gibi malzemelerin dayanıklılığını arttırmada kullanılırken, otomobil, uçak, rüzgar tirbünleri gibi hafif ve dayanıklı kompozit malzemelere ihtiyaç duyulan üretim alanların da kullanılmaktadır. Fiberglasın kullanıldığı alanlara ilave olarak deniz botları, kayak takımları, gemiler, yakıt tankları, tren vagonları, ev aletleri, dekorasyon ürünleri, elektronik devre panoları da eklenebilir.

Öğütülmüş kolemanit seramik sektöründe temel olarak seramik sırları ve porselen emaylarında kullanılır. Daha az miktarlarda seramik karo gövde kompozisyonlarında da kullanılmaktadır. Yoğun olarak kullanıldığı alan seramik karoların sırlarıdır. Seramik ürünleri bor ürünlerinin katkısıyla daha pürüzsüz bir görünüme ince camsı yapıdaki seramik sır ile kavuşmaktadır.

Borik Asit

Borik asitin en yoğun kullanıldığı alan cam sektörüdür. Cam sektörü yine borosilikat cam, güneş enerjili ısıtma sistemleri, hediyelik eşya ve züccaciye ürünleri, laboratuvar malzemeleri, LCD ekranlar için TFT camlar, eczacılık malzemeleri üretimi yapan sektörleri kapsamaktadır.

Bunun yanı sıra bor karbür üretiminde de borik asit kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda bor karbürün savunma sanayisindeki önemi artmıştır. Bor karbür, askerî amaçlı uygulamalarda zırh malzemelerinde, nükleer enerji santrallerinde ise yakıt yükleme çubuğu ve radyasyondan korunmak için kullanılır. Ayrıca yanmayı geciktirici ürünlerin üretiminde de kullanılmaktadır.

Borik asitin kullanıldığı diğer sektör ise ferrobordur. Ferrobor, boru çelik ve demire karıştırmak için yapılan bir ön üründür. Havacılıktan demir sanayine kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Katı roket yakıtlarında kullanılır. Sertlik derecesi yüksek çeliklerin imalatına olanak sağlar. Ferroborun en fazla kullanıldığı diğer bir alan sürekli manyetik malzemelerdir. Sürekli manyetikler; endüstri ve ulaşımda kullanılan motorlarda ve enerji jeneratörlerinde, tıbbi ekipmanlarda, ev eşyalarında ve oyuncaklarda kullanılmaktadır.

Bu ana ürünlerin dışında yine boraks pentahidratın kullanıldığı çoğu sanayide kullanılabilen boraks dekahidrat, tarım alanında uygulanan zirai bor (Etidor-67), cam sektöründe kullanılan susuz boraks (Etibor-68), seramik sektöründe kullanılan eticol-seramik gibi farklı bor ürünleri de Kuzey Çin piyasasında uygulama alanına sahip olup satışları firmamız tarafından gerçekleştirilmektedir.

Bor ürünleri ve kullanım alanları her geçen gün genişlemeye devam etmektedir. Firma olarak gelişmeleri takip ederek hem ürün yelpazemizi arttırmak hem de farklı endüstrilere ihtiyaçlarına uygun bor ürünlerini tanıtmak için dokunulmadık alan bırakmadan pazarlama ve satış faaliyetlerimizi devam ettirmekte ve tüm son kullanıcılara temas etmekteyiz.

BOR METALURJİSİ ve BORLU MALZEMELER

BORON METALLURGY and BORON MATERIALS

Sürdürülebilir Kalkınma ve Hekzagonal Bor Nitrür

Nuran Ay[1]

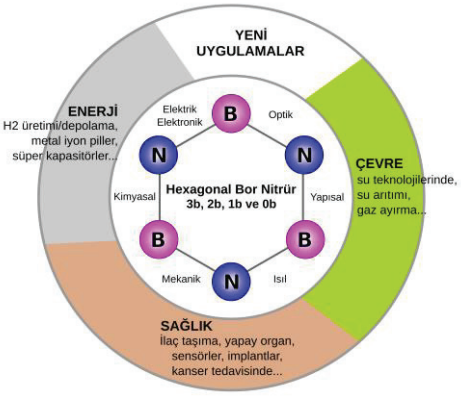
[1]Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, MalzemeBilimi ve Mühendislği Bölümü, Eskişehir (nay@eskisehir.edu.tr)

GİRİŞ

Dünya nüfusunun 2050 yılında 9,3 milyar olacağı tahmin edilmektedir. Bu nüfus artışı ile mutlu ve sağlıklı insanların yaşayabilmesi nasıl sağlanabilir? Sürdürülebilir Kalkınma modeli, gelecek kuşakların ihtiyaçlarını karşılayabilme olanağından ödün vermeksizin günümüz kuşaklarının ihtiyaçlarını karşılayabilecek bir kalkınma modelidir. Sürdürülebilir kalkınma 20. yüzyıl sonlarına doğru dünya gündemine girmiş ve 1990'lı yıllarda imzalanan uluslararası antlaşmalarla küresel bir uygulama planı haline gelmiştir[1]. Son yıllarda ekonomik krizler, iklim değişikliği gibi çevresel ve ekonomik problemler herkesi yakından ilgilendirmektedir. Sürdürülebilir kalkınmayı temin edebilmek için yeşil ekonomi, düşük karbonlu ekonomi, sürdürülebilir üretim ve tüketim gibi kavramları ortaya çıkmıştır. 12 Aralık 2015'de Paris İklim Zirvesinin sonunda 195 ülkenin katılımıyla Paris anlaşması kabul edildi.Cumhurbaşkanımız Recep Tayyip Erdoğan'ın eylüldeki Birleşmiş Milletler Genel Kurulunda Türkiye'nin Paris Anlaşması'na taraf olacağını açıklamasının ardından, anlaşma 6 Ekim 2021'de TBMM'de onaylandı. Bu çalışmada, ülkemizin önemli bir madeni olan BOR'dan üretilen "hekzagonal bor nitrür" ile sürdürülebilir kalkınma için enerjide, çevrenin korunmasında ve insan sağlığındaki kullanımı ile ilgili gelişmeler irdelenecektir.

METOTLAR

Son yıllarda yüksek kimyasal kararlılıkları, mekanik mukavemetleri, oksidasyona karşı dirençleri, ısıl iletkenlikleri ve elektrik yalıtımı nedeniyle bor nitrür (BN) bazlı malzemelere olan ilgi giderek artmıştır. Enerji, çevre ve sağlık alanlarında geniş bir uygulama yelpazesine izin veren olağanüstü fizikokimyasal, elektriksel ve biyolojik özellikleri nedeniyle dikkatleri üzerine çekmektedir(Şekil 1). Özellikle yeni uygulama alanlarında yapılan çeşitli çalışmalarda hekzagonal bor nitrür kulanılmasıyla elde edilen sonuçlar paylaşılmaktadır.



Şekil 1. hBN formlrı (3b:Üç boyutlu, 2b:Nanopartikül, nanotabaka, nanoribon, 1b:Nanotüp, nanotel, nanofiber, nanoçubuk, 0b:Fulleran), özellikleri ve yeni uygulama alanları

BULGULAR VE TARTIŞMA

Metalürjide yüksek sıcaklık uygulamalarında hBN kullanımı yaygındır. Malzemelerin termal şok dayanıklılığını, işlenilebilirliğini, elektriksel özelliklerini ve termal iletkenliğini iyileştirmek ve sürtünmeyi azaltmak amacıyla nitrür, karbür ve oksit seramiklerlerle, polimerlerle, metallerle birlikte hBN kullanılarak kompozit ürünler elde edilmektedir. hBN ergimiş metaller, cüruflar ve camlar tarafından ıslatılmama özelliği metalürji ve cam endüstrisinde kullanılmasına yol açmıştır. Kozmetik sektöründe temel kullanım amacı yağlayıcılık ve optik difüzör olarak görev yapmasıdır. Kozmetik ürünlerde toz olarak kullanılır ve ışık saçılım özelliği nedeni ile yüzde pırıltı ve yarı saydam bir yüzey oluşturur. 2000 yılından sonra enerji, çevre ve sağlık alanında hekzagonal bor nitrür içeren çalışmalarda büyük bir artış olmuştur.

Enerji alanındaki uygulamalarda hBN'in, ısıl iletkenlik, fotovoltaik/solar hüceler, hidrojen üretimi ve depolanması, elektrokimyasal uygulamalarda (tekrar şarj olabilir metal iyon pillerde ve süper kapasitörlerde) yeni uygulama alanlarına dikkat çekilmektedir[2]. Günümüz dünyasında sürekli artan enerji talebi ve karbon salınımının azaltılması zorunluluğu çeşitli zorluklar yaratmaktadır. Bu diğer enerji türlerine yani yenilenebilir enerji kaynaklarına yoğunlaşmayı ve etkin enerji depolamayı gerektirir. Üretilen enerji için yüksek güç yoğunluğu, uzun ömürlü ve uygun maliyetli depolama cihazları gerekmektedir ve bu ihtiyaca pil teknolojisi bir çözümdür. Lityum iyon pilleri (LİP) taşınabilir elektronik cihazlar için en popüler şarj edilebilir pillerdir. Tekrar şarj edilebilen LİP'ler de diğer pillerdeki gibi pozitif elektrot, negatif elektrot, ayırıcı ve elektrolitten oluşur. LİP elamanlarının herbirinde hBN kullanımı yoğun araştırma konusu olmaktadır.

Günümüzde temiz su kaynaklarının çok azalması atık suyun temizlenmesini öncelikli hale getirmiştir. hBN kullanılarak atık suda bulunan yağlar, metal iyonları, boyalar gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasına ait çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Aktif karbona göre BN daha büyük absorpsiyon kapasitesine sahiptir[3].

2010 yılından sonra özellikle hBN nanopartikül ve nanotüplerin sahip olduğu benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikler nedeniyle biyomedikal ve medikal uygulamalarda kullanımına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Nanopartiküller, kan damarlarında seyahat edecek ve dokulara nüfuz edecek kadar küçük ve endotelyal penatrasyonlardan kaçınacak kadar büyük olmalıdır. hBN nanopartikülleri ideal bir nanotaşıyıcı adayı olarak kabul edilelerek ilaç dağıtım sistemlerinde yer almaya adaydır. Yeni algılama cihazlarının geliştirilmesi (örneğin giyilebilir biyomedikal elektronik cihazlar(piezoelektrik sensörlü) ve algılama işlevleri (örneğin, türlerin floresan veya kolorimetrik yöntemlerle tespiti) konularındaki çalışmalar son yıllarda hızla artmıştır. Sensörler, antibakteriyel ve antikanser etkileri, hBN'in 3D baskı teknoloisi de kllanılarak doku rejenerasyonunda, kanser tedavisinde veya yapay organların oluşturulmasına ve diğer uygulamalara olanak tanıdığından hBN tıpta yaygın bir araştırma alanı haline gelmiştir.

Review on Development of Boron Based Ballistic Ceramics in Türkiye and A Recent Study in Multi-Hit Performance Boron Carbide Based CMC

Murat Sert[1], Ümit Yurdagül[1]

[1]Kim Technologies Kayseri Organize Sanayi Bölgesi,
18. Cadde, No: 44/1, 38210, Hacılar – Kayseri / TÜRKİYE
(msert@kimtechnologies.com.tr; uyurdagul@kimtechnologies.com.tr)

INTRODUCTION

In order to seize the advantage on the tremendous resources of Boron minerals, since many years, Türkiye is conducting a huge effort on developing end products. One of the main and important applications of Boron element is the armor application with materials such as Boron Carbide and Titanium Diboride.

One of the pioneer works was done in İTÜ (İstanbul Technical University) in the late 90's by Prof Dr. A. Tekin and Prof. Dr. O. Addemir on synthesis of B4C powder with Acheson method and obtaining first hot pressed boron carbide ceramics afterwards.

The effort turned into an industrial scale throughout the years starting with BMBT in Kayseri Türkiye, 2002. A major development was achieved when the first national helicopter seat was developed in 2005, based on boron carbide and composites.

During the last 25 years, the concept has turned into reality; numerous studies and developments have been achieved and Türkiye has become a major technology developer and exporting country on armoring applications based on boron ceramics. All these efforts have resulted in worldwide successful ceramic manufacturing companies such as Kim Technologies and Nurol Technologies as well as final product companies such as CES Composites, Garanti Giyim and Öztek.

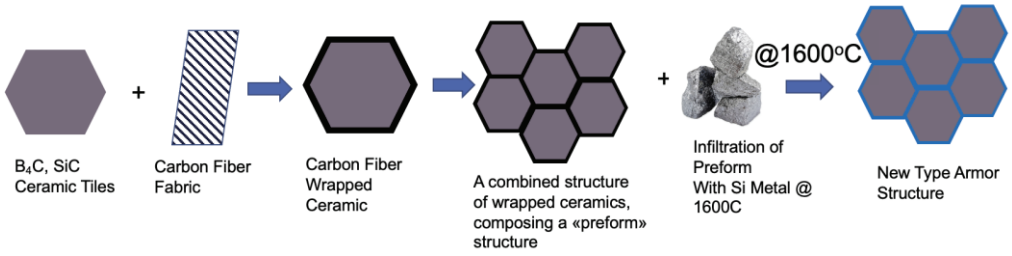
This paper is based on the most recent developments achieved by Kim Technologies in the field of ballistic armor ceramics.

Especially accelerated during the second Golf War, a switch from armored steel based heavy solutions into a more lightweight composite/ceramic armor solutions became more widely used, especially for human protecting body armor plates. An ergonomic lightweight solution that is capable of high protection level as well as multi-shot resistant is still an active subject for both academic and industrial research groups. Although widely used with great success, the ceramic/composite solution have their own drawbacks; It is very difficult to develop a consistent multi-hit armor design by using conventional monolithic ceramics even with high end ceramics such as Boron Carbide or Silicon Carbide.
In order to overcome this, a new hybrid ceramic material design is experimented and compared with conventional armor structures. By this design, the performance of the ceramic was aimed to be increased for ballistic applications by considering the following factors:

- Maximizing confinement of ceramic material
- Delaying the stress waves reflecting from edges and joints as much as possible
- Minimizing the magnitude of reducing stress waves as much as possible

METHODS

A ceramic matrix composite structure is obtained with pre-manufactured hot-pressed Boron Carbide ceramics which are encapsulated with prepregged carbon fiber fabrics and infiltrated with Si metal at high temperature under vacuum and argon atmosphere.



A series of experiments based on two different ceramics (namely B4C and SiC), fibers and methods were developed and further ballistically tested in order to compare the performance.

RESULTS AND DISCUSSION

It is known that si metal will react both with carbon fiber fabric and b4c. Part of the outer shell or completely of some carbon fibers are attacked and converted to sic. (si + c = sic) Non-reacted residual silicon fills the free areas between fibers and fiber ceramic interfaces, creating a strong interconnecting bond between all tiles. The volume of carbons converted in sic will double its volume due to the larger size of sic. It is hypnotized that this will create a prestress on the tiles and support the confinement concept It is estimated that approximately 20 microns of the outer shell of b4c tile will be dissolved and create a “core-rim” structure composed of b_{12} $(b,c,si)_3$ and surrounded by Si metal and plate like β-sic.

CONCLUSIONS

The experiments has shown that mass efficiencies for Si infiltrated samples are larger than for composited encapsulation for both SiC and B4C. It is proposed that this is a result of the near match acoustic impedance between the main ceramic tile and the Si network. This results in a lowered reflect stress waves from the tile edges and an overall delay in major stress waves which delays the crack formations and allows the fractured ceramic particles to withstand longer during the erosion phase

It is observed that between the Si infiltrated samples, especially the performance increases drastically for the B4C type ceramic. It is assumed that this due to the erosion of the outer shell of B4C by Si attack as explained before. This creates a better a stronger bond between the tiles and surrounding materials. SiC is much lower effected by Si metal which results in a more abrupt change and lower bond between the materials
It is also observed that the fiber encapsulation serves as a crack deflector and limiter which allows better control in radial cracks and opens an opportunity for improved multihit performance

REFERENCES

P. Hazell, et al., The design of mosaic armour: The influence of tile size on ballistic performance, Materials and Design, 29, 1497–1503 (2008)

S. LaSalvia, et al., Beyond hardness: Ceramics and ceramic-based composites for protection,

JOM 62 (1) 1543-1551 (2010)

Increasing the Wear Life of Steel and Carbide Materials Used in Wire and Rod Drawing by Boriding

Fatih Kutay Mete[1], Emre Çayir[1], Talha Çakmak[1], Ahmet Topuz[2], Selçuk Özdemir[1]

[1]Çetin Cıvata (kutay.mete@cetin.com.tr)
[2]İstanbul Arel Üniversitesi (ahmettopuz@arel.edu.tr)

INTRODUCTION

It is aimed to increase the wear life of D2 (1.2379), M2 (1.3343), and WC-Co materials used in wire drawing matrices by boriding. Pack boriding method was chosen for this study. Boron carbide (B_4C), silicon carbide (SiC), and potassium tetrafluoroborate (KBF_4) were used for boriding. The pack boriding design was realized and the boriding process was carried out at different times and temperatures in an annealing pot. Boride layer thicknesses were measured and diffusion coefficients were found. The thicknesses of the coating layers were determined by Scanning Electron Microscopy. Layer hardnesses were determined by the Vickers method. Fracture toughnesses of the layers were determined by the Palmqvist method. After the abrasion tests, the laboratory scale studies will be completed by performing hardening processes and the optimum boriding conditions will be determined. Prototype wire drawing matrices will be produced and boriding processes will be carried out with optimum boriding conditions. Post-boriding hardening and tempering processes will be applied for D2 and M2 steels. The prototype dies will be field tested under production conditions to determine the wear life and surface quality of the raw material.

METHODS

In this study, the wear behavior of borided wire drawing dies was investigated. Also other steel materials, M2 and D2, as an alternative to regular WC-Co dies, were subjected to a pack boriding process [1]. The boriding process consists of B_4C, SiC, and KBF_4 powders [2], [3]. A powder mixture containing 50% of B_4C, 45% of SiC, and 5% of KBF_4 was prepared. Afterward, to obtain a homogeneous mixture, the powders were mixed in a turbula mixer at 600 RPM for 4 hours. specimens were placed in the designed annealing pot for the pack boriding process. The material selected for the annealing pot is H13 steel (1.2344). The top of the H13 annealing pot has been filled with SiC to prevent the passage of oxygen during boriding with solid boriding powder. As an extra caution, a lid was also designed and used in order to completely seal the annealing pot. Specimens were kept in the furnace at 1000ºC for 4 hours for the boriding process. The boride layer thicknesses obtained were measured by optical microscope and also confirmed by SEM. Vickers tests were made and by using the Palmqvist method, fracture toughnesses were calculated [4]. All specimens were subjected to wear tests with a pin on disk device and the effects of the boriding process on wear properties were compared. The wear tests were carried out by the pin on disc test under a dry friction condition at room temperature with an applied load of 10N and with a sliding speed of 50 and 150 mm/sec and a sliding distance of 140 m and 100 m for D2 and M2 steels, and WC-Co, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Boride layer thicknesses were found as 92.33µm, 66.75µm, and 35.36µm for D2, M2, and WC-Co (6% Co), respectively. Boride layer hardnesses were measured by Vickers method. Vickers hardnesses of the top boride layer were found as 1570.1 HV0.3, 1899.2 HV0.3 and

4010 HV1 for D2, M2, and WC-Co (6% Co), respectively. Since surface hardness values are highly improved, we expect these borided parts will make good wire drawing dies in industrial use. The hard surface will reduce the wear rate during wire drawing process and it will have a positive effect in the service life of the dies. Also, the relatively cheaper price of D2 and M2 steels compared to WC-Co regular wire drawing dies, there is no economical concern. In the microstructure examinations, the boride layers, transition zones and main structures formed in the matrices made of the selected materials were clearly visible and microstructure images were taken. Further optimization will be done to adapt to industrial conditions in the sector.

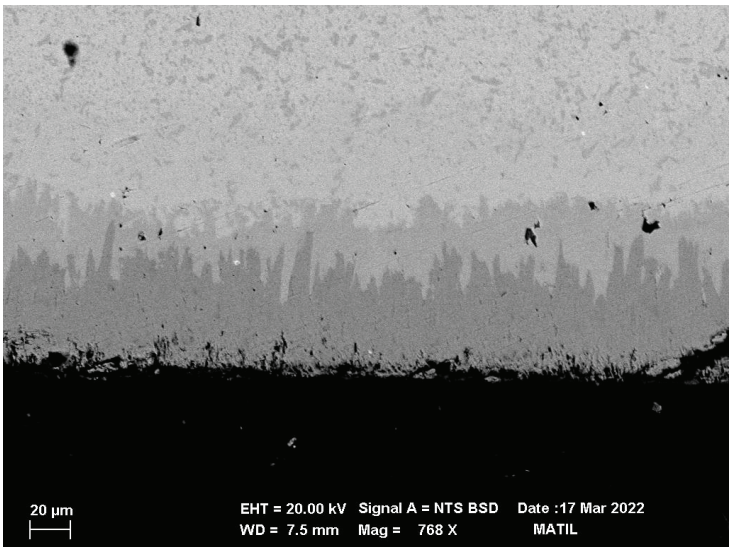


Figure 1: SEM image of D2 steel borided at 1000°C for 4 hours. The FeB, FeB_2, and diffusional layer can be seen very clearly.

CONCLUSION

As the proportion of alloying elements increases in steels, the boride layer thickness decreases. As the grain size of the boriding agent decreases, the contact surface increases. The increase in the contact surface facilitates diffusion, thus increasing the thickness of the boride layer.

REFERENCES

[1] Matuschka, A. G. (1980). Boronizing. Wien: Hanser, 100-105.

[2] G. Lin, Z. Zhang, Z. Qiu, X. Luo, J. Wang, and F. Zhao, “Boronizing mechanism of cemented carbides and their wear resistance,” Int. J. Refract. Met. Hard Mater., vol. 41, pp. 351–355, 2013, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.05.008.

[3] A. Márquez-Herrera, G. Bermúdez-Rodríguez, E. N. Hernández-Rodríguez, M. Melendez-Lira, and M. Zapata-Torres, “Boride coating on the surface of WC-Co-based cemented carbide,” Int. J. Mater. Res., vol. 107, no. 7, pp. 676–679, 2016, doi: 10.3139/146.111387.

[4] B. Roebuck, E. Bennett, L. Lay, and R. Morrell, “Palmqvist Toughness for Hard and Brittle Materials Measurement Good Practice Guide No . 9,” no. 9, p. 48, 2008.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was prepared with the support of Çetin R&D Center.

Enhancing the Surface Condition and Oxidation Resistance of B_4C-Coated Carbon Fiber with Additional BN Coating

Muhammet Nasuh Arik[1], Cennet Yildirim[1,2], Nuri Solak[2]

[1]TENMAK Boron Research Institute, Ankara, TÜRKİYE
[2]Istanbul Technical University, İstanbul, TÜRKİYE
(Corresponding Author: nasuh.arik@tenmak.gov.tr)

INTRODUCTION

In recent years, boron carbide coating has been applied to substrates such as diamond [1], SiC [2], and graphane [3] for various reasons. One of the particular reasons coming forward is the improvement of the oxidation resistance of the applied substrate. In terms of BN coating, there are various studies that have been focused on the improvement of electromagnetic wave absorption [4], thermal conductivity [5], oxidation resistance [6], and thermal stability [7] for various C species such as graphene and C fibers. With respect to the improvement of oxidation resistance, both coatings benefit from the inherent oxidation resistance of B_4C and BN compared to the C substrate. In the case of boron carbide coating via reactive boron oxide chemical vapor deposition (BOCVD), the formation of boron carbide requires a carbon source originate mainly from the substrate. This phenomena results in some undesired surface conditions leading to a decline of the true potential of the coating. An additional BN coating could improve surface conditions which in return would give a rise to an improvement in both the oxidation and mechanical performance with respect to B_4C coating alone.

METHOD

In this study, the reactive boron carbide coating process was utilized with boron sub-oxides, namely $B_2O_2^{(g)}$, according to the following reaction mechanisms.

$$B_2O_3 \rightarrow B_2O_2^{(g)} + O_2^{(g)} \quad (1)$$

$$2B_2O_3 + 2B \rightarrow 3B_2O_2^{(g)} \quad (2)$$

In the case of Equation 1, boron oxide decomposes after 1200 °C to $B_2O_2^{(g)}$ and $O_2^{(g)}$. The reaction product $O_2^{(g)}$ reacts with the defected sites of the C honeycomb lattice on the surface creating a more defected and activated carbon lattice for the $B_2O_2^{(g)}$ to react with. After the initial reaction, the later reaction takes place;

$$3B_2O_2^{(g)} + C_f^{defected} \rightarrow 4CO^{(g)} + \langle \boldsymbol{B_4C} | \boldsymbol{C_f^{core}} \rangle \quad (3)$$

For the additional BN coating, the same mechanism occurs but in the presence of $NH_3^{(g)}$ to promote the formation of boron nitride on the already coated C_f, as presented below.

$$2B_2O_2^{(g)} + 2NH_3^{(g)} \langle \boldsymbol{B_4C} | \boldsymbol{C_f^{core}} \rangle \rightarrow \langle \boldsymbol{BN} | \boldsymbol{B_4C} | \boldsymbol{C_f^{core}} \rangle + 2H_2O^{(g)} + H_2^{(g)} \quad (4)$$

In this study, T300 3k 200g/m^2 carbon fibers were first heat treated to remove the sizing and then placed in a crucible containing the elemental boron and boron oxide powder mixture. For the coating process to take place solely through the gas phase, powder mixture and fiber contact were prevented using some C fiber fabric. Under the flowing Ar, boron carbide coating was performed at various temperatures up to 1350 °C. For the additional boron nitride coating, NH_3 gas was used for up to 2h at the same temperature after the initial B_4C coatings. The finely coated carbon fiber samples were characterized by various techniques such as XRD, XPS, Raman, FTIR, and FE-SEM. Oxidation performance of the coated fibers was measured in DTA-TG analysis up to 1500 °C under flowing air condition.

RESULTS AND DISCUSSIONS

After the coating process, the sample appearances were found to be altered depending on the coating species. In the case of B_4C coating, fibers were found to be grey to brown in color, whereas additional BN coating results in fiber colors ranging from blue to purple. The optical images of B_4C and B_4C/BN coated fibers are presented in Figure 1.

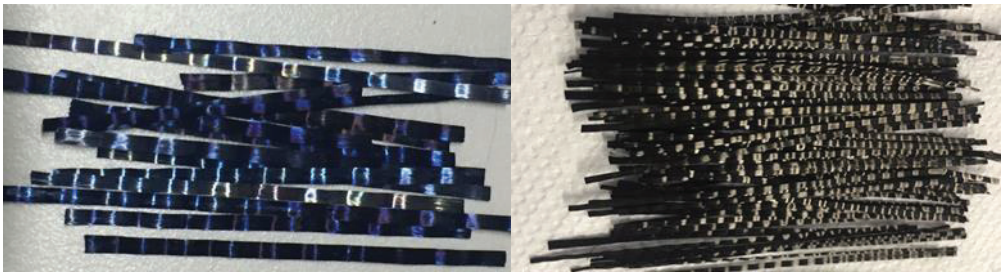


Figure 1. Macro images of BN/B_4C coated carbon fiber bundles (left) and B_4C coated carbon fiber bundles (rigth)

XRD studies revealed that the broad main carbon fiber peak located at 25.24° shifts towards higher angles as the time and the temperature of NH_3 treatment increases. Even in some cases, an h-BN related formation (h-BN (002) peak) was observed. Additionally, boron carbide formation was also observed through the (110), (104), and (021) peaks.

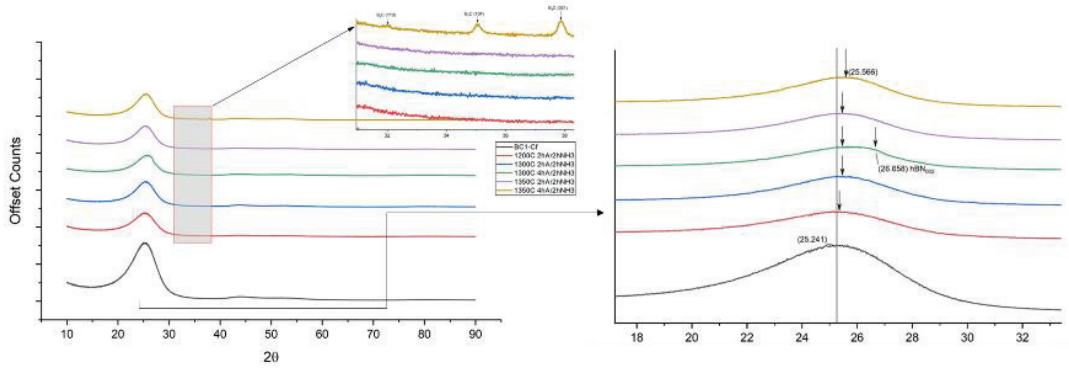


Figure 2. XRD results of BN/B_4C co-coated samples.

The presence of BN formation was explored in more detail by FTIR presenting relatively strong in-plane stretching of B-N bonds located at 1360-1371cm^{-1}. Raman studies further revealed the B_4C formation even for the samples that XRD did not show any crystalline phase. XPS studies further revealed the transition of BN to B_4C coating on the C fiber samples. The thickness of the coating was found to be ranging from 30 to 100 nm depending on the coating conditions.

CONCLUSIONS

In this work, boron carbide coating was applied on the C fiber bundles to improve the oxidation resistance of the bare fiber. With respect to B_4C coating, it has been found that the oxidation resistance was improved around at 150 °C. However, the coating was found to be containing some voids due to the mechanism of the coating process. Further improvement was obtained through additional BN coating. With this, surface voids were healed and the oxidation resistance was further improved yielding a 250 °C increase with respect to original onset values for carbon fibers.

Study on Surface Hydroxylation of hBN Nanopowders

Levent Koroğlu[1], Erhan Ayas[1], Nuran Ay[1]

[1]Materials Science and Engineering, Eskişehir Technical University
(leventkoroglu@eskisehir.edu.tr; erayas@eskisehir.edu.tr ; nay@eskisehir.edu.tr)

INTRODUCTION

Hexagonal boron nitride (hBN) has the potential to be used as a nanofiller in PVDF matrix piezoelectric nanocomposites to enhance their breakdown strength, acting as a barrier against the current leakage [1]. The various ceramic nanofillers are reinforced to PVDF matrix to produce piezoelectric nanocomposites. Surface modification of ceramic fillers (CNT, hBN, e.g.) provides high compatibility and dispersion by bonding filler to polymer matrix [2]. Moreover, covalent functionalization of hBN surface with a chemically active functional group, such as amino or hydroxyl groups, can further react with a foreign molecule bearing. For instance, for the surface modification of hBN with silane groups, a hydroxyl group is required on the surface of BN to chemically bond to silane molecules [3]. However, the high chemical stability of hBN prevents its oxidation [4]. Therefore, the surface hydroxylation of hBN nanopowders has been studied using liquid methods (magnetic stirring and ultrasonication). It was aimed to investigate the process parameters on surface hydroxylation of hBN nanopowders before the fabrication of polymer matrix piezoelectric nanocomposites.

METHODS

For the surface hydroxylation of hBN nanopowders, the solutions were prepared by mixing hBN nanopowder (Bortek Boron Technologies and Mechatronics Ind. Co.) with hydrogen peroxide (H_2O_2 30%). The solutions were stirred using a magnetic stirrer at 25°C for 24 and 72 h. Also, ultrasonication was applied for up to 8 h to provide hydroxylation. Next, the powders were centrifuged at 8000 rpm for 10 min and dried at 80°C for 24 h. The powders were characterized by FTIR spectrometer (Tensor 27, Bruker), XRD (Miniflex600, Rigaku) and SEM (Supra 50VP, Zeiss).

RESULTS AND DISCUSSION

The results showed that hBN nanopowder contains hexagonal platelets with an average lateral size of 200 nm. The coagulation and thickness of platelets (~70 nm) can be observed in Fig. 1a. The magnetic stirring of hBN nanopowders for an extended period (72 h) enhanced the dispersibility due to applied liquid shear (Fig. 1b). In contrast to magnetic stirring, the ultrasonication provided hydroxylation thanks to sonic vibration (Fig. 1c), and it was improved with process time (up to 8 h) according to FTIR spectra. The application of both magnetic stirring and ultrasonication exhibited a minor peak on the XRD pattern for the first time which is related with B-OH bonding on the edges of platelets. Also, the dispersion of nanoparticles was promoted; the hexagonal morphology of hBN platelets could be distinguished in Fig. 1d.

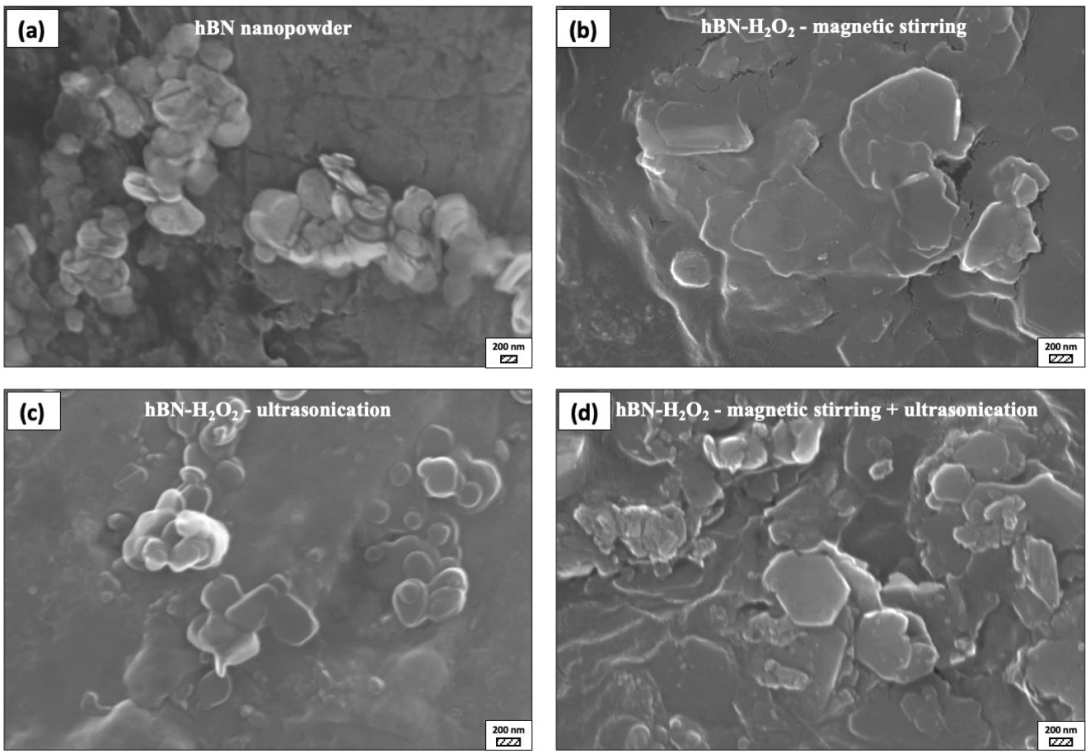


Figure 1: SEM images of hBN nanopowders

CONCLUSIONS

The surface hydroxylation of hBN nanopowders has been successfully carried out by applying magnetic stirring and ultrasonication in H_2O_2 media. Not only a hydroxyl group was covalently bonded to the surface of BN platelets, but also the dispersion of nanoparticles was promoted. Hence, it is predicted that this process will ensure the surface modification of hBN nanopowders and compatibility between filler and matrix of nanocomposites. In further studies, the surface modification of hBN nanopowders will be performed, and the functionalized nanofillers will be reinforced to the PVDF matrix to fabricate piezoelectric nanocomposites.

REFERENCES

[1] Peng X., Liu X., Qu P., Yang B., Enhanced breakdown strength and energy density of PVDF composites by introducing boron nitride nanosheets, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29 16799–16804, 2018.

[2] Yaqoob U., Chung G., Effect of surface treated MWCNTs and BaTiO3 nanoparticles on the dielectric properties of a P(VDF-TrFE) matrix, J. Alloys Compd. 695 1231–1236, 2017.

[3] Korycki A., Chabert F., Merlan T., Nassiet V., Probing wettability alteration of boron nitride surface through rheometry, Langmuir. 35 128–140, 2019.

[4] Weng Q., Wang X., Wang X., Bandoa Y., Golberg D., Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials : emerging properties and applications, Chem. Soc. Rev. 45 3989–4012, 2016.

Production and Characterization of High Entropy Metal Borides Prepared using Different Sintering Methods

İlayda Süzer[1,2], Amir Akbari[1,2], Sıddıka Mertdinç-Ülküseven[1,2], Semih Ateş[1], Kübra Gürcan Bayrak[3], M. Nasuh Arık[4], Erhan Ayas[3], M. Lütfi Öveçoğlu[1], Duygu Ağaoğulları[1,2]

[1]Istanbul Technical University, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Particulate Materials Laboratories, 34469, Istanbul, Türkiye. (suzeri@itu.edu.tr; akbari18@itu.edu.tr; mertdinc@itu.edu.tr; atessem@itu.edu.tr; ovecoglu@itu.edu.tr; bozkurtdu@itu.edu.tr)

[2]Istanbul Technical University, Prof. Dr. Adnan Tekin Material Science and Production Technologies Applied Research Center, 34469, Istanbul, Türkiye. (suzeri@itu.edu.tr; akbari18@itu.edu.tr; mertdinc@itu.edu.tr; bozkurtdu@itu.edu.tr)

[3]Eskişehir Technical University, Faculty of Engineering, Department of Materials Science and Engineering, İki Eylül Campus, 26555, Eskişehir, Türkiye. (kubragurcan@eskisehir.edu.tr; erayas@eskisehir.edu.tr)

[4]TENMAK Boron Research Institute, 06506, Ankara, Türkiye. (nasuh.arik@tenmak.gov.tr)

INTRODUCTION

High entropy alloys (HEA) have become an interesting topic in materials science in recent years. HEA alloys contain at least four elements in an equimolar ratio. Due to the high ΔS_{mix} effect of different elements in these alloys, the formation of intermetallic compounds is generally low and the microstructure becomes stable with simple solid solution phases with face-centered cubic (FCC) or body-centered cubic (BCC) structures (Yeh et al. 2004).

In the last five years, the idea of producing high-entropy metal borides, which is accepted as a new type of high-entropy materials and a new class of ultra-high-temperature ceramics, has been considered. High entropy metal borides have the combination of the superior properties of ceramics such as high density, excellent high temperature strength, high wear and corrosion resistance and specific physical (optical, electrical and magnetic) properties. They can find a wide range of application areas in the following years due to their excellent properties. High entropy metal borides have a single-phase hexagonal AlB_2 type crystal structure, in contrast to the structures of HEAs (Gild et al. 2016, Zhang et al. 2019).

In this study, different high entropy boride $(HfTiZrMnCr)B_2$, $(HfTiZrMoTa)B_2$ and $(HfTiZrCrTa)B_2$ ceramics were synthesized by spark plasma sintering (SPS) and hot pressing (HP) methods after high-energy ball milling from related metal borides produced in lab scale via powder metallurgical routes. The utilization of two sintering techniques will give a comparable idea of producing metal borides.

METHODS

Firstly, metal borides were synthesized by mechanochemical synthesis (MCS) and leaching using metal oxides, native boron oxide (ETI Mine) and magnesium reductant. During MCS process, different parameters (milling time, leaching parameters etc.) were used and optimum conditions were selected. Each metal boride was produced from optimized conditions. Different compositions were prepared from five metal borides and these powder blends were mechanically alloyed for 6 h in a Spex 8000D Mixer/Miller. Each alloyed powders were sintered with two different sintering methods: SPS (facility of Eskişehir Technical University) and HP (facility of TENMAK BOREN). In the SPS method, the samples were

sintered at 2000°C under 30 MPa. In the HP method, the sintering was completed at 2100°C under 50 MPa. X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope/energy dispersive spectrometer (SEM/EDS), density measurement with Archimedes method were used for the characterization of the sintered samples. Also, hardness measurement with Vickers method and wear test were employed for mechanical characterization.

RESULTS AND DISCUSSION

First of all, HfB_2, TiB_2, ZrB_2, Ta-B (TaB and TaB_2), Mn-B (MnB, MnB_2 and MnB_4), Mo-B (MoB, MoB_2, Mo_2B and Mo_2B_5) and Cr-B (Cr_3B_4, CrB and CrB_2) phases were synthesized from related metal oxides (HfO_2, TiO_2, ZrO_2, Ta_2O_5, $MnO/Mn_2O_3/MnO_2$, Cr_2O_3, MoO_3), native B_2O_3 and Mg without any by-product (MgO) or metal oxide. To obtain metal borides, HfB_2 and ZrB_2 compounds were synthesized from stoichiometric blends, and all other compounds were prepared from non-stoichiometric blends containing excess B_2O_3 or Mg. Optimum durations were different for all metal borides. The boride powder blends were hybridized as $(HfTiZrMnCr)B_2$, $(HfTiZrMoTa)B_2$ and $(HfTiZrCrTa)B_2$. Single-phase high entropy boride (HEB) peaks with low intensity oxide phases (Hf,Zr oxides) were obtained in the sintered compositions. The highest relative density and hardness values belong to $(HfTiZrMnCr)B_2$ SPS sample as 97.75 % and 23.61±6.70 $HV_{0.1}$, respectively. The presence of Mn and Cr elements in the microstructure enables partial liquid-phase sintering and relatively higher densification. However, the lowest relative density value belongs to $(HfTiZrMoTa)B_2$ SPS sample with 90.54 %. According to the microstructure examinations, it was seen that there are some Hf- or Zr-rich regions because of their relatively higher diffusion rates. Any contamination was not detected originated from the process. Consequently, there are some minor differences between the density and hardness values of the SPS and HP samples, and sintered samples were successfully produced by these techniques.

CONCLUSIONS

The synthesis of metal borides was successfully completed without contaminations by mechanochemical synthesis and leaching. All metal borides were successfully hybridized without any by-products. As a result of sintering with HP and SPS, single-phase HEB structures were obtained with low intensity of Hf, Zr oxide phases. The relative density value above 90 % and hardness value in the order of ~ 22 GPa were obtained among the samples.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the "TENMAK Boron Research Institute (BOREN)" with the project number of 2019-31-07-15-001.

REFERENCES

Gild J., Zhang. Y., Harrington T. et al. High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics. Sci Rep 6, 37946, 2016.

Yeh J. W., Lin S. J., Chin T. S. et al. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements. Metal Mater Trans A 35, 2533–2536, 2004.

Zhang Y., Guo W. M., Jiang Z. B., Zhu Q. Q., Sun S. K., You Y., Plucknett K., and Lin H. T., Dense High-Entropy Boride Ceramics with Ultra-High Hardness. Scripta Materialia 164: 135–39, 2019.

Prevention of Microbiological Formations on the Foot with Flexible Polyurethane Foam with High Hardness and Density Value Containing Boric Acid

Burcu Işık[1], Resul Biberoğlu[2], Soner Öztürk[3], Abdulkerim Yörükoğlu[4]

[1] Form Sünger Incorporated Company, Kayseri, 38560, Türkiye
(e-mail: burcu.isik@formsunger.com.tr)
[2] Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency, Boron Research Institute, Ankara, 06530
(e-mail: soner.ozturk@tenmak.gov.tr; resul.biberoglu@tenmak.gov.tr)
[3] Gazi University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 06530, Türkiye

INTRODUCTION

The increase in population, the increase in collective living spaces and human contact, tourism, wars, migrations and lack of attention to hygiene rules increase the incidence of microbiological fungi and bacteria in standing. These factors facilitate both the reproduction and transmission of the microbes that cause the disease (Kawai, 2017). On the other hand, general health problems such as diabetes, obesity, malnutrition, and circulatory disorders facilitate the formation of foot fungus and bacteria (Özkan, 2018). Bacteria can adhere to almost any surface and multiply, forming structurally complex communities called biofilms. Bacteria in the biofilm develop in multicellular aggregates covered with the extracellular matrix they have formed (Öztürk, 2017). In this study, it is aimed to reveal the preventive effects of boric acid-containing flexible polyurethane (PU) foam against fungus and foot bacteria on comfort plates called fusped, which are becoming widespread in sports shoes used daily.

METHODS

In the study, polyurethane formula with high hardness and density value was taken as basis. Boric acid was integrated into the formula at the rate specified in Table 1. For formula optimizations, manual mixing trials were completed, and all trials were carried out under normal conditions (STP: 22°C, 50% humidity, 1 atm pressure). For the production of foam, laboratory type Hennecke brand Labfoam high pressure pilot machine was used and raw material temperatures were fixed at 19-22 °C. All the raw materials included in the formula were poured into the laboratory type conveyor at 3500 rpm under high pressure and 3 m blocks were obtained. The resulting foam block was left to cure for 72 hours (optimal time) to complete all micro and macro reactions. Density, hardness, tear strength, tensile strength, elongation at break, air permeability tests were applied to the physical test samples taken from the cured block (Table 2). Evaluation of samples for microbiological tests was carried out at Tenmak BOREN using *Staphylococcus Aureus* and *Escherichia Coli* bacteria (Figure 1).

RESULTS AND DISCUSSIONS

The boric acid ratios in the PU foam recipes used during the trials are given in Table 1. The formula has been studied by considering the cell structure and kinetic parameters (gel time, cream time, degassing time) during PU foam formation.

Table 1. Worked recipes for 60 kg/m³ and 70 kg/m³ PU foams

Density (kg/m³)	Boric Acid (pphp)	Isocyanate	Index	Blowing Catalyst (pphp)	Gelling Catalyst (pphp)	Tin Catalyst (pphp)	Cross-linker (pphp)
60	2	MDI	115	0,030	0,125	0,080	0,600
60	2	MDI	115	0,060	0,125	0,080	0,600
60	2	MDI	115	0,080	0,312	0,200	1,500
60	2	MDI	115	0,120	0,125	0,060	1,000
60	2	MDI	115	0,125	0,125	0,070	0,600
60*	2	MDI	115	0,125	0,312	0,280	1,700
60*	2	TDI	115	0,100	0,300	0,150	1,700
70*	2	MDI	115	0,100	0,276	0,130	1,130
70*	2	TDI	115	0,100	0,312	0,217	1,130

*: Physically tested prototypes.

Table 2. Physical test values for 60 kg/m³ and 70 kg/m³ PU foams

Prototype	Density (kg/m³) ISO 845	Hardness (N) ISO 2439 (F25%)	Hardness (N) ISO 2439 (F40%)	Hardness (N) ISO 2439 (F65%)	Air Permeability (%)	Tensile Strength (N/cm²) ASTM D 3374	Elongation at Break (%) ISO 1798	Tear Strength (N/cm) ASTM D 3575
TDI 60	86,1	531	689	1283	0	3,46	132	3,43
MDI 60	66,2	497	651	1277	0	3,43	100	1,76
TDI 70	75,5	473	605	1190	46	29,78	144	4,15
MDI 70	92,3	552	712	1296	0	33,05	120	3,55

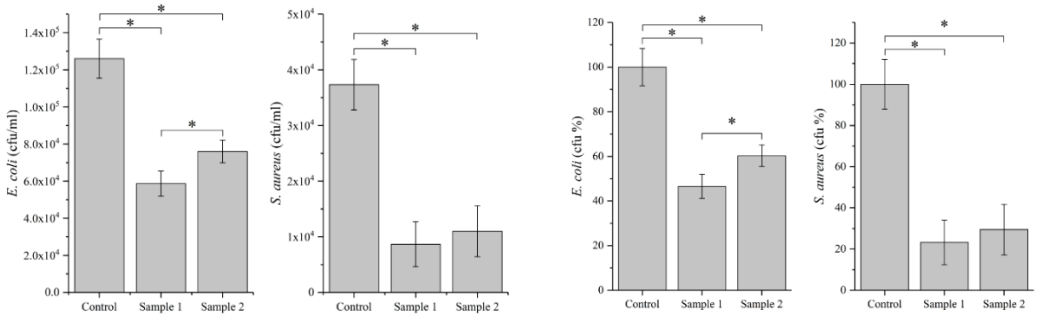


Figure 1: *S.aereus* and *E.coli* antibacterial test results

CONCLUSIONS

TDI and MDI based 60 and 70 kg/m³ density PU foams show anti-bacterial properties if boric acid is used in the formula. Boric acid also provides regular and smaller cell structure.

ACKNOWLEDGEMENT

We would like to express our gratitude to Form Sünger Incorporated Company for their support and Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency for the development and supply of raw materials.

On the Citrate Gel Synthesis of Chromium Diboride

Çağan Berker İyi[1], Hülya Biçer[1]

[1]Kütahya Dumlupınar University, *Boron Based Advanced Ceramics Applied Research Center*
(berker.iyi@dpu.edu.tr; hulya.bicer@dpu.edu.tr)

INTRODUCTION

Chromium boride (Cr_xB_y) family, exhibiting close similarity to the borides of neighboring elements, consists of various borides such as CrB, Cr_2B, Cr_5B_3, Cr_3B_4, CrB_2, CrB_4. Among these, in its AlB_2-type hexagonal form with a *P6/mmm* space group, CrB_2 is considered to be a stable boride offering high temperature oxidation resistance, high hardness and enhancement in tribological properties [1]. Moreover, a recent study reports high HER catalytic activity of chromium borides [2]. This study draws attention to the essential points in the synthesis of chromium diboride (CrB_2) applying citrate gel method, such as Cr:C:B ratio and temperature, in order to put emphasis on the importance of the oxidation mechanism. Provided a plentiful supply of boron, the process inclines to the formation of CrB_2 from its lower borides (CrB) as higher temperature is introduced, obeying the theoretical calculations by means of thermodynamics.

METHODS

In order to obtain the raw powder, chromium citrate solution has been prepared according to the ratios depicted in Table 1. The process is carried out using ammonium dichromate ($(NH_4)_2Cr_2O_7$) and boric acid (H_3BO_3) as chromium and boron sources respectively, and citric acid ($C_6H_8O_7$) as a chelating agent. Chelated product has been dried to obtain a raw powder that is to be subjected to two critical dwell temperature (1350 and 1450°C) for 4 h. Each precursor is dissolved in a seperate beaker with 200 mL DI water followed by a blending. Color change gives a considerable idea for the oxidation state of the chromium (Cr^{x+}). Hot plate is set to 85°C and 400 rpm until all the water evaporates. Dried dark green raw powder (Cr^{3+}) is then collected in order to be loaded in a tube furnace. With a 5°C/min heating rate, carbo/borothermic reduction is carried out at the desired dwell temperature under argon atmosphere. A comparison is made betwen the structures synthesized at 1350 and 1450 °C.

Table 1. Precursor employed for the citrate-gel synthesis of CrB_2 and their molar ratios.

Precursor	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	H_3BO_3	$C_6H_8O_7$
Molar Ratio	1	8	13/6

RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 presents the theoretically predicted reactions for the formation of CrB_2, which can be corroborated with experimental results. Figure 1 displays the calculated Gibbs free energy vs temperature graph for the formation of CrB and CrB_2. The theory is built upon Cr_2O_3, which is the main oxide to form borides of chromium. It is noteworthy to mention that formation of orthorhombic CrB (Cmcm) is a greater possibility rather than tetragonal CrB ($I4_1/amd$), of which the diffraction peaks are close to each other. There are two mechanisms believed to be favoring the formation of CrB_2. As temperature is increased, CrB is believed to be reacting with melt boron trioxide, carbothermic reduction being the main driving force. On the other hand, residual boron in the structure might also favor the formation of CrB_2. XRD results confirm this phenomenon, as depicted in Figure 2. The resulting material is characterized to be at least 98% CrB_2 within the possibility of graphitic carbon and CrB remaining.

Table 2. Proposed reactions for the formation of chromium borides.

Temperature range	Reactions
100-400 °C	$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow 2NH_3(g) + Cr_2O_3 + H_2O(g) + 3/2\ O_2(g)$
400-600 °C	$13/6\ C_6H_8O_7(aq) \rightarrow 13\ C + 26/3\ H_2O(g) + 13/4\ CO_2(g)$
100-170 °C	$8\ H_3BO_3(aq) \rightarrow 8HBO_2(aq) + 8H_2O$
450-500 °C	$8\ HBO_2(aq) \rightarrow 4B_2O_3(l) + 4H_2O(g)$
1077-1370 °C	$B_2O_3(l) + 3C \rightarrow 3\ CO(g) + 2B(s)$ [3]
1077-1370 °C	$B_2O_3(l) + C \rightarrow CO(g) + B_2O_2(g)$ [3]
≥1290 °C	**$Cr_2O_3 + B_2O_3(l) + 6\ C \rightarrow 2CrB + 6CO(g)$**
≥1330 °C	**$Cr_2O_3 + 2B_2O_3(l) + 9\ C \rightarrow 2CrB_2 + 9\ CO(g)$**
≥1400 °C	**$CrB + 1/2\ B_2O_3(l) + 3/2\ C \rightarrow CrB_2 + 3/2\ CO(g)$**
≤4750 °C	**$CrB + B \rightarrow CrB_2$**

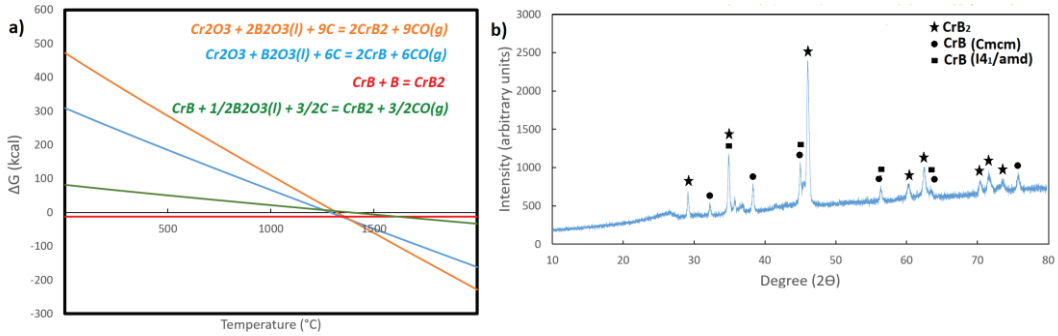


Figure 1. **a)** Standard state Gibbs' free energy of formation as a function of temperature for the formation of CrB and CrB_2; **b)** XRD data from the powders obtained at 1350 °C (CrB + CrB_2).

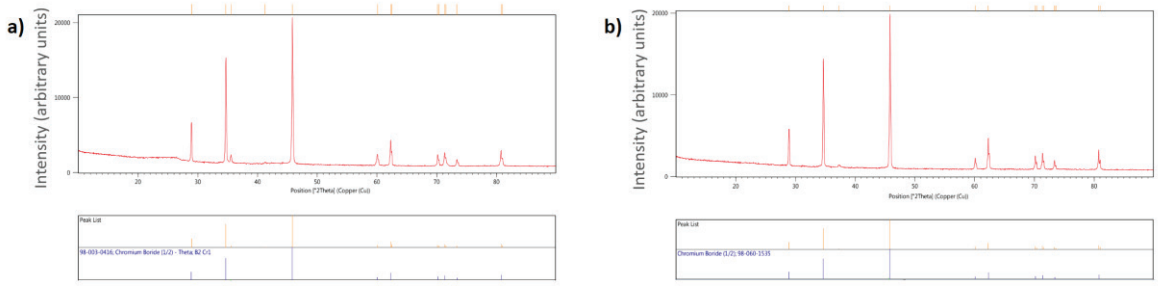


Figure 2. Rietveld refinement of XRD data from the powders treated at 1450 °C: **a)** a second treatment of CrB+CrB_2 powder synthesized at 1350 °C ; **b)** directly synthesized from the raw powder.

CONCLUSION

Citrate gel method is a useful technique for synthesizing CrB_2 nanopowders. Treatment temperature plays a significant role in terms of obtaining the desired structure as formation of chromium boride phases strongly obeys theoretical calculations. Precise ratio among the precursors (Cr/C/B) is vital since the reactions might easily shift toward undesired phases such as Cr_5B_3 or Cr_3B_4, if no attention is paid. Over 1400 °C, where Gibbs' free energy of formation of CrB_2 overwhelms, chromium diboride can be synthesized thoroughly.

REFERENCES

[1] Fischer A., Well-founded selection of materials for improved wear resistance, Wear 194, 238-245, 1996.

[2] Zhang B., Zhou J., Guo Z., Peng Q., Sun Z., Two-dimensional chromium boride MBenes with high HER catalytic activity , Applied Surface Science, 500, 144248, 2020.

[3] Rentzepis, P., White, D. & Walsh, P.N., The reaction between $B_2O_3(l)$ and C(s): Heat of formation of $B_2O_2(g)$. Journal of Physical Chemistry, 64(11).1784–1787, 1960.

Effect of Holding Time on Synthesis of Boron Carbide by Polymeric Precursor Method

Hüseyin Doyuran[1], Soner Öztürk[1], Abdulkerim Yörükoğlu[2]

[1] Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency, Boron Research Institute, Ankara, 06530, Türkiye Institute (huseyin.doyuran@tenmak.gov.tr/soner.ozturk@tenmak.gov.tr)
[2]Gazi University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 06530, Türkiye

INTRODUCTION

Boron carbide having rhombohedral crystal structure was discovered in 1858 and its chemical formula was identified as B4C in in 1934 [1]. It has solid solution varying from 8.8 and 20 at. % C [2,3]. Boron carbide possesses outstanding features such as high mechanical strength in accordance with low density, chemical inertness against many corrosive materials and high neutron absorption [2,4]. Therefore, it is used in many high-performance applications such as abrasive powder, micro blast and spray nozzle, ceramic bearing, ballistic armor, welding and thermal spraying electrodes, nuclear control rod, nuclear shielding materials and neutron detector [2,5].

Commercial production method of boron carbide is carbothermic reduction of boron oxide/boric acid in electric arc furnaces. Boron carbide is obtained as chunk form in electric arc furnaces. Therefore, the boron carbide chunk is crushed and ground to obtain fine powder. Then, obtained powder is leached by acids to remove impurities caused by crushing and grounding operations [1,2].

Researchers have been studying to find alternative methods to produce boron carbide in many decades. One of the alternative methods is the polymeric precursor method. This method has three stages and first stage is to synthesize boron ester by using mannitol, PVA, glycerin etc. having hydroxyl group to react with boric acid. Second stage is thermal decomposition of boron ester to obtain homogeneous mixture of carbon and boron oxide. Final stage is carbothermal reduction of decomposed product to produce fine boron carbide powder at moderate temperature range (1200-1500 °C) [6,7]. In this study, in order to produce boron carbide powder and determine holding time at 1400 °C, high purity mannitol borate synthesized by BOREN Organic-Polymer Laboratory was used.

METHODS

Mannitol borate was characterized by DTA-TG analysis via Netzsch™ STA 449 F3 Jupiter. According to result of DTA-TG analysis, thermal decomposition parameter was selected 450 °C and 3 h holding time. Obtained decomposed products were ground by agate mortar and pestle. Subsequently, carbothermal reduction process of specimens were carried out at 1400 °C for 1,2 and 5 h holding time in Ar flow in tube furnace (Protherm™ RTR12/100/500-2Z PC442). Obtained boron carbide powders were washed by hot water to eliminate boron oxide impurity. XRD measurements of boron carbide powders produced at different holding time were performed via Malvern Panalytical™ Empyrean. Thermal decomposition and carbothermal reduction process parameters are given in table 1.

Table 1. Denomination of specimens and production parameters

Name	Parameters
S1	450 °C for 3 h-1400 °C for 1 h
S2	450 °C for 3 h-1400 °C for 2 h
S3	450 °C for 3 h-1400 °C for 5 h

RESULTS AND DISCUSSION

As can be seen in Fig. 1, XRD result of S1 specimen showed that 1 hour holding time was not sufficient to produce boron carbide powder with less free carbon content. XRD results of S2 and S3 specimens showed that production of boron carbide powder with less free carbon content was achieved. 2 hours holding time is sufficient to complete reaction at 1400 °C.

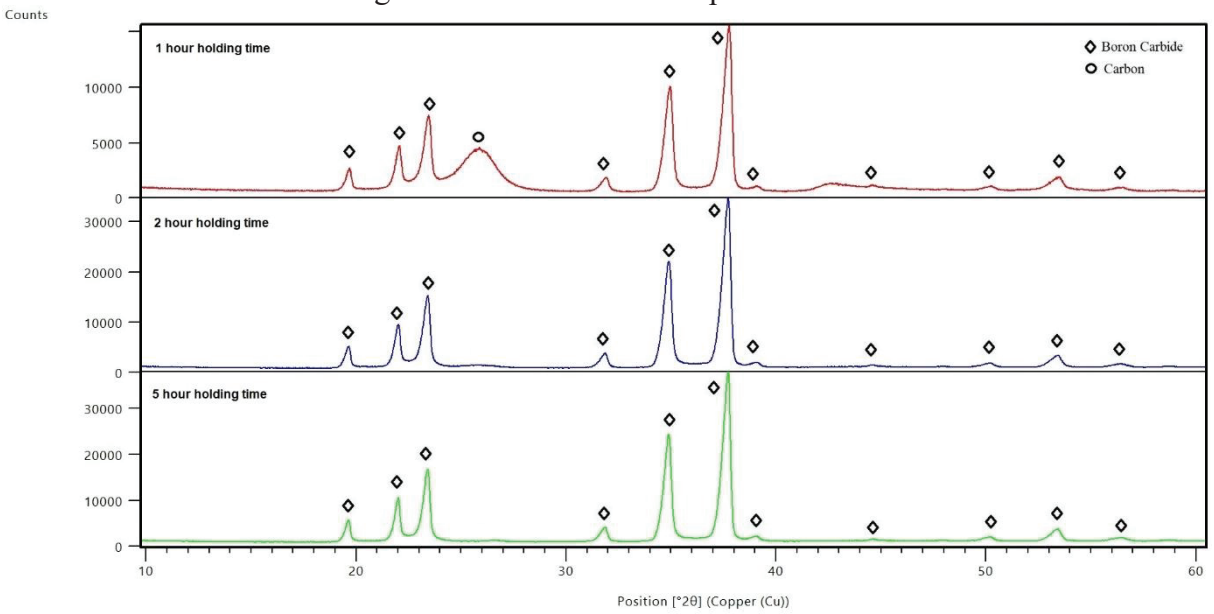


Figure 1. XRD results of S1, S2, and S3 specimens

CONCLUSIONS

In order to determine optimum holding time, specimens given in Table 1 were produced at 1400 °C for 1, 2, and 5 h holding times, using high purity mannitol borate. It was found that 1 hour holding time was not sufficient to complete carbothermal reduction of decomposed product at 1400 °C whereas 2 hour holding time was sufficient.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank to TENMAK-Boron Research Institute (BOREN) to support the project which is entitled “Polimerik Öncü Yöntemiyle Bor Karbür Üretimi”.

REFERENCES

[1] Thevenot, F., “Boron Carbide—A Comprehensive Review”, Journal of the European Ceramic society, 6(4), 205-225, 1990.

[2] Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K., & Murthy, T. C., “Synthesis and Consolidation of Boron Carbide: A Review”, International Materials Reviews, 55(1), 4-40, 2010.

[3] Bouchacourt, M., & Thevenot, F., “The Properties and Structure of The Boron Carbide Phase” Journal of the Less Common Metals, 82, 227-235, 1981.

[4] Schwetz, K. A., & Karduck, P., “Investigations in the Boron-Carbon System With The Aid of Electron Probe Microanalysis”, Journal of the Less Common Metals, 175(1), 1-11, 1991.

[5] Roskill Information Services, “Boron: Global Industry Markets and Outlook Thirteenth Edition”, 2015.

[6] Kakiage, M., Tominaga, Y., Yanase, I., & Kobayashi, H., “Synthesis of Boron Carbide Powder in Relation to Composition and Structural Homogeneity of Precursor Using Condensed Boric Acid–Polyol Product”, Powder Technology, 221, 257-263, 2012.

[7] Yılmaz, D., Koç, N., & Turan, S., “Yerli Borik Asitten Kalıntı Karbon İçermeyen Bor Karbür Sentezi”, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18(1), 306-314, 2018.

Küresel Grafitli Dökme Demirin Darbe Dayanımı Üzerinde Borlama İşleminin Etkisi

Yağmur Laleci[1], Uğur Kuruoğlu[1], Ferhat Gül[2]

[1]Akdaş Döküm San. Tic. AŞ. Ankara, Türkiye, (ylaleci@akdas.com.tr; ugurk@akdas.com.tr)
[2]Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye (fgul@gazi.edu.tr)

GİRİŞ

Küresel grafitli dökme demirler, demir matrisinde grafitin bir küre olarak bulunduğu demir esaslı malzemelerdir. Bu küre grafitler, matrisi gri demirdeki grafit pullarından çok daha az böldükleri için, sfero döküm, gri demirden daha yüksek mukavemet, süneklik ve tokluğa sahiptir. Küresel grafitli dökme demirin mukavemeti, sertliği, darbe ve aşınma direnci, süneklik, tokluk ve işlenebilirliği, ısıl işlem ve matris mikroyapısının kontrol edilmesi ile iyileştirilebilir. Çelikte yaygın olarak kullanılan geleneksel ısıl işlemlerin çoğu, sfero döküme de uygulanabilir. Sfero döküme uygulanan en yaygın işlemler östemperleme, su verme ve temperleme, normalizasyon işlemleridir. Bu günlerde, borlama işlemi, yüzey özelliklerini ve aşınma direncini geliştirmek için küresel grafitli dökme demire yaygın olarak uygulanmaktadır. Borlama, bor elementinin metalik malzeme yüzeyine difüze edilmesiyle sert aşınmaya dayanıklı demir-borid tabakasının oluşturulduğu termo-kimyasal bir işlemdir. Yapılan bu işlemlerin uygulanması sertlik mukavemet artışı sağlarken, malzemenin darbe dayanımında düşmeye neden olabilmekte, bu da beklenmeyen hasara neden olmaktadır. Bu çalışmada, borlama işleminin sfero dökümün darbe dayanımına olumsuz etkisinin olup olmadığının belirlenmesi amaçlanmıştır.

METOTLAR

Deneysel çalışmada, GGG-50 sfero döküm numunelerinin borlama işlemi paket borlama yöntemi ile sırasıyla 850 ˚C ve 900 ˚C'de 120 ve 240 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Farklı işlemlerin etkisini kıyaslamak amacı ile malzemelere ayrıca fırında soğutma, suda ve yağda su verme, temperleme işlemleri de uygulanmıştır.

Tablo 1.Borlama ve su verme- temperleme işleminde uygulanan deneysel parametreler

NUMUNE KODU	Östenitleme Sıcaklığı (°C)	Östenitleme Süresi (saat)	Temperleme Sıcaklığı ve Süresi	Borlama Sıcaklığı (°C)	Borlama Süresi (saat)
B1	-	-	-	850	2
B2	-	-	-	900	4
F	850	2	-	-	-
SS	900	1	200 ˚C – 2 saat	-	-
YS	900	1	200 ˚C – 2 saat	-	-
B1 ve B2: Borlama, F: Östenitleme ve fırında soğutma, SS: Suda su verme, YS: Yağda su verme					

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan fırında soğutma, borlama, su verme temperleme işlemleri ile elde edilen numunelere uygulanan darbe testi sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2.Yapılan işlemler sonucu elde edilen darbe dayanımı değerleri

NUMUNE KODU	Darbe (Joule)
B1	22,36
B2	15,68
F	62,64
YS	10,80
SS	6,60
B1 ve B2: Borlama, F: Östenitleme ve fırında soğutma, YS: Yağda su verme, SS: Suda su verme,	

VARILAN SONUÇLAR

Deneysel sonuçlar, borlanmış numunelerin, su verilmiş-tavlanmış numunelere göre daha yüksek darbe direncine sahip olduğunu göstermiştir. Uygun borlama sıcaklığı ve borlama süresi seçilmesi halinde, eşdeğer soğuma şartlarında borlanmış malzemelerin darbe dayanımında düşme meydana gelmediği ve beklenmedik hasarlara neden olmayacağı düşünülmektedir. Faz analizleri çekilmiş olan XRD sonuçları ve literatürde verilmiş olan XRD grafikleri ile kıyaslandığında FeB ve Fe_2B fazlarını oluştuğu görülmüş olup, ayrıca artan borlama sıcaklığı ve süresi ile borid katman kalınlıklarının artmasıyla (yaklaşık %70 oranında katman kalınlığında artış görülmüştür) borlanmış küresel grafitli dökme demir malzemenin dış katmanında oluşan FeB tabakasının artması, malzemenin sertliğini de artmaktadır. Bu durumda darbe dayanımında düşme meydana geldiği tespit edilmiştir. B1 ve B2 numunelerinde darbe dayanımında görülünen farklılıklar, FeB ve Fe_2B fazlarının miktarı ve ısıl genleşme katsayılarının birbirinden farklı olmasından kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Östenitleme ve fırında soğutma işlemi yapılan numunenin matris yapısının ferritik ve bir miktar da perlit içermesinden kaynaklı olarak darbe dayanımının yüksek olduğu tespit edilmiştir.

REFERANSLAR

[1] G. L. P. J. R. Keough and K. L. Hayrynen, «Designing with Austempered Ductile Iron (ADI),» AFS Proceedings 2010 © American Foundry Society, Schaumburg, IL USA, 2010.

[2] C. M. Salim Şahin, «Investigation of the effect of boronizing on cast irons,» *Materials Research Bulletin,* no. 37, 2002

[3] B. B. R. G. İ. Çelikyürek, «Küresel Grafitti Dökme Demirlerin Horlanması,» %1 içinde *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir Türkiye, 2004

[4] A. Matuschka, Boronizing, München Wien: Hanser Verlag, 1980.

[5] B. I. R. K. M. .. &. K. V. Selçuk, «An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carburizing).,» *Journal of Materials Processing Technology,,* no. 103(2), , p. 310–317. , 2000.

[6] Z. Z. Z. Q. X. L. J. W. F. Z. G. Lin, «Boronizing mechanism of cemented carbides and their wear resistance,» *Int. J. Refract. Met. Hard Mater,* cilt 41, pp. 351-355, 2013.

[7] J. H. Z. H. H. W. R. G. Z. G. X. Dong, «Microstructure and properties of boronizing layer of Fe-based powder metallurgy compacts prepared by boronizing and sintering simultaneously,,» *Science of Sintering,* no. 41, pp. 199-207, 2009

[8] E. M. M.A. B ejar, «Abrasive wear resistance of boronized carbon and low alloy steels,,» *J. Mater. Process. Technol.,* no. 173, pp. 352-358, 2006

[9] S. A. B. Murat, «Successive boronizing and austempering for GGG-40 grade ductile iron,» *Journal of Iron and Steel Research International,* no. 16, pp. 50-54, 2009

[10] K. L. S. L. S. K. K.S. Nam, «A study on plasma-assisted bonding of steels,,» *Surface and Coatings Technology,* no. 98, pp. 886-890, 1998.

[11] B. W. J. W. X. X. J. J. D. e. a. R. Liu, «Spectroscopic investigation of plasma electrolytic borocarburizing on q235 low-carbon steel,» *Applied Surface Science,* no. 321, pp. 348-352, 2014.

Preparation and Characteristics of Boron Phosphate by Chemical Activated Pyrolysis of Biomass

Burçak Aydemir[1], Muhammet Nasuh Arık[2], Ayten Ateş[1*]

[1]Sivas Cumhuriyet University, Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, 58140 Sivas (ates@cumhuriyet.edu.tr)
[2]Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency, Boron Research Institute, Ankara (Nasuh.Arik@tenmak.gov.tr)

INTRODUCTION

Boron phosphate (BPO_4) has been widely used as a catalyst for organic reactions, the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane (Lu et al., 2020) and ethylbenzene (Wang et al., 2021), boron phosphate doped membrane applications in proton exchange membrane fuel cells (Şahin and Ar, 2015), bone and soft tissue engineering applications (Balasubramanian et al., 2018), boron neutron capture therapy (BNCT) (Achilli et al., 2014), boron fertilizers (Abat et al., 2014), etc. The preparation of crystalline BPO_4 often requires calcination at hightemperatures, which usually leads to the development of non-porous, bulk solids with small accessible surface areas. To obtain porous BPO_4 crystals, pressing of the powder samples is required.

In this study, high surface area boron phosphate was successfully produced by pyrolysis of hazelnut shell biomass treated with phosphoric acid and boric acid precursors. The effects of 30-second microwave application before pyrolysis on the product properties were also investigated. The prepared BPO_4 materials were characterized in detail.

METHODS

Biochar from hazelnut shell biomass (HNS) was prepared by conventional (HNBC), chemically activated pyrolysis (500 ºC, 1 h) with treatment with H_3PO_4 (phosphoric acid, 85%) (P-HNBC) and combined treatment with boric acid (H_3BO_3) and H_3PO_4 with (BP-MW-HNC) and without (BP-HNBC) microwave (MW) activation (30 s). The prepared biochar samples were washed with distilled water until the wash water became neutral. The prepared samples were characterized by XRD, SEM-EDS, XPS, FT-IR, DSC, and N_2 adsorption and desorption.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the surface and pore properties of biochar produced from HNS. The surface area of biochar produced by conventional pyrolysis is 47 m^2/g. Activation of HNS with phosphoric acid before pyrolysis dramatically increased the surface area and microporous material was produced. Combined activation of phosphoric acid and boric acid increased the surface area to 948 m^2/g by the doping the pores with boron and phosphate. The addition of boric acid to phosphoric acid increased the pore diameter from 13.68 Å to 15.64 Å. Activation of MW leads to homogenous distribution of both acids on the surface of HNS and slightly increased in the average pore diameter, resulting in the slight decrease in the surface area. The XRD results of biochar samples, BP-FKBC and BP-MW-FKBC, are shown in Fig. 1a. The formation of crystalline boron phosphate compounds in the structure is analyzed based on the 2θ (24.49, 26.83, 45.97, 48.85, 71.45, 74.79, and 81.18). The analysis of the The XRD results using the Match3 program showed that 57.3% of the peaks were found to be phosphoric acid, 42.7% were found to be boron phosphate (BO_4P), and 3.1% were no be identified. The FT-IR results of the samples (Fig. 1b) showed the presence of P-O, C-P and

B-O bonds (Guo and Rockstraw, 2007) on the surface. The XPS results (not shown here) confirmed the formation of boron phosphate.

Table 1. Surface area and pore characteristics of biochar samples

Sample	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{total} (cm^3g^{-1})	V_{micro} (cm^3g^{-1})	Dp (Å)
HNBC	47	0.06	-	24.23
P-HNBC	1283	0.88	0.317	13.68
BP-HNBC	947.9	0.74	0.209	15.64
BP-MW-HNBC	892.2	0.73	0.213	16.46

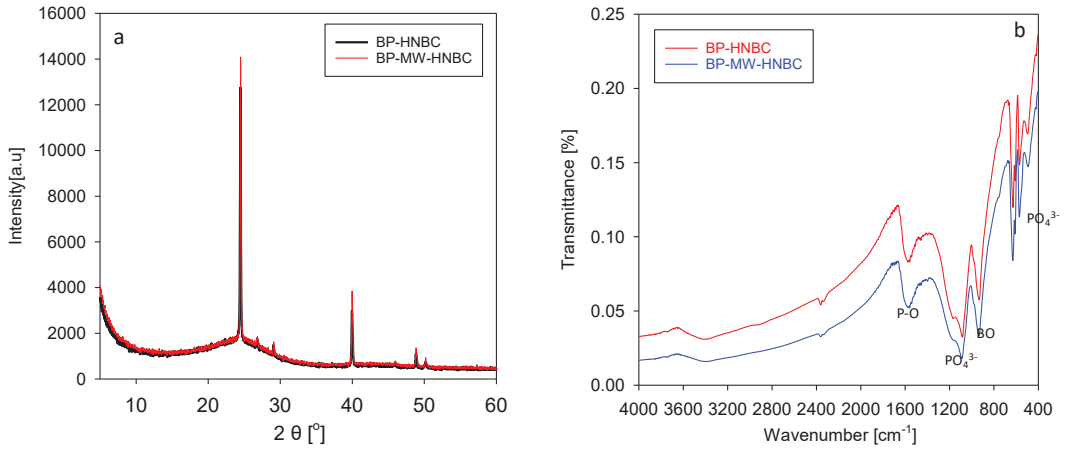


Fig. 1: XRD (a) and FTIR (b) of boronphosphate-biochar composite materials

CONCLUSIONS

Boron phosphate materials have been successfully synthesized by treating hazelnut shells with boric acid and phosphoric acid before pyrolysis. The materials have large surface area, abundance of functional groups and highly crystalline structure. The prepared materials can be used as adsorbents for organic compound removal, catalysts for dehydrogenation reactions, electrodes for supercapacitor applications, and membranes for fuel cell applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was financially supported by Sivas Cumhuriyet University Research Funding (M-795).

REFERENCES

Abat M., Degryse F., Baird R., Mclaughlin M.J., Formulation, synthesis and characterization of boron phosphate (BPO4) compounds as raw materials to develop slow-release boron fertilizers, J. Plant Nutr. Soil Sci. 177(6) 860-868, 2014

Achilli C., Grandi S., et al. Biocompatibility of functionalized boron phosphate (BPO4) nanoparticles for boron neutron capture therapy (BNCT) application. Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med. 10 589-597, 2014.

Balasubramanian P., Büttner T., Miguez Pacheco V., Boccaccini A. R., Boron-containing bioactive glasses in bone and soft tissue engineering. J. Eur. Ceram. Soc. 38 855–869, 2018.

Guo Y., Rockstraw, D.A. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. Bioresour. Technol. 98 1513–1521, 2007

Lu W.D., Gao X.Q., Wang Q.G., Li W.C., Zhao Z.C., Wang D.Q., Lu A.H., Ordered macroporous boron phosphate crystals as metal-free catalysts for the oxidative

dehydrogenation of propane. Chinese J. Catal. 41 1837–1845, 2020.

Şahin A., Ar I., Synthesis, characterization and fuel cell performance tests of boric acid and boron phosphate doped, sulphonated and phosphonated poly(vinyl alcohol) based composite membranes. J. Power Sources 288 426–433, 2015.

Wang Y.R., Sheng, J., Lu W.-D., Yan B., Lu, A.-H., Chin. J. Chem 39 2563–2569, 2021.

Synthesis and Spark Plasma Sintering of High-Purity Titanium Diboride (TiB_2) Powders

Azmi Mert Çelik[1], Richard A. Haber[2]

[1]Gaziantep University (azmimertcelik@gantep.edu.tr)
[2]Rutgers, The State University of New Jersey (rich.haber@rutgers.edu)

INTRODUCTION

Titanium diboride (TiB_2) is an important material due to its appealing physical and mechanical properties such as high hardness, high Young's modulus, low theoretical density, high melting point, and good thermal conductivity. However, it is very challenging to sinter monolithic TiB_2 ceramics even when pressure-assisted sintering methods are used due to its strong covalent bonding and common surface oxide impurities they possess [1-3]. This work is focused on the synthesis of high-purity boride powders and their sinterability without the use of additives.

METHODS

Synthesis of TiB_2 powders was performed by borothermic reduction of titanium dioxide (TiO_2), the reducing agents were boron carbide (B_4C) and carbon. The precursor mixtures were heated up to 1800°C for 30 minutes under Ar atmosphere. The synthesized boride powders were analyzed using XRD, SEM, and LECO O/N combustion analyzer to identify existing phases, image morphology and detect oxygen impurities. The powders then were consolidated into disk samples via spark plasma sintering (SPS) to study their sintering behavior and their mechanical properties were examined using specimens made from the dense disks. SPS experiments were performed at 1750°C in vacuum while 50 MPa uniaxial pressure was applied simultaneously. The bulk density values were measured using Archimedes' method. Vickers hardness measurements as well as the microstructure evaluations were done on the polished surfaces of the specimens.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 summarizes the densification behavior and hardness of monolithic TiB_2 ceramics sintered using in-house synthesized boride powders. The relative density increased from 97.74% to 99.43% when the SPS hold time was increased from 15 to 45 minutes. Similarly, the Vickers microhardness of the sample sintered for 45 minutes was 29.3 GPa while the sample sintered for 15 minutes had a hardness of 26.2 GPa. Figure 1a shows the morphology of the powders sythesized via borothermic reduction reaction. The microstructures of dense monolithic TiB_2 specimens show that the densification was complete at 45 minutes without the use of any sintering aids.

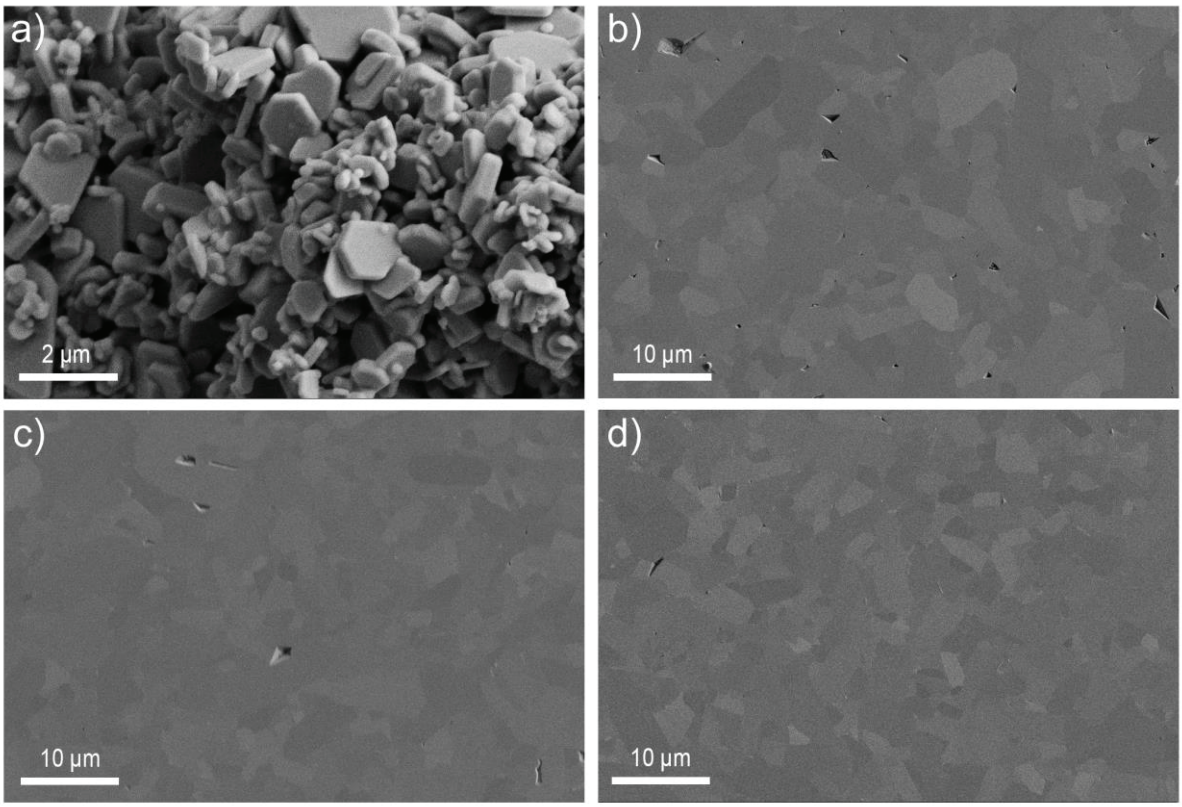


Fig. 1: SEM micrographs of **a)** synthesized TiB_2 powders and dense monolithic samples; **b)** RU15, **c)** RU30, and **d)** RU45.

Table 1. Density and Vickers microhardness values of dense TiB_2 samples

SPS hold time (min)	Bulk density (g/cm^3)	Relative density (% ρ_{th})	Vickers hardness 200g load (GPa)
15	4.417	97.74	26.2
30	4.444	98.32	27.9
45	4.494	99.43	29.3

CONCLUSIONS

High-purity titanium diboride powders synthesized through borothermic reduction reaction were successfully consolidated to full density without the need of sintering aids. The hardness of the specimen sintered for 45 minutes was found to be 12% higher than the one sintered for 15 minutes.

ACKNOWLEDGEMENTS

Research was sponsored by the National Science Foundation I/UCRC Award No.1540027.

REFERENCES

[1] R.G. Munro, Material properties of titanium diboride, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 105(5) (2000) 709-720.
[2] B. Basu, G. Raju, A. Suri, Processing and properties of monolithic TiB_2 based materials, International materials reviews 51(6) (2006) 352-374.
[3] W.G. Fahrenholtz, E.J. Wuchina, W.E. Lee, Y. Zhou, Ultra-high Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications, John Wiley & Sons, 2014.

Investigation of Structural, Thermal and Magnetic Properties of Nanocrystalline $Fe_{48}Ni_{24}Cr_2Mo_1Si_7B_{18}$ Alloy Powder

Fahrettin Atar[1], M. Nasuh Arık[1], Adem Kurt[3]

[1]Boron Research Institute, R&D and Innovation Department
(fahrettin.atar@tenmak.gov.tr; -nasuh.arik@tenmak.gov.tr)
[2]Gazi University, Metallurgical and Materials Engineering (ademkurt@gazi.edu.tr)

INTRODUCTION

Today, increasing energy consumption obliges the most efficient use of existing resources. Soft magnetic materials are one of the critical material group whose importance has been growing in recent years to best address the ever-increasing efficiency challenge. The primary purpose of this study is to develop new and relatively inexpensive soft magnetic materials with a production mindset that can easily be adapted to the industry.

METHODS

$Fe_{48}Ni_{24}Cr_2Mo_1Si_7B_{18}$ (% at.) soft magnetic alloy powder (SMAP) was produced by the mechanical alloying process (MA). After mixing the stoichiometric ratio of high purity elemental powders, high energy ball milling was performed in high strength (>60 HRC) stainless steel ball-jar set with a ball to powder ratio of 10:1. For the grinding media, an appropriate amount of para-xylene was utilized as welding and oxidation preventing agent. After the MA procedure(process), the powders were washed a few times with ethanol and dried in open air. Structural changes due to MA were observed in the range of $2\theta = 20° - 80°$ by XRD analysis. The crystallite size of the alloy was calculated by the Scherrer [1] method. Morphological and compositional structure were observed by SEM-EDS analysis. XPS analysis was performed in order to determine the surface oxidation of the powders. The thermal behaviors of the sample were analyzed by DSC at a heating rate of 20ºC/min under flowing argon between 25-1450ºC. The magnetic field-dependent magnetization measurements of the alloy were carried out at room temperature using a 2T capacity vibrating sample magnetometer (VSM).

FINDINGS AND DISCUSSION

In order to determine the optimum MA duration, a series of experiments were performed with increasing milling time up to 100h (Figure 1). It was revealed that the main Fe-Cr-Ni peaks first merge in the FCC structure after 5h and then shift towards the low angles (5 to 10 hours) while dissolving other constituents. After 10h of MA, the main peak begins to move relatively to the center. At the end of the 20h, main structure emerges with one rather wide center peak. Further MA time, shifts the main peak to the relatively high angles (40-100 hours). It was also observed that immediately the after 20h milling, MA induced crystallization was detected [2]. Further MA did not change the structure fundamentally. It was found that 20h MA yields nano-crystalline soft magnetic powders containing 60% amorphous phase.

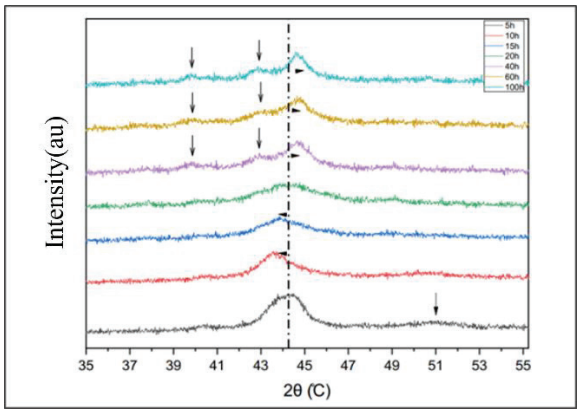


Figure 1: XRD results with increasing MA times

Hysteresis curves were obtained for both SMAP powder and heat-treated SMAP. Both samples presented a sigmoidal trend which is generally observed in single magnetic domain nanostructures [3]. It was found that B-H curves represents an S-profile and both samples were reached saturation in an applied magnetic field of approximately 0.5 T. A 2h heat treatment at 450 C, below the crystallization temperature, resulted a considerably improved (reduced) coercive force from 18.5 A/m to 8.2 A/m. The decrease in saturation magnetization, on the other hand, was found to be trivial

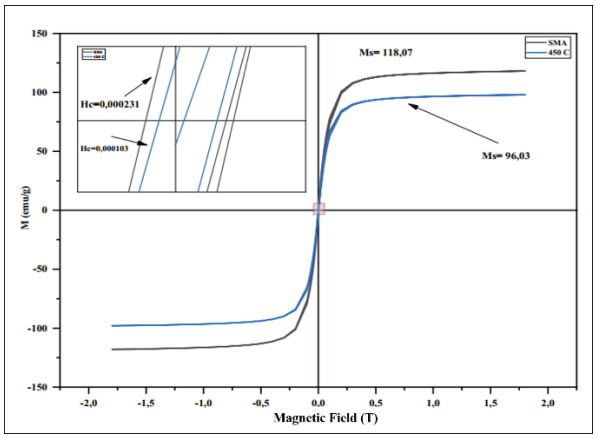


Figure 2: Hysteresis curve of the samples (before and after heat treatment)

RESULTS

18% Boron containing nano-crystalline alloy powder with 60% amorphous phase was obtained by MA route. The coercive value of the SMAP was found to be approximately 18.5 A/m and the saturation magnetization was 118.07 emu/gram and exhibited great soft magnetic properties. A stress reliving heat treatment at 450^{o}C for two hour reduced the coercive strength of the SMAP further improving the soft magnetic properties. XPS analysis revealed the presence of boron oxide species on the surface of the SMAP suggesting a self-insulating powder production route.

REFERENCES

1. Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. World J Nano Sci Eng, 2012, 2: 154, 160.
2. Sharma, S., and Suryanarayana, C. (2007). Mechanical crystallization of Fe-based amorphous alloys. *Journal of Applied Physics*, *102*(8), 083544.
3. Nowroozi, M. A., and Shokrollahi, H. (2013). The effects of milling time and heat treatment on the micro-structural and magnetic behavior of Fe42Ni28Zr8Ta2B10C10 synthesized by mechanical alloying. Journal of magnetism and magnetic materials, 335, 53-58.

Hekzagonal Bor Nitrür Nanopartiküllerinin Kekik Yağı Kullanılarak İşlevselleştirilmesi ve Antibakteriyel Özelliklerinin Araştırılması

Y.Özden [1], S. Malkoç [2], Y.Göncü [3], M. Kıvanç [4], N.Ay [2]

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Ens. İleri Teknolojiler ABD (43510878028@eskisehir.edu.tr)
[2]Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendilik Fakültesi (satik@eskisehir.edu.tr; nay@eskisehir.edu.tr)
[3]Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü (yapincak.goncu@ogu.edu.tr)
[4]Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi (mkivanc@eskisehir.edu.tr)

GİRİŞ

Kekik eski çağlardan beri gıda, içecek, tekstil, boya, parfümeri, kozmetik ve eczacılık gibi birçok farklı alanlarda kullanılan sağlık alanında kullanımı ise çok sonraları başlamış tıbbi ve aromatik bir bitkidir [1]. Türkiye kekik bitki cinsleri bakımından zengin bir ülkedir hatta Türkiye'nin kekik cinsleri için gen merkezi olduğu sonucuna varmak mümkündür. Kekik cinslerine ait uçucu yağların ana bileşenleri genellikle karvakrol (carvacrol), timol (thymol)'dur [2].

Bu çalışmada, kekik yağı ile biyouyumluluğu yüksek, toksik olmayan hekzagonal bor nitrür (hBN) kullanılarak tıp-sağlık alanında özellikle yatak yaraları gibi iyileşmeyen, kronik yaralar olmak üzere birçok yaralarda bakteri, fungi ve parazit gibi patojenlerin oluşmasını önleyici bir madde araştırılmıştır. hBN bilyalı öğütme metodu kullanılarak BNNS oluşturulup ve karboksimetil selüloz (CMC) ile yüzey aktifleştirme işlemi yapılmıştır. Bu yapıya kekik yağı bağlanmıştır. Kekik yağının içerisinde bulunan farklı bileşikleri ve miktarları GC-MS analizi ile yapılmıştır. Numunelerin karakterizasyonu, FTIR, SEM, DTA ve zeta potansiyel ölçümü ile yapılmıştır. Kekik yağı yüklü bor nitrür bazlı numunelerin *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) ve *Escherichia coli* (ATCC 25922) üzerinde antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir.

METOTLAR

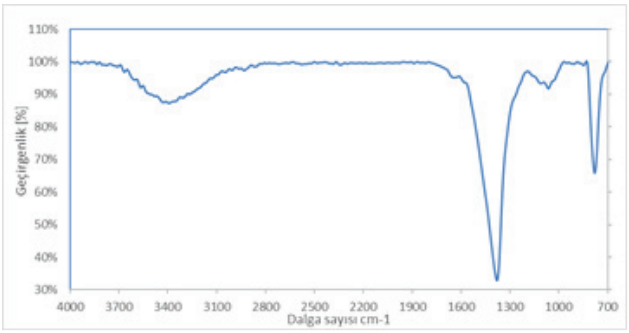
hBN aglomerasyonunun dağıtılarak zayıf Van-der Walls kuvvetleri ile bağlı olan levhaların birbirinden ayrılması bilalı öğütücüde çeşitli kimyasallar ile BNNS elde edilmektedir. BNNS yüzeylerinin işlevselleştirilmesi nano tabakaların yüzeylerinin CMC ile modifiye edilmiştir.Yüzey işlemi yapılmış bor nitrür esaslı malzeme filtre kağıtlarına konarak hunilere yerleştirilir ve üzerine kekik yağı ilave edilir. Daha sonra yüzeydeki serbest yağ uzaklaştırılıp kekik yağı yüklü bor nitrür esaslı malzemeler elde edilir. Numunelerin karakterizasyonları FTIR, SEM, DTA, DSC, zeta potansiyel ölçümü ile yapılmıştır.

Antimikrobiyal etkinliğini belirlemek için Kuyucuk Difüzyon tekniği kullanılmış ve zamana karşı ölüm oranı belirlenmiştir [3].

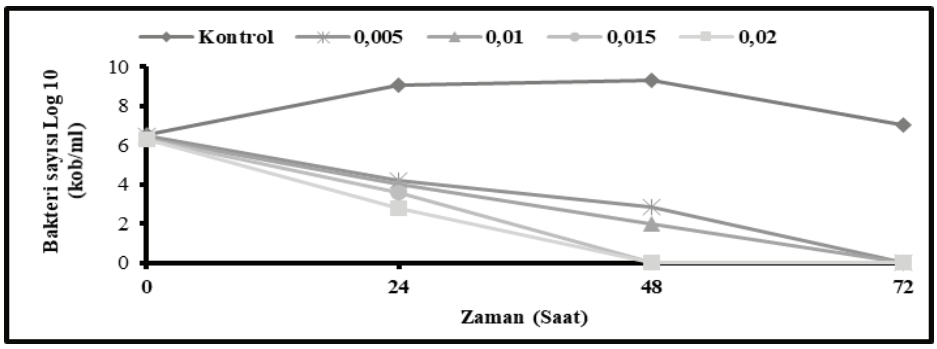
BULGULAR VE TARTIŞMA

BNNS-CMC tozları kekik yağı emdirilmiş ve numune ThymeEO@BNNS-CMC olaak kodlanmıştır. ThymeEO@BNNS-CMC'nin spektrumlarında başlangıç malzemelerinin tümünün pikleri belirgin olarak görülmüştür (Şekil 1). BNNS'lere modifiye olduğu iki karakteristik pikinin 1380.83 ve 781.70 cm^{-1}'e kayması ile kanıtlanır. 1065.91 cm^{-1}'de CMC karakteristik piki, kekik yağının karakteristik pikleri yaklaşık 2927 ve 2854 cm^{-1}'te belirgin şekildedir.

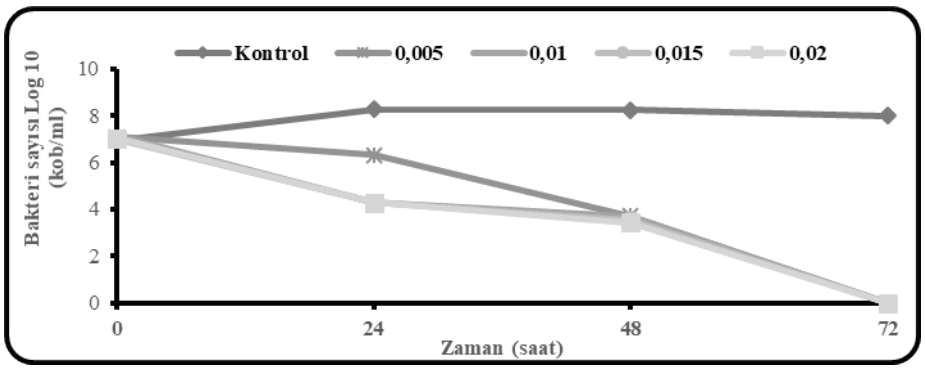
ThymeEO@BNNS-CMC'nin *S. aureus* (ATCC 25923) ve *E. coli* (ATCC 25922) için zamana karşı ölüm grafikleri Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 1. ThymeEO@BNNS-CMC nihai ürünün FTIR spektrumları



Şekil 2: ThymeEO@BNNS-CMC'nin *S. aureus* (ATCC 25923) için zamana karşı ölüm grafiği



Şekil 3: ThymeEO@BNNS-CMC'nin *E. coli* (ATCC 25922) için zamana karşı ölüm grafiği

VARILAN SONUÇLAR

hBN'den BNNS oluşturulup CMC ile yüzey aktifleştirilmiş ve kekik yağı bağlandığı tespit edilmiştir. Antimikrobiyal etkinlik açısından ThymeEO@BNNS-CMC 0,01-0,015-0,02 g/mL konsatrasyonlarının heri iki bakteri için inhibe edici etkisi belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eskişhir Teknik Üniversitesi 21GAP075 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir. BORTEK Bor Teknolojileri ve Mekatronik A.Ş.'ne hBN temin ettiği içinteşekkür ederiz**.**

REFERANSLAR

[1] Bozdemir, Ç. (2019). Türkiye'de Yetişen Kekik Türleri, Ekonomik Önemi ve Kullanım Alanları. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 29, 3, 1-4.

[2] Biskup, S. and Saez, E. (2002). Thyme, The Genus Thymus. Taylor-Francis, (Ed.), London.

[3] Balouiri, M., Sadiki, M., Ibnsouda, S.K. (2016). Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review, Journal of Pharmaceutical Analysis. 6, 71-79.

Bor Karbür (B_4C) Seramiklerin Düşük Sıcaklıkta Silisyum İnfiltrasyon (Sızdırma) Yöntemi ile Sinterlenmesi

Prof. Dr. Recep Artır[1], Dr. Mert Akel[2]

[1]Marmara Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Met. ve Malzeme Müh. Bölümü, Maltepe, İstanbul (recep.artir@marmara.edu.tr)
[2]TRBOR Bor Teknolojileri A.Ş., Pendik, İstanbul (mert.akel@trbor.com.tr)

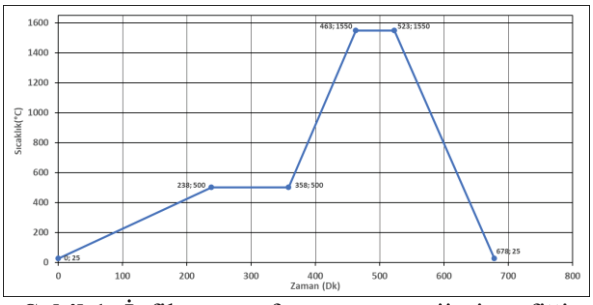
GİRİŞ

Bor karbür (B_4C) yoğunluğu oldukça düşük hafif, güçlü bir kovalent karaktere sahip elmas ve kübik Bor Nitrürden sonra bilinen en sert seramik malzemedir (Domnich, 2011). Mekanik özellikleri sayesinde farklı koruma, yapısal ve alet uygulamaları için kullanım alanı bulmuştur (Suri, 2010). Mekanik olarak üstün özelliklerinin yanında bor karbür, kırılgan bir malzeme olma dezavantajına sahiptir. Kırılma tokluğu ve kovalent yapısı göz önüne alındığında sinterlenmesi zor bir malzemedir. Basınç destekli sinterleme teknikleri ve katkı maddelerinin kullanımı yüksek yoğunluklu numuneler elde etmede başarılı olmuştur. Bor karbür seramikleri için basınçsız sinterleme yöntemleri oldukça yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir. Metalik silisyum katkılandırılması ile infiltrasyon (sızma) yöntemi kullanılarak düşük sıcaklıklarda sinterlenmiş bor karbür seramikleri elde edilebilir (Hayun, 2006). Ekonomik olarak avantajlı ve teknik açıdan kabul edilir bu yöntem büyük parçaların imalatı için uygundur. Ancak tüm bu yöntemlerde genellikle ekonomik olarak maliyeti yüksek D_{50}= 1 μm tanecik boyutu tercih edilir.

Metalik Silisyum (Si) bor karbür ile silisyum karbür (SiC) ara fazı oluşturmak üzere reaksiyona girmesine rağmen, büyük numunelerde ağırlıkça ~ %15 veya daha fazla serbest Si miktarı reaksiyona girmeden kalabilir ve mekanik özellikleri önemli ölçüde azaltır. Serbest Si bağlanabilmesi için tanecikler arası karbon (C) takviyesi gereklidir. Bu çalışma ile farklı endüstriyel kullanım alanına sahip iri taneli tabir edilen ve ekonomik olarak nispeten daha düşük maliyetli F320 (D50=24μm) bor karbür tozlarının silisyum sızdırma yöntemi ile sinterlenmesi 1550 °C sıcaklıkta başarı ile uygulanmıştır.

METOT

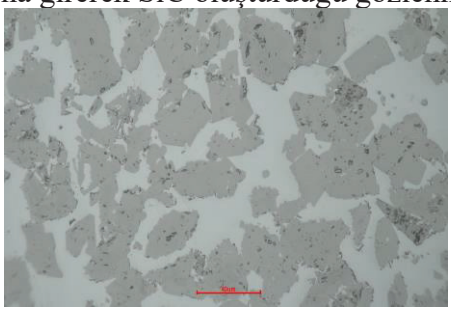
Bor karbür seramiklerin üretilmesi için kullanılan düşük sıcaklıkta basınçsız sinterleme yöntemlerinin başında gelen sızdırma tekniği genel olarak D_{50}=1 μm tanecik boyutu kullanılarak yapılır. Ekonomik olarak nispeten pahalı olan bu tozların yerine aşındırıcı kalitesinde olan ve F320 olarak tabir edilen (D_{50}= 24 μm) tanecik boyutuna sahip B_4C tozu ile çalışmalar yapılmıştır. Ağırlıkça %3 PVA ve %1 gliserin içeren çözelti 110°C'de 600 rpm hızında 15 dakika boyunca damıtılmış su içinde karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmesi sağlanmıştır. Ardından 250 gr bor karbür tozu 250 ml çözelti ve D_{50}=50 nm tanecik boyutuna sahip karbon karası ile bilyalı değirmende ağırlıkça %50 olacak şekilde Zirkonya bilyalar ile öğütülmüştür. Ardından etüvde 60°C de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Ardından 100 MPa basınç altında 30 sn boyunca preslenerek ham kompakt plakalar oluşturulmuştur. Bir diğer denemede ise karbon kaynağı olarak mono sakkaroz kullanılmış olup, karbon karası kullanılmamıştır. Bu çalışmada ise 100 MPa basınç altında preslenen tozlar sonrasında elde edilen plakalara %50'lik sakaroz çözeltisi emdirilerek kullanılmıştır. Silisyum infiltrasyonu işlemi öncesi bor karbür tozlarının bağlayıcı madde ile çözelti hazırlanarak karıştırılması, kurutulması ve sonrasında 100X100X10 mm ebatlarında preslenerek ön şekillendirilmesi süreci tamamlanmıştır. Ardından elde edilen B_4C plakaların karakterizasyonu için yoğunluk, mikrosertlik tokluk ölçümleri, mikro yapı incelemesi ve XRD analizleri yapılmıştır.



Şekil 1: İnfiltrasyon fırını ısıtma rejimi grafiği

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma sonunda elde edilen bulgular neticesinde seramiklerin %90 ve üzeri yoğunluğa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 2'de gösterilen mikro yapı incelemeleri sinterlenmenin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. XRD sonuçlarına göre SiC pikler gözlemlenirken metalik silisyuma dair pikler oldukça düşük seviyededir. Reaktif sinterleme sonucunda silisyumun karbonla reaksiyona girerek SiC oluşturduğu gözlenmiştir.



Şekil 2: Sinterlenmiş seramik plakanın mikro yapı görüntüsü

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışma ile nispeten düşük maliyetli ve aşındırıcı olarak kullanılan F320 olarak anılan (D_{50}= 24 µm) B_4C tozlarının sızdırma (infiltrasyon) tekniği ile düşük sıcaklıkta (1550 °C) sinterlenmesi başarı ile gerçekleştirilmiş olup, nihai uygulama olarak vücut koruma kalkanı ve büyük ebatlı seramik zırh plakası parçaları olarak ticari ölçekte üretilebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında Prof. Dr. Recep ARTIR danışmanlığında 13/10/2020-13.09.2021 tarihleri arasında "Ön şekil verilmiş Bor Karbür zırh plakalarının metal katkılı Termal infiltrasyon yöntemi ile yoğunluk ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi" başlıklı proje kapsamında yapılmıştır.

REFERANSLAR

Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M., Boron carbide: structure, properties and stability under stress, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3605–3628

Suri A.K., Subramanian C., Sonber J.K., Murthy T.S.R., Synthesis and consolidation of boron carbide: a review, Int. Mater. Rev. 55 (2010) 4–40

Hayun S., Frage N., Dariel M.P., The morphology of ceramic phases in B_xC–SiC–Si infiltrated composites, J. Solid State Chem. 179 (2006) 2875–2879

Lüminesans Özellik Gösteren Hekzagonal Bor Nitrür Üretiminin Araştırılması

Janserin Özkurt[1], Nuran Ay[1]

[1]Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir (janserinozkurt@eskisehir.edu.tr; nay@eskisehir.edu.tr)

GİRİŞ

Yüksek enerji düzeyine aktive edilen elektron temel düzeyine geri dönerken yaydığı radyasyon görünür ışık bölgesinde olursa buna lüminesans denir. Lüminesans veren materyaller enerjiyi soğurabilir, bir kısmını depolayabilir ve onu ışığa dönüştürebilir [1]. Lüminesans olayının oluşma süresi 10^{-8}sn fazla ise fosforesans denir. Fosforesans özellik gösteren maddeler güvenlik için işaretleme levhalarında, ışık saçan diyotlarda (LED), ürün kodlamada, diş hekimliğinde, tekstilde vb. alanlarda kullanılmaktadırlar.

Hekzagonal bor nitrür (hBN), düşük yoğunluk, düşük dielektrik sabiti, yüksek ısıl iletkenlik, mükemmel kimyasal kararlılık ve ısıl dayanımı gibi kendine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir ve elektronik, optik, mekanik ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır [2]. hBN'nin sahip olduğu yüksek elektrik direnci ve bant aralığına (4.4-6 eV) sahip olması fosforesans malzemesi olarak kullanılmasına olanak sağlaması beklenilmektedir.

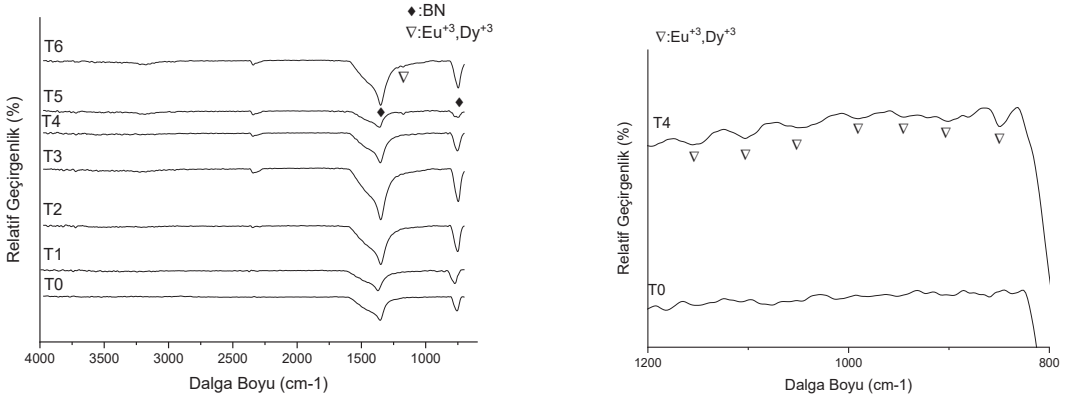
Bu çalışmada nadir toprak elementlerini Dy^{+3} ve Eu^{+3} kullanarak fosforesans özelliğe sahip hBN incelenmiştir. Numunelerin fosforesans özellikleri Dy^{+3} ve Eu^{+3} miktarlarına bağlı olarak ölçülmüştür.

METOTLAR

Deneysel çalışmalarda borik asit, melamin, disprosyum oksit ve evropiyum oksit kullanılmıştır. Disprosyum oksit nitrik asit ve amonyak kullanılarak ve evropiyum oksit mitrik asit ve saf su kullanılarak nitratlama işlemi yapılmıştır. Saf su içerisinde ayrı ayrı borik asit ve melamin çözündürülmüş ve sonra borik aside melamin eklenerek karıştırılmıştır. Çözeltilere sabit miktarlarda evropiyum nitrat ve farklı oranlarda disprosyum nitrat eklenerek karıştırma işlemi tamamlanmıştır. Çözeltiler 80°C'de etüvde kurutulup kuru numuneler 1200°C'de 1 saat boyunca azot atmosferinde pirolize edilmiştir. Isıl işlem sonrasında elde edilen numuneler FTIR, XRD, SEM ve floresan spektrometresi ile karakterizasyonları yapılmıştır.

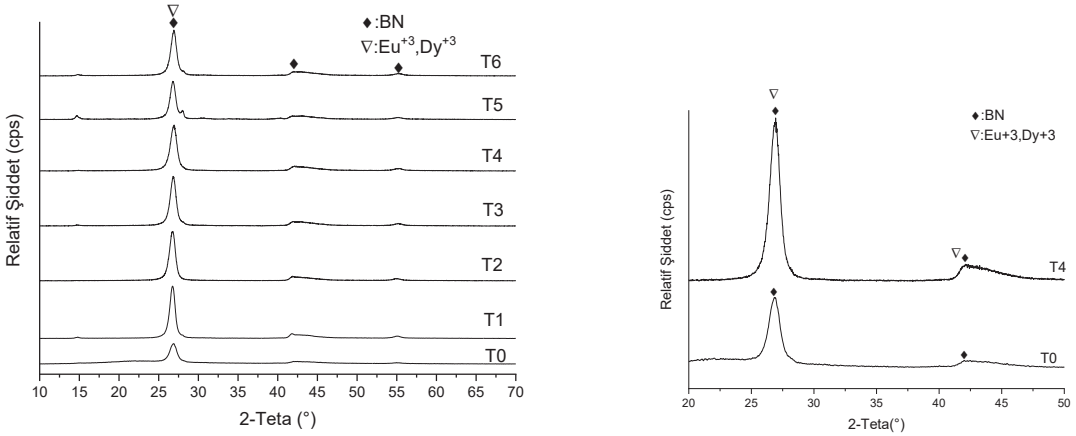
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada içerisinde sadece melamin ve borik asit olan numune T0 olarak kodlanmıştır. Bundan sonraki numunelere evropiyum sabit olarak eklenmiştir. Disprosyum evropiyum oranları 0;1; 0,2; 0,5; 1 ve 2 kodları sırasıyla T1,T2,T3,T4,T5,T6'dır. FTIR analizlerinde bor nitrür oluşumu ısıl işlem sonrası ait pikler net olarak görülmektedir ayrıca Dy-B ve Eu-B pikler mevcuttur (Şekil 1). Bor nitrür karakteristik FTIR pikleri 1400-1350 cm^{-1} ve 800-750 cm^{-1} aralığındadır. Disprosyum ve evropiyumun bor ile yaptığı bağlar 1200-800 cm^{-1} in arasında oluşmakta hBN piklerinin kuvvetli olması bu piklerin net görülmesini önlemektedir. Herbir numunenin fosfosresans davranışı ölçülmüş ve Dy ve Eu katkılarının fosforesans davranışı etkilediği belirlenmiştir.



Şekil 1. Numunelere ait FTIR Grafiği.

Üretilen tozların XRD analizleri Şekil 2'de verilmiştir. Karakteristik hBN (JCPDS PDF No: 034-421) pikleri (002), (100), (101), (102) ve (004) oluşumu görülmüştür. Katkı malzemeleri (002) pikinin kaymasına neden olmuştur.



Şekil 2. Numunelere ait XRD Grafiği.

VARILAN SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar sonucunda disprosyum ve evropiyum katkılı hBN elde edilmiştir. Disprosyum ve evropiyum hBN tabakaları arasına girmesiyle fosforesans özellik ortaya çıkmıştır. hBN disprosyum ve evropiyum kullanılmasıyla fosforesans özellikli farklı alanlarda kullanılabilecek bir malzemeye dönüşmüştür.

REFERANSLAR

[1] Franz, K.A., Kehr, W.G., Siggel, A., Wieczoreck, J. and Adam, W. (2000). Luminescent Materials. Wiley, (2000). https://doi.org/10.1002/14356007.a15_519.

[2] Ay N.,Göncü Y., Ay G.M., Bor Nitrür. Bor ve Malzeme Bilimi. Ed.Evis Z, BOREN Yayınları,1-90,2020.

Bor Karbür Seramiklerin Nümerik Terminal Balistik Modeli

Mert Can Şimşek[1]*, Mehmet Bartu Ünal[1], Koray Kaya[1]

[1] Nurol Teknoloji Sanayi ve Madencilik Ticaret A.Ş.
(mert.simsek@nurolteknoloji.com)

GİRİŞ

Bor karbür, kurşun geçirmez yeleklerde, çeşitli zırhlarda ve çok sayıda endüstriyel uygulamada kullanılan son derece sert ve aynı zamanda aynı sertlikteki malzemelere kıyasla hafif bir seramik malzemedir. Johnson & Holmquist [4]'de yüksek gerinim hızlarındaki büyük deformasyonlarda bor karbürün malzeme davranışlarını gözlemleyebilmek için seramiklere özgü bir malzeme modeli geliştirmişlerdir. Chen ve ekibi [1] ise bu malzeme modelini kullanarak dinamik çatlakların başlama ve ilerleme proseslerini gerçekleştirdikleri analizler ile irdelemişlerdir. Öte taraftan Zhang ve araştırma grubu [5] yine Johnson & Holmquist [3] tarafından geliştirilen bu malzeme modelinin çıktılarını yaptıkları deney sonuçları ile karşılaştırmışlardır. Görüldüğü üzere bor karbür malzemesinin mekanik davranışlarını inceleyen hesaplamalı modellere olan ilgili günümüze kadar artarak gelmiştir. Bu çalışmaların sonuçlarını irdeleyebilmek ve Nurol Teknoloji bünyesinde üretilen, sıcak baskı prosesinden farklılaşan Reaction-Bonded (RB) B_4C seramiklerin çarpışma dayanımlarını hesaplayabilmek için hesaplamalı mekanik modellere gereksinim ortaya çıkmıştır. Bu nedenle RB bor karbürün mekanik özelliklerini açıklayan ve hasar mekanizmalarını inceleyen nümerik model oluşturmak bu çalışmanın ana amacıdır.

METOTLAR

Bor karbür seramiğinin çarpışma dayanımını incelemek için LS- DYNA yazılımı ile 7.62 x 63 mm AP M2 mühimmatının terminal balistik modeli oluşturulmuştur. Simülasyonlar için 100x100 mm ölçülerinden oluşan dikdörtgen seramik kullanılmıştır. Örgü yapısı nümerik sonuçların doğruluğunu ve verimliliğini sağlamak için 0.5 mm 8 düğümlü hexahedral elemanlardan oluşturulmuştur. Modelde aşırı tahrif olan örgü yapısındaki elemanlar numerik modelden çıkarılarak örgü yapısının ters yüz olması engellenmiştir ve zaman adımı ile nümerik analizin stabilizesi sağlanmıştır.

MALZEME MODELİ:

Johnson-Holmquist [3]'de seramik malzeme modelinde, malzeme üzerindeki kırılma stresi Denklem 1'deki gibi hesaplanır;

$$\sigma_f^* = b(p^*)^m(1 + c\ln\ \dot{\varepsilon}^*) \qquad \text{(Denklem 1)}$$

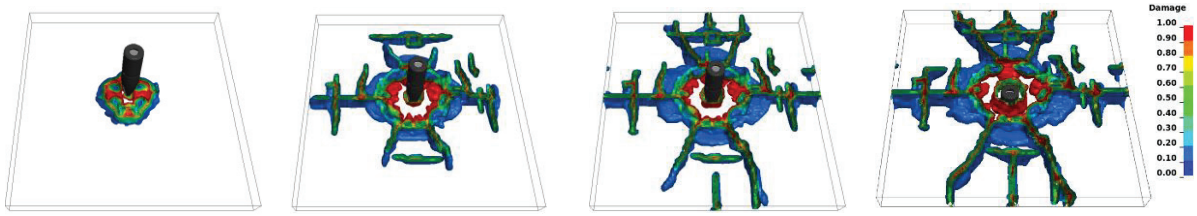
Burada σ_f^* hasar davranışını temsil eder, b ve m normalize edilmiş kırılan seramik mukavemet parametresi ve eksponenti olup, c ise gerilme hızı bağımlılığı mukavemet parametresidir. Kırılma gerinimi ve hasar arasındaki ilişki ise Denklem 2'deki gibidir;

$$\varepsilon_f^p = d_1(p^* + t^*)^{d_2} \qquad \text{(Denklem 2)}$$

d_1 parametresi, hasarın birikme hızını kontrol ederken d_2 parametresi malzeme üzerindeki basınç ve gerilimin hasara etkisini oranlar.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 1'de görüldüğü üzere 890 m/s hızla ilerleyen mühimmat bor karbür seramik hedefe çarpmaktadır. LS-DYNA programı kullanılarak elde edilen şekil 1'deki sonuçlar ile balistik deney sonuçları karşılaştırılıp yorumlanarak malzeme modeli karakterizasyonu tamamlanmıştır.



(a) (b) (c) (d)

Şekil 1: Çarpışma anında B4C seramiğin üzerindeki hasar **(a)**: 2.5 µs, **(b)**: 10 µs, **(c)**: 15 µs, **(d)**: 25 µs

Bu sonuçlar ile malzemenin yüksek gerinim hızlarındaki yükleme koşullarında kırılma şekilleri ile kırık ilerleme davranışı görselleştirilmiştir.

SONUÇLAR

Şekil 1'deki kırılma şekilleri incelendiğinde Zhang ve ekibinin [5] çalışmaları ile tutarlı olarak plastik deformasyon lokalizasyonları ile radyal ve eksenel çatlaklar gözlemlendi. Mühimmatın etki ettiği alandaki Hertzian koni tipi kırılma tespit edildi. Son derece sert bir malzeme olan bor karbür seramiklerin esas amaçları mühimmatın kinetik enerjisini azaltma ve mühimmatın erozyonunun yanı sıra bor karbür malzemesinin mekanik özellikleri sayesinde yükün etki ettiği yüzey alanını arttırmaktır. Mühimmatın giriş-çıkış hızları ve kinetik enerjileri incelendiğinde ise diğer balistik seramiklere göre RB B_4C, birim ağırlıkta daha avantajlıdır.

REFERANSLAR

[1] Chen, W. W., Rajendran, A. M., Song, B., & Nie, X. (2007). Dynamic fracture of ceramics in armor applications. *Journal of the American Ceramic Society*, *90*(4), 1005–1018. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01515.x

[2] LSTC. LS-DYNA Theory Manual; (2019). https://www.lstc.com/pdf/ls-dyna_theory_manual_20019.pdf

[3] Johnson, G. R., & Holmquist, T. J. (1994). An improved computational constitutive model for Brittle Materials. *AIP Conference Proceedings*. https://doi.org/10.1063/1.46199

[4] Johnson, G. R., & Holmquist, T. J. (1999). Response of boron carbide subjected to large strains, high strain rates, and high pressures. *Journal of Applied Physics*, *85*(12), 8060–8073. https://doi.org/10.1063/1.370643

[5] Zhang, Y., Dong, H., Liang, K., & Huang, Y. (2021). Impact simulation and ballistic analysis of B4C composite armour based on target plate tests. *Ceramics International*, *47*(7), 10035–10049. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.150

High Temperature Tribological Behavior of NiFeCoCrAlTiB-(Nb,W) High Entropy Superalloys: A Direct Comparison with Inconel 713C

Özden Kısacık[1,2], M. Nasuh Arık[1], Şükrü Talaş[3]

[1]TENMAK Boron Research Institute, Ankara, Turkey (ozden.kisacik@tenmak.gov.tr)
[2]Eskisehir Technical University, Eskisehir, Turkey
[3]Afyon Kocatepe University, Afyon, Turkey

INTRODUCTION

Ni-based superalloys have been widely used in aerospace, energy, oil & gas industries due to their unmatched performances namely high strength at elevated temperatures and superior oxidation resistance (Reed et al. 2008). High-temperature mechanical and thermal properties are results of their unique composition and microstructure consisting of gamma (γ) and gamma prime (γ') as matrix and secondary phases, respectively. Particular precipitates such as carbides and borides further increase their mechanical properties. A new trending high entropy alloys, consisting of at least five principle elements, also promises excellent room and high temperature mechanical properties, oxidation and corrosion resistances. New generation of high-entropy superalloys (HESAs), microstructurally similar to nickel-based superalloys, but with higher mixing entropy, have recently become an intriguing subject to better address the ever-increasing performance criteria (Tsao et al. 2016 – Chen et al. 2020). These superalloys are characterized by their high elongation at room temperature, high compressive and tensile strength, low density, high creep resistance, high thermal and chemical stability, highly resistant to oxidation/corrosion. Due to all these properties, they constitute a group of alternative materials with high potential to be used instead of nickel-based superalloys, especially for high temperature applications (Yeh et al. 2015). The present work investigates the high-temperature tribological behavior of NiFeCoCrAlTiB high entropy super alloy, with and without the addition of refractory elements namely Nb and W, fabricated by vacuum arc melting. The boron amount was kept approximately three times higher in % at., for all the HESAs with respect to the nominal boron content of Inconel 713C. The primary purpose of increasing the amount of boron in the selected alloy compositions was to improve the mechanical properties by supporting the formation of borides in the microstructure and to reduce the friction coefficient of the oxide layer formed on the surface by favoring the superficial borate formation. Structural, chemical, mechanical, thermal, and tribological properties were compared with the conventional Inconel 713C which is a precipitation hardening Ni base cast alloy widely used in first stage blade for jet engines.

METHOD

Elemental Ni, Fe, Co, Cr, Al, Ti, B, Nb, and W pieces with the purities higher than 99.9% were used as raw materials. The compositions and the mixing entropy values of the considered alloys were listed in table 1. Mixing entropy is calculated by the following equation 1;

$$\Delta Smix = -R \sum_{i=1}^{n} X_i ln x_i$$

Table 1. The nominal compositions and, mixing entropy (at%)

Alloy	Ni	Fe	Co	Cr	Al	Ti	B	C	Nb	W	Mo	ΔSmix
D-2	Balance	24	14	12	12	4	0.2	-	1.1	-	-	1.69R
D-5	Balance	24	14	12	12	4	0.2	-	-	0.6	-	1.56R
D-6	Balance	24	14	12	12	4	0.2	-	-	-	-	1.54R
D-7	Balance	24	14	12	12	6.5	0.2	-	-	-	-	1.69R
Inconel 713C	Balance	0.04	-	13.2	12.4	0.91	0.06	0.6	1.3	-	2.4	1R

High entropy superalloys were prepared by vacuum arc melting. Mechanical and tribological properties of the samples were compared to conventional Inconel 713C alloy. The crystal structure of the samples were identified by XRD. Microstructural analysis were performed using FE-SEM analysis. The hardness of the samples were determined using micro-hardness test equipped with Berkovich type indent under 0.05N load. Tribological behaviors of the samples were examined by dry sliding tests using ball-on disc tribometer at room temperature and 800°C against Al_2O_3 ball with a diameter of 6mm. The tests were carried out under a 3N load for 5000 cycle with 3mm track radius. The wear tracks and surface of the samples after high temperature tribological tests were investigated by using scanning electron microscopy, optical microscope, and optic profilometer.

RESULTS AND DISCUSSIONS

XRD diffraction results showed that all samples have FCC-structured (γ) matrix and coherent γ' precipitates. The HESAs exhibit a dendritic microstructure with gamma and gamma prime phases. Precipitates from the sample containing 1.1 at% Nb were also observed.

In the tribological analysis, it was found that alloys produced without the use of refractory elements have a lower coefficient of friction at room temperature than Inconel 713C. It was, however, revealed that the sample containing 1.1 at% Nb, resulted in lower friction coefficient value (0.347) at 800°C than Inconel 713C. The detailed characterization of the wear track reveals that the wear mechanism is in mixed nature i.e., mechanical (fretting), oxidative and abrasive. With the increase of temperature tribo-oxidation takes place and samples form excellent oxide layer during the friction process reducing the friction coefficient.

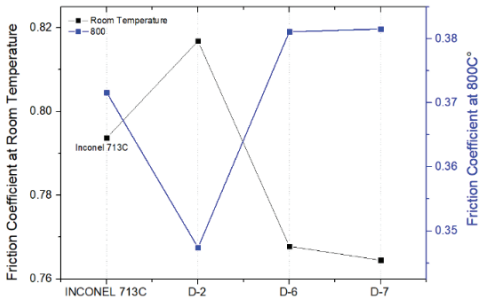


Figure 1. Friction coefficient of samples at RT and 800°C

CONCLUSIONS

In this work, the microstructure, mechanical, thermal and tribological properties of a high entropy superalloys were examined and compared to commercial Inconel 713C. It was revealed that the alloy D2 showed better tribological behaviour at 800°C while D6 and D7 showed superior performance at room temperature with respect to Inconel 713C.

REFERENCES

Reed, R. C. (2008). The superalloys: fundamentals and applications. Cambridge university press.

Tsao, T. K., Yeh, A. C., Kuo, C. M., Kakehi, K., Murakami, H., Yeh, J. W., & Jian, S. R. (2017). The high temperature tensile and creep behaviors of high entropy superalloy. Scientific reports, 7(1), 1-9.

Chen, Y. T., Chang, Y. J., Murakami, H., Gorsse, S., & Yeh, A. C. (2020). Designing high entropy superalloys for elevated temperature application. Scripta Materialia, 187, 177-182.

Yeh, A. C., Tsao, T. K., Chang, Y. J., Chang, K. C., Yeh, J. W., Chiou, M. S., ... & Murakami, H. (2015). Developing new type of high temperature alloys–high entropy superalloys. Int. J. Metall. Mater. Eng, 1(107), 1-4.

Bor Esaslı Zırh Malzemelerinin Karşılaştırılması

İsmail İlke Köse[1], Adnan Çalık[2]

[1]Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Teknolji Fakültesi ilkekose35@gmail.com;
adnancalik@ispart.edu.tr)

GİRİŞ

Günümüz dünyasında her türlü iç ve dış saldırılırlara karşı güvenlik ve koruma amaçlı malzeme ekipman ve cihazlara ihtiyaç her geçen gün artmaktadır.Askeri ve sivil platformlarda modern silahların oluşturduğu tehditlere karşı kullanılabilen çeşitli balistik koruma amaçlı malzemeler kulanılmaktadır.

Mermilere karşı zırh malzemesi olarak çelik ve aluminyum alaşımları, seramikler, cam ve elyaf takviyeli çeşitli kompozit malzemeler kullanılır (Gillespie, 2011).

Zırhlı araç yapımında kullanılan zırh çeliklerinin aşağıda anılan özelliklere sahip olması istenir :

- Balistik darbelere ve perforasyona (delinme) karşı yüksek direnç
- İmalat (kesme, kaynak yapma, şekillendirme vb.) işlemlerinde kolaylık
- İyi bir bakım, onarım, davranışı, yani uzun kullanım ömrü (örn. yüksek yorulma direnci) Genel kural olarak zırh çeliğinin delinmeye veya merminin içeri doğru girişine dirençli olması için yüksek mukavemete ve sertliğe sahip olması istenir. Ancak 600 HV üzeri yüksek sertlikler çeliği kırılgan yapacağından sac malzeme alacağı darbe karşısında gevrek kırılacaktır. Dolayısı ile zırh çeliklerinin kimyasal kompozisyonu ve östenitleştirme, su verme ve temperleme gibi ısıl işlemleri çok önemlidir. Balistik darbelere karşı direnç yüksek toklukla sağlanabilmektedir. Dolayısıyla zırh çelikleri yüksek darbe tokluğuna sahip olmalıdır (Atapek,2011).

METOTLAR

Çalışma içerisinde kompozit tabakayı oluşturacak her bir tabakaya farklı işlemler uygulanacak tek bir parça haline getirilen kompozit plakalar malzeme ve mekanik laboratuarında üretilen malzemeler incelenmiştir. Üretilen malzemenin önyüzeyde çelik plakalara (saclara) katı ortamda borlama işlemi uygulanacaktır. İkinci tabakada epoksi reçinenin içerisine ticari öneme sahip bor bileşikleri ile karıştırılıp birinci tabakanın üzerine kaplanacak (sürülecek, yapıştırılacak) ya da presle tutturulacak malzemeler incelenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmaların küçük bir kısmı verilmiştir. Posterli sunuda daha geniş bir şekilde yerilecektir. Yapılan deneysel çaılşamalrın karlılaştırılma yapılarak en iyi kompozit malzeme ortaya çıkarılacaktır.

Tablo 1. Yapılan deneysel çalışmalar

Yapılan Çalışma	Çalışmada kullanılan malzeme	Yapılan Deneysel Çalışma
(Çalık vd., 2004)	Ticari H320LA çelik	Mekanik özellikler ve deformasyon davranışı eğilme, çekme, derin çekme ve balistik testler yönünden karşılaşılmıştır.
(Clavin vd., 2021)	TiB_2 (Titanyum diborür) kompozitinin , B_4C (bor karbür)	Hıza bağlı basınç davranışını ve balistik performansını karşılaştırmıştır
(Mehelli vd., 2021)	Epoksi ve Bor karbürden B_4C	Mekanik yükler karşılaşılmıştır.
(Zhang vd., 2021).	B4C (Karbür)	Kurşun geçirmez performans karşılaşılmıştır.
(Bitlisli, 2019)	Aramid, Karbon, Karbomid ve Cam elyafı türleri	Proses farklılıkları, plakaların ağırlığı, oluşan deformasyonlar, plakaların kalınlıkları, elyafların alansal yoğunlukları, elyafların dokuma tipleri, kat sayıları, mermi giriş delikleri ve varsa çıkış delikleri karşılaştırılmıştır.

VARILAN SONUÇLAR

Genel olarak balistik başarıyı etkileyen temel etmenler süneklik/tokluk, akma dayanımı, iç yapı, Alan yoğunluğu ve özellikle sertlik olarak sıralanabilir. Sertliği yüksek olan deney numuneleri genel olarak çok iyi başarım sergilemesine rağmen sertlik değeri arttıkça artan gevreklik nedeniyle numuneler delinmese de gevrek kırılmaya uğramaktadır.

REFERANSLAR

Calvin, Lo *. , Haoyang,Li., Genevi`eve, Toussaint ., James , Hogan., (2021). On the evaluation of mechanical properties and ballistic performance of two variants of boron carbide", International Journal of Impact Engineering, 152. https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2021.103846

ÇALIK A., YAKUT A.K., KARAKAŞ M., UÇAR N., (2014). Aluminum Foam Integral Armor: A New Dimension in Armor Design", Composite Structures. 56(3).218-223. DOI:10.3139/120.110546

Mehelli, O., Derradji,M., Belgacemi, N., Abdous, S.,(2021) Development of lightweight and highly efficient fast neutrons composites shields based on epoxy, UHMWPE fibres and boron carbide particles. Radiation Physics and Chemistry.(ShortCommunication) https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109510

Zhang, Y., Dong , H., Liang, K. (2021). Yingjie Huang Impact simulation and ballistic analysis of B4C composite armour based on target plate tests. Ceramics International, 47, 10035–10049. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.150

Bitlisli, B., (2019) Zırhlı Araçlarda Kullanılan Kompozit Zırh Malzemelerinin Balistik Performanslarının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)

Gillespie, J. W., (2011) "Aluminum Foam Integral Armor: A New Dimension in Armor Design", Composite Structures, 52 (3-4), 381-395.

Atapek, Ş. H., (2011). Bor katkılı bir zırh çeliğinin fiziksel metalurjik esaslar doğrultusunda geliştirilmesi ve balistik performansının değerlendirilmesi. (Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)

Bor Katkılı ve Alg Biyokütlesinden Elde Edilen Biyoplastiğin Nükleer Zırh Performansı

Ece Polat[1], Erdeniz Ertural[2], Pervin Polat[3], Bahar Yavuztürk-Gül[4], Sevde Korkut[4], Mehmet Emin Paşaoğlu[4], Mustafa Can Canoğlu[1], Hasan Oğul[5], Mahmut Altınbaş[2]

[1]Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Sinop Üniversitesi, Sinop, Türkiye (epolat@sinop.edu.tr; mccanoglu@sinop.edu.tr)
[2]Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye (e-posta adresi ertural19@itu.edu.tr; altinbasm1@itu.edu.tr)
[3]Seramik ve Cam Tasarımı Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye (e-posta adresi 204609026@kocaeli.edu.tr)
[4]Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye (bygul@itu.edu.tr; korkuts@itu.edu.tr; mpasaoglu@itu.edu.tr)
[5]Nükleer Enerji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Sinop Üniversitesi, Sinop, Türkiye (hogul@sinop.edu.tr)

GİRİŞ

Gama ışınları (γ-ışını); kütlesi ve yükü olmadığı için manyetik alandan etkilenmezler. Bunlar, yavaşlarken canlı hücrelere zarar verebilen ve enerjisini de kendisini çevreleyen hücrelere aktaran iyonlaştırıcı radyasyonlardır (AbuAlRoos vd., 2019). Gama ışınlarından korunmak için radyasyondan koruyucu malzeme olarak çoğunlukla kurşun kullanılmaktadır; fakat kurşun toksisitesinin insan vücudu üzerinde olumsuz etkileri mevcuttur (AbuAlRoos vd., 2019). Bu nedenle, insanı ve çevreyi radyasyonun yıkıcı etkisinden korumak için kurşunsuz sürdürülebilir bir radyasyon koruyucu malzeme bulmaya acil bir ihtiyaç vardır. Bu bağlamda petrol kökenli PVC gibi plastikler araştırılmaktadır (Mann vd., 2015). Fakat, plastikler ve yan ürünleri uzun zamandır dünyamızı kirletmekte ve başta insanlar olmak üzere canlılarda sağlık sorunlarına yol açmaktadır, hidrofobik olmaları ve mikroorganizmaların etkisine girmediklerinden ayrışmaları uzun seneler boyunca sürmektedir. Çevre-dostu olmayan bu plastikler yerine alternatif biyolojik olarak parçalanabilecek özellikte plastik kullanılması önemlidir. Nişasta ile gerçekleştirilen Pin vd. (2019) çalışmasında olduğu gibi γ-ışını etkisi altında koruyucu özellik gösteren biyoplastiklerin üretilmesi radyasyondan korunmak için yenilikçi yaklaşımlardandır.

METOTLAR

Bu çalışma biyoplastik üretimi ve nükleer zırh performansının değerlendirilmesi olarak iki ana başlıkta gerçekleştirilmiştir.

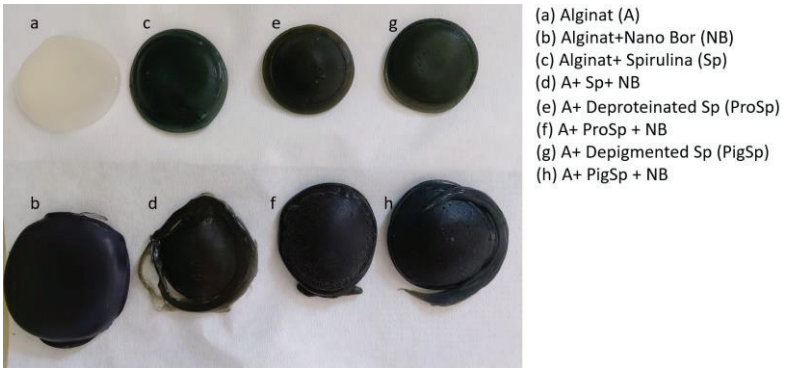
1. Biyokütleden Biyoplastik Oluşturulması

Liyofilize edilmiş alg biyokütlesi (alg tozu) bu çalışma kapsamında, ham olarak (Sp), proteinleri ekstrakte edilmiş olarak (deProSp) ve pigmentleri ekstrakte edilmiş (dePigSp) olarak olmak üzere üç farklı özellikte olacak şekilde biyoplastik üretiminde kullanılmıştır. Ayrıca, bor katkılı üretilen biyoplastik malzeme için ise hazırlanan polimer çözeltisine, 1/1 (w/w) oranında 80 nm %99,50 saflık ve 2.46 g/cm³ yoğunluk özelliğine sahip Nano Bor Tozu (Molchem) ilave edilerek homojen karışımı sağlanmıştır. Marangoni vd. (2021) çalışmasındaki yönteme benzer bir yöntem kullanılarak ve sonrasında kalsiyum klorür içeren su banyosunda inkübe edilerek biyoplastik üretimi gerçekleştirilmiştir.

2. Üretilen Biyoplastik Malzemenin Nükleer Zırhlamada Kullanılabilirliğinin Araştırılması
Üretilen biyoplastik malzeme farklı yöntemlerle karakterize edilmiştir (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX), FTIR Spektrometresinde (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi). Elementel kompozisyon verileri kullanılarak nükleer zırhlamada kullanılabilirlik hem gama hem de nötron zırhlama için Monte Carlo simülasyonları (Fluka ve Genta4 programları) kullanılarak, kütle zayıflatma katsayısı (μ/ρ) ve yarı değer kalınlığı (YDK) ile nötron sökme tesir kesiti hesaplanarak değerlendirilmiştir. Co60 ve Cs137 kaynakları ile ilgili değerlendirmelerde bulunulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Elde edilen nanobor ve alg tozu katkılı biyoplastik malzemeler Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1: Radyasyon zırhlama amacı ile üretilen biyoplastik malzemeler.

Elde edilen Kütle Soğurum Katsayıları mu/rho [cm^2/g] incelendiğinde, bor katkılı biyoplasitk malzemenin 661.5 keV de üretilen numune kursun gibi ağır bir metal ile kıyaslandığında %26 daha kotu zırhlama kabiliyeti göstermektedir. Diğer enerjilere bakıldığında nerdeyse ayni seviyede zırhlama kabiliyeti bulunmaktadır

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında petrol bazlı hammaddeler kullanılarak üretilen plastiklere alternatif, alg biyokütlesi ve nanobor minerali kullanılarak çevre dostu biyobozunur biyoplastik üretimi ve üretilen biyoplastiğin, gama ve nötron radyasyonu için zırhlama uygulamalarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Biyoplastik nihai ürün, geliştirilerek kurşun gibi toksik olan geleneksel zırhlama malzemesine alternatif olabilirler. Böylece, radyasyon koruyucu malzemeye ihtiyaç duyan nükleer tıp gibi alanlarda kullanılabilecektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Sinop Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü MMF-1901-22-002 numaralı proje ile desteklenmektedir.

REFERANSLAR

AbuAlRoos N.J., Baharul Amin N.A., Zainon R., Conventional and new lead-free radiation shielding materials for radiation protection in nuclear medicine: A review. Radiat. Phys . Chem. 165 108439, 2019.

Mann K.S., Rani A., Heer M.S., Shielding behaviors of some polymer and plastic materials for gamma-rays. Radiat. Phys. Chem. 106 247–254, 2015.

Marangoni Júnior .L, Rodrigues P.R., da Silva R.G., Vieira R.P., Alves R.M.V., Sustainable Packaging Films Composed of Sodium Alginate and Hydrolyzed Collagen: Preparation and Characterization. Food Bioprocess. Technol. 14 2336–2346. 20221

Pin Y.S., Othman S.A., Nasir N.N., The effects of gamma radiation on bioplastics. Food. Sci. Technol. (United States) 7 53–56, 2019.

Nano-Sized Metal Boride and Elemental Boron in Different Applications

Özlem Evren[1], Aybike Paksoy[1], Seyedehnegar Arabi[1], Dilara Arıbuğa[1], Özge Balcı-Çağıran[2]

[1] Koç University Boron and Advanced Materials Application and Research Center, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer 34450, İstanbul, Turkey (oevren21@ku.edu.tr; apaksoy19@ku.edu.tr; sarabi22@ku.edu.tr; daribuga15@ku.edu.tr)
[2] Department of Chemistry, Koç University, Sarıyer 34450, İstanbul, Turkey; Koç University Boron and Advanced Materials Application and Research Center, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer 34450, İstanbul, Turkey (obalci@ku.edu.tr)

INTRODUCTION

Due to the properties of high chemical stability, wear resistance and magnetic behavior, synthesis and characterization of binary/ternary metal boride and elemental boron nanoparticle powders have been of dire importance in recent years. These properties make various transition metal borides and elemental boron desirable for many applications like catalysis reactions, magnetic materials and doping agents. In this study, new routes for obtaining crystalline boride nanoparticles was proposed at low or room temperature routes. Domestic nano-sized elemental boron, on the other hand, has been used as doping materials in nitrides. The purpose of this poster is to introduce on-going research projects on the nano-sized boron-based materials and present their main findings.

First project aims to synthesize new composite nanocatalysts for the efficient and rapid hydrolysis reaction of NaBH4.[1]. Iron, cobalt and nickel boride nanoparticles have been synthesized by inorganic molten salt and mechanochemical synthesis techniques. In second project, zirconium and hafnium boride-based micro/nanoparticles are synthesized by various methods including solid state and hydrothermal routes. In the third project, the synthesis and oleic acid (OA) coating of FeSiB nanoparticles for possible biomedical applications are investigated. In the fourth project, the aim is to develop efficient methods/technologies for the production of boron-doped advanced AlN powder materials to be used in thermally conductive polymer adhesives.

METHODS

Various methods have been used for the synthesis and analysis of boron-based nanoparticles. Synthesis methods of different metal borides and boron-doped nitrides are gas pyrolysis, inorganic molten salt and solid state synthesis techniques. Preparation of samples in a glovebox made sure oxygen sensitive chemicals do not get oxidized and lose their properties. High energy ball milling is used for homogeneous mixing and mechanical activation of initial chemicals in powder form. Heat treatment in a furnace under gas to cut contact with Oxygen and/or attach groups to initial chemical. Possible impurities and by-products are removed by hot water and/or acid leaching. Detailed analysis of the products are carried out by different methods such as: XRD, SEM/EDX, RAMAN, DLS, DTA/TG, and XPS techniques.

RESULTS AND DISCUSSION

Iron and nickel based borides have proven to reduce activation energy of NaBH4 hydrolysis reaction and possess properties such as high surface area, good durability, which makes them promising nanocatalysts. Synthesis at as low as room temperature assisted attaining uniform morphology and nano-size. Other than catalytic purposes, iron borides can also be used for

biomedical applications. They show ferromagnetic property and exhibit appreciable saturation magnetization values with small coercivity. Upon coating them with a biocompatible coating, their size is below 30nm. This property can be further utilized by using boron nitrides as dopants. BN has lower density and higher thermal conductivity compared to Aluminum nitride, which means more conductive molecule per volume can be present with this addition. Boron can expected to improve surface compatibility properties with the polymer matrix and to increase the thermal/chemical stability. Due to this property, it can be used as dopant in AlN based polymer adhesives or be directly present in molecular formula such as in the case of FeB/FeSiB and improve the compatibility with coatings compared to using Fe alone.

CONCLUSIONS

With its high chemical/thermal stability, wear resistance and magnetic behavior; metal boride and elemental boron nanoparticles can provide a wide range of benefits from being efficient nanocatalysts, drug carriers to thermal stabilizers. In this report, we summarized different synthesis routes of various boron-based materials to be used in different applications.

REFERENCES

Paksoy, A., Kurtoğlu, S. F., Dizaji, A. K., Altıntaş, Z., Khoshsima, S., Uzun, A., & Balcı, Z. (2021). Nanocrystalline cobalt–nickel–boron (metal boride) catalysts for efficient hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride. International Journal of Hydrogen Energy, 46(11), 7974–7988. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.017

Single Crystal Boron Nitride Growth on Fe-Cr Flux

Kubilay İnce[1], Cennet Yıldırım[2,3], Muhammet Nasuh Arık[2]

[1]Ankara University, Türkiye
[2]TENMAK - Boron Research Institute, Türkiye (cennet.yildirim@tenmak.gov.tr)
[3]Istanbul Technical University, Türkiye

INTRODUCTION

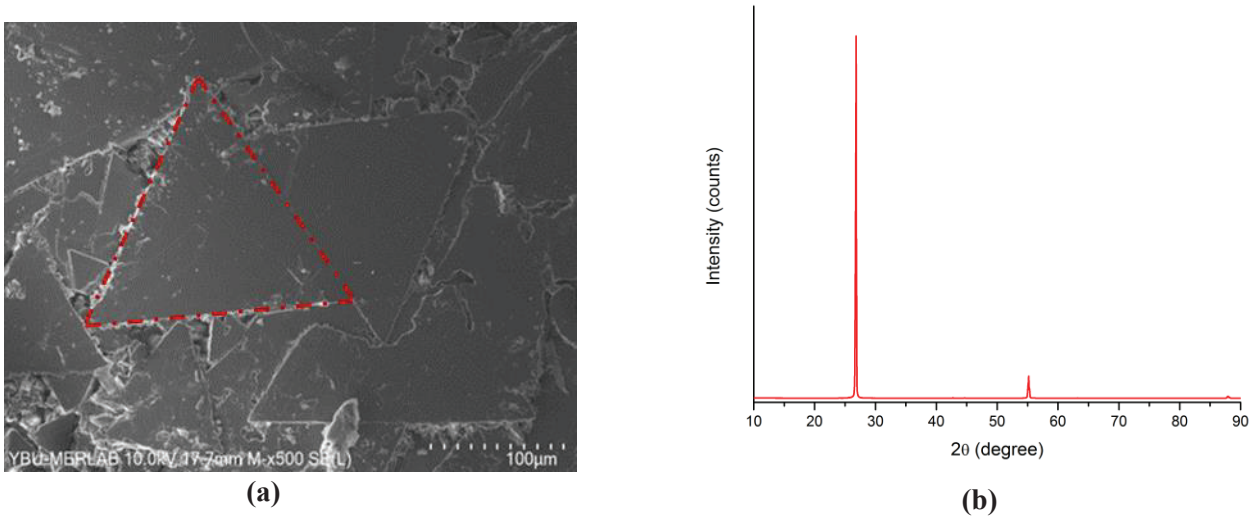
Hexagonal boron nitride has thermal and mechanical stability, low electrical conductivity, and high thermal shock resistance. Through these features, it has wide application areas in science and industry. In addition, its non-toxicity and chemical inertness make hexagonal boron nitride relevant for electronic devices [1]. h-BN has wide applications for optoelectronic devices due to its UV photo luminance emission properties [2]. h-BN is also used as heat management material for flexible nanoelectronics, as a substrate for 2D materials, nanophotonics, flexible neutron detectors, and in membranes for hydrogen isotope separation. For the high performance of all these devices, high quality and wide area hexagonal boron nitride single crystals are required [3].

METHODS

In this study, boron nitride single crystals were grown by using the metal flux (Fe-Cr) method. High purity Fe (wt %77.27), Cr (wt %13.63), and h-BN (wt %9.09) powders were well mixed and placed in an alumina crucible. The sample was heated to 1550 ℃ with a heating rate of 5 ℃/h. The temperature was kept constant at 1550 °C for 12 hours, then controlled cooling was carried out down to 1260 °C with a cooling rate of 4 °C/h. The crystal structure was determined by X-ray diffraction (XRD). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), FTIR and Raman spectra was used to evaluate the chemical properties and structures of h-BN crystals. Optical and SEM imaging used to reveal the perfect triangular natures of the crystals.

RESULTS AND DISCUSSION

According to SEM (Figure 1-a) and optical imaging observations, perfect triangle shaped structures were observed. It has been observed that the dimensions of crystal range from 250-550 µm. XRD results indicated that structure is highly crystalline with very high graphitization index (Figure 1-b).



(a) **(b)**

Figure 1 SEM image of the BN single crystals (a), XRD results of the BN single crystal (b)

CONCLUSIONS

As a result, the growth of boron nitride single crystals using the metal flux method was successfully carried out. It is concluded that the excess amount of h-BN usage hinders the possible best outcome. Yet, it has been shown that this method of growing single h-BN crystals on metal flux is promising.

REFERENCES

[1] Arenal, R., & Lopez-Bezanilla, A. (2015). Boron nitride materials: an overview from 0D to 3D (nano) structures. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, *5*(4), 299-309.

[2] Li, Y., Garnier, V., Steyer, P., Journet, C., & Toury, B. (2020). Millimeter-scale hexagonal boron nitride single crystals for nanosheet generation. *ACS Applied Nano Materials*, *3*(2), 1508-1515.

[3] Li, J., Yuan, C., Elias, C., Wang, J., Zhang, X., Ye, G., ... & Edgar, J. H. (2020). Hexagonal boron nitride single crystal growth from solution with a temperature gradient. *Chemistry of Materials*, *32*(12), 5066-5072.

ORGANABOR ve BORLU POLİMERLER

ORGANABORON and BORON POLYMERS

Electron-Withdrawing Effect of Carborane in Design of New Materials and Methods of Its Regulation

Igor B. Sivaev

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28 Vavilov Str., 119991, Moscow, Russia (sivaev@ineos.ac.ru)

INTRODUCTION

The high chemical stability of icosahedral carboranes $C_2B_{10}H_{12}$, due to the effective delocalization of the skeletal electrons through multi-center two-electron bonds, stimulated increasing interest in the use of carboranes and their derivatives in a variety of fields, from medicine to the design of new materials [1]. Many of these applications, including the design of carboranyl-mercury anti-crowns [2], carborane-containing luminescent materials [3,4], and metallacarborane based molecular switches [5-7], are associated with the powerful electron-withdrawing effect of the carborane cage (when substituted at the carbon atom). The electron-withdrawing effect can be regulated to some extent by introducing various substituents at the boron atoms in different positions of the cage.

METHODS

Traditionally, ^{11}B NMR spectroscopy have the greatest importance in the chemistry of polyhedral boranes, while ^{1}H NMR spectra are usually only of reference value [8]. Nevertheless, the ^{1}H NMR spectra of substituted borane derivatives can be successfully used to assess the electronic effect of the boron cage [9]. Here we describe the use of ^{1}H NMR spectroscopy to evaluate of the effect of various substituents on the electron-withdrawing properties of the *ortho*-carborane cage (Figure 1).

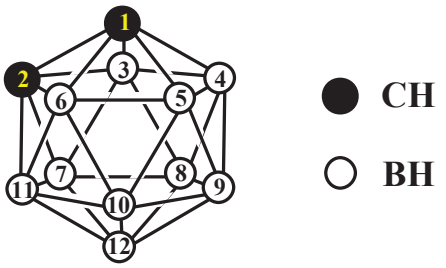


Figure 1: Structure and atom numbering in *ortho*-carborane 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$

RESULTS AND DISCUSSION

The carborane cage has a strong electron-withdrawing effect on substituents attached to carbon atoms. However, the replacement of hydrogens at boron atoms with electron-donating and electron-withdrawing groups can significantly affect the electronic effect of the carborane cage. It was previously demonstrated that the position of chemical shift of the *CH* hydrogens in the ^{1}H NMR spectra of carboranes can be successfully used as an indicator of the electron-donating/electron-withdrawing effect of substituents in the carborane cage [10]. The influence of substituents of different nature, both electron-donating and electron-withdrawing, at various positions of the carborane cage on the electronic effect of the *C-ortho*-carboranyl fragment will be discussed using both own experimental and literature ^{1}H NMR data.

The comparison of the ^{1}H NMR spectra of a series of 9,12-disubstituted derivatives of *ortho*-carborane 9,12-X_2-1,2-$C_2B_{10}H_{10}$ demonstrates that the introduction of alkyl substituents to the boron atoms opposite to the carbon atoms (positions 9 and 12) leads to a decrease in the *CH* acidity of the carboranyl group, while the introduction of iodine atoms leads to its increase. However, the

introduction of more electronegative halogen atoms such as bromine and chlorine led not to an increase, but to a decrease in the *CH*-acidity. Moreover, the introduction of chlorine atoms to positions 9 and 12 does not increase, even but slightly reduces the *CH*-acidity of the carborane cage in comparison with the parent *ortho*-carborane. It should be noted that in the case of 9,12-disubstituted *ortho*-carborane derivatives, each *CH* group is affected by two substituents at once, one of which is in the *para*- and the other in the *meta*-position with respect to it. The comparison of chemical shifts of the *CH* groups in the ^{1}H NMR spectra of halogen derivatives 9-X-1,2-$C_2B_{10}H_{11}$ revealed that the introduction of a chlorine atom in the *meta*-position with respect to the CH group of *ortho*-carborane has practically no effect on its acidity, while the introduction of a chlorine atom in the *para*-position leads to a significant decrease in its acidity. Moreover, the acidity of the CH group located in the *meta*-position to the halogen atom is higher than the acidity of the CH group located in the *para*-position.

The comparison of the ^{1}H NMR spectra of a series of 3 and 3,6-substituted derivatives of *ortho*-carborane 3-X-1,2-$C_2B_{10}H_{11}$ and 3,6-X_2-1,2-$C_2B_{10}H_{10}$ demonstrates that the introduction of alkyl substituents to the boron atoms bound to both carbon atoms (positions 3 and 6) in a similar way leads to a decrease in the *CH* acidity of the carboranyl group, however the introduction of halogen atoms increases significantly the CH acidity and this increase is practically independent on the halogen electronegativity.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation (21-13-00345).

REFERENCES

1. Grimes R.N., Carborane, 3d Ed.; Academic Press, London, 2016.
2. Wedge T.J., Hawthorne M.F, Multidentate carborane-containing Lewis acids and their chemistry: mercuracarborands. Coord. Chem. Rev. 240 111-128, 2003.
3. Ochi J., Tanaka K., Chujo Y., Recent progress in the development of solid-state luminescent *o*-carboranes with stimuli responsivity. Angew. Chem. Int. Ed. 59 9841-9855, 2020.
4. Marsh A. V., Dyson M. J., Cheetham N. J., Bidwell M., Little M., White A. J. P., Warriner C. N., Swain A. C., McCulloch I., Stavrinou P.N., Meskers S.C.J., Heeney M., Correlating the structural and photophysical properties of *ortho*-, *meta*-, and *para*-carboranyl–anthracene dyads. Adv. Electron. Mater. 6 2000312, 2020.
5. Anufriev S. A., Erokhina S. A., Suponitsky K. Yu., Godovikov I. A., Filippov O.A., Fabrizi de Biani F., Corsini M., Chizhov A. O., Sivaev I. B., Methylsulfanyl-stabilized rotamers of cobalt bis(dicarbollide). Eur. J. Inorg. Chem. 2017 4444-4451, 2017.
6. Anufriev S. A., Erokhina S. A., Suponitsky K. Yu., Anisimov A. A., Laskova J. N., Godovikov I. A., Fabrizi de Biani F., Corsini M., Sivaev I. B., Bregadze V. I., Synthesis and structure of bis(methylsulfanyl) derivatives of iron bis(dicarbollide). J. Organomet. Chem. 865 239-246, 2018.
7. Anufriev S. A., Timofeev S. V., Anisimov A. A., Suponitsky K. Yu., Sivaev I. B., Bis(dicarbollide) complexes of transition metals as a platform for molecular switches. Study of complexation of 8,8′-bis(methylsulfanyl) derivatives of cobalt and iron bis(dicarbollides). Molecules 25 5745, 2020.
8. Heřmanek S., Boron-11 NMR spectra of boranes, main-group heteroboranes, and substituted derivatives. Factors influencing chemical shifts of skeletal atoms. Chem. Rev. 92 325-362, 1992.
9. Sivaev I. B., Prikaznov A. V., Anufriev S. A., On relative electronic effects of polyhedral boron hydrides. J. Organomet. Chem. 747, 254-256, 2013.
10. Puga A. V., Teixidor F., Sillanpää R., Kivekäs R., Arca M., Barbera G., Viñas C., From mono- to poly-substituted frameworks: A way of tuning the acidic character of C_c-H in *o*-carborane derivatives. Chem. Eur. J. 15 9755-9763, 2009.

Iridium Catalyzed Boration of Dihydroisoquinoline Derivatives

Ece Yazıcı[1], Levent Artok[1]

[1]Department of Chemistry, Faculty of Science, İzmir Institute of Technology, Urla 35430, İzmir, Türkiye (eceyazici@iyte.edu.tr)

INTRODUCTION

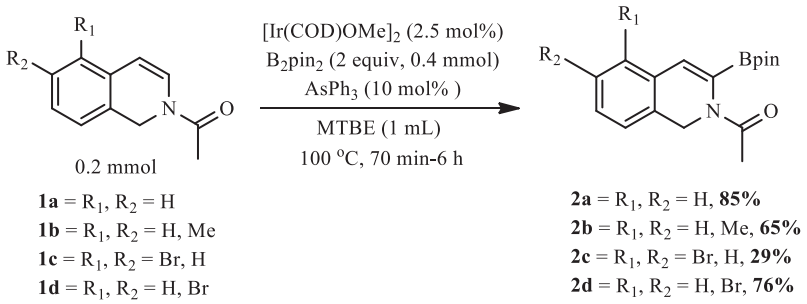
Transition metal-catalyzed borylation reactions have become a versatile tool in the synthesis of new organic materials. C-H bonds can be easily converted to C-B bonds by borylation reactions.[1] Isoquinoline and its derivatives are the main organic motifs found in different structural diversity in natural alkaloid structures. [2] In this study, the iridium-catalyzed borylation reactions of *N*-acyl-1,2-dihydroisoquinolines with a wide range of biological properties were performed for the first time and C-3 borylated products with high regioselectivity and yield were achieved. These reactions include significant advances such as mild reaction conditions, additive-free, high efficiency and being in a single step. The effects of steric and electronic factors on selectivity are also shown. The functional group tolerance of the reaction is quite high. Finally, borylated dihydroisoquinolines have been converted into various intermediates by application studies.

METHODS

Isoquinolines were converted to *N*-acyl-1,2-dihydroisoquinolines by reduction reactions with $NaBH_4$. In addition, the nitrogen in the isoquinoline structure is protected by Boc and Pivaloyl groups. Borylation reactions were carried out with these structures under thermal conditions. Besides, metal-free borylation reactions were carried out using BBr_3 with dihydroisoquinolines. Finally, application studies were carried out with borylated N-acyl-1,2-dihydroisoquinoline. The boryl group is converted to the hydroxyl group by oxidation reaction with Oxone. The borylated product was functionalized by the Suzuki-Miyaura coupling reaction and then converted to isoquinoline structures by dehydrogenating the acyl group with DDQ.

RESULTS AND DISCUSSION

In the optimization studies, iridium compounds, boron source, ligand, solvent, time, and temperature were investigated. The reactions carried out under thermal conditions with catalyst pre-activation are powerful in terms of efficiency and selectivity. The optimal condition involves the use of B_2pin_2 reagent, $[Ir(COD)OMe]_2/AsPh_3$ catalyst combination, and MTBE as the reaction solvent at 100 °C.



1a = R_1, R_2 = H
1b = R_1, R_2 = H, Me
1c = R_1, R_2 = Br, H
1d = R_1, R_2 = H, Br

2a = R_1, R_2 = H, **85%**
2b = R_1, R_2 = H, Me, **65%**
2c = R_1, R_2 = Br, H, **29%**
2d = R_1, R_2 = H, Br, **76%**

Figure 1: Borylation reactions with *N*-acyl-1,2-dihydroisoquinolines.

In this new methodology, the effects of substituent groups with various electronic properties on borylation were observed. During the reaction, iridium should coordinate to the carbonyl group and orients to the adjacent alkenyl carbon-hydrogen bond. Thus, C-3 selective borylated dihydroisoquinoline was achieved by the inner-sphere directing effect of the acyl group. The use of $AsPh_3$ as a ligand is critical to the product selectivity of the method. $AsPh_3$ should bind to the iridium complex with poor coordination ability and provides high selectivity. Hence, the reactions were also carried out N-protected dihydroisoquinoline also under the optimum conditions however, no catalytic activity was observed in either group. Sterical congestion might have blocked effective coordination of the carbonyl group with iridium metal core. Due to the economic and environmental concerns, metal-free borylation reactions with BBr_3 have also been tried but all failed. Finally, the applicability of the borylated products has been shown by simply turning them into their diverse forms.

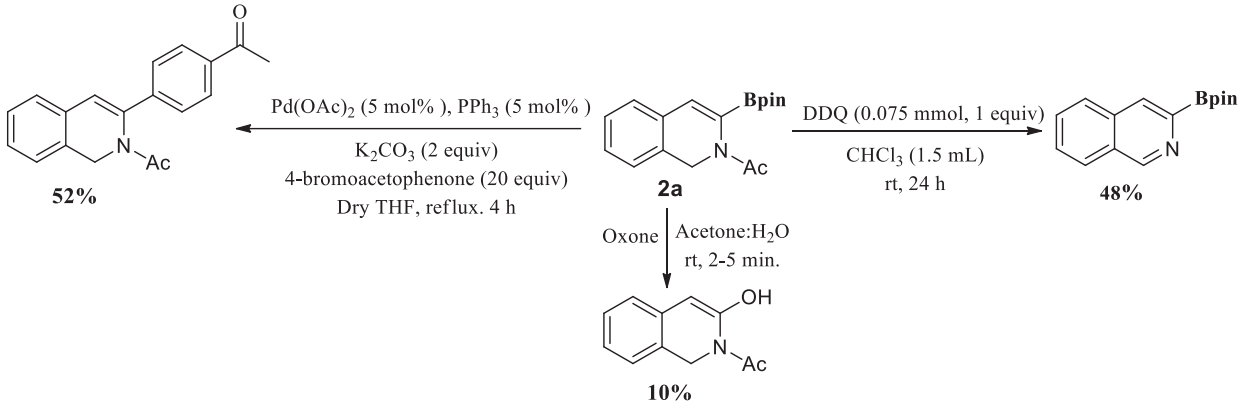


Figure 2: Application studies on borylated N-acyl-1,2-dihydroisoquinoline.

The hydroxyl group is formed by oxidation of the boryl group with Oxone, and the oxidized product can be obtained. When the Suzuki-Miyaura coupling reaction applied to 2a with a Pd catalyst, however, under an unoptimized condition, the coupling product was obtained with a moderate yield. Due to the pronounced biological activities of 3-Arylisoquinolines, 2a was converted to 3-arylisoquinoline by reacting with a strong oxidant DDQ at room temperature.

CONCLUSION

The new strategy applied to dihydroisoquinolines afforded the same C-3 selective monoboryl-substituted products selectively. Application studies can be performed with various dihydroisoquinolines. The scope and limits of the method will be continued to be developed.

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to thank TENMAK Boron Research Institute (BOREN-2019-31-06-95-007) and The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK-218Z075) and (TUBITAK-121Z535) for financial support.

REFERANSLAR

1. Hartwig, J. F., Borylation and silylation of C–H bonds: a platform for diverse C–H bond functionalizations. Accounts of chemical research 2012, 45 (6), 864-873.

2. Gilmore, C. D.; Allan, K. M.; Stoltz, B. M., Orthogonal Synthesis of Indolines and Isoquinolines via Aryne Annulation. Journal of the American Chemical Society 2008, 130 (5), 1558-1559.

Hexagonal Boron Nitride Containing Polymethylmethacrylate

Tuba Çakır Çanak[1], Ersin Serhatlı[1], Büşra Akın Özmen[1], Tarık Eren[2]

[1]İstanbul Teknik Üniversitesi, Ayazağa Kampüsü Kimya Bölümü, Maslak İstanbul
(cakirtuba@itu.edu.tr, serhatli@itu.edu.tr, akinbus@itu.edu.tr)
[2]Yıldız Teknik Üniversitesi Davutpaşa Kampüsü Kimya Bölümü 34220 Esenler İstanbul
(teren@yildiz.edu.tr)

INTRODUCTION

Hexagonal boron nitride (h-BN) have emerged as a promising new nanomaterial with a range of remarkable properties, including excellent thermal conductivity, high elastic modulus, the high resistance to oxidation, high structural stability, useful electric properties, and unique optical behavior that complement those reported for CNTs.[1] These potentially useful physical properties make nanostructured hexagonal boron nitride an attractive alternative to CNTs for many applications that require chemical stability, high temperature resistance, or electrical insulation [2]. Unmodified boron nitride compounds are not soluble in common solvents or compatible with bulk polymers, and therefore have a tendency to aggregate. Their poor interfacial interaction with polymer matrices inhibits their processability and reduces the quality of their nanocomposites. Surface modification of them is important to expand their applications in composite materials. The surface modification of boron nitride has been explored to increase their dispersibility including non-covalent surface adhesion techniques and covalent sidewall grafting. Noncovalent strategies were achieved by adsorbing surfactants or polymers onto the boron nitride surface however, such adsorbed materials can desorb, resulting in aggregation. This problem is best overcome by covalent functionalization of boron nitride compounds [3].

METHODS

In this study it is focused on the modification of hexagonal boron nitride (h-BN) by covalent attachment of polymer chains with “grafting to” strategy. Firstly, h-BN were functionalized to obtain a monomer that contains methacrylic unsaturated group. For this purpose, initially, amino silane was grafted to h-BN and then methacrylic functionality was gained to BN via Michael Addition reaction between NH_2 and vinyl group. Synthesized monomer was polymerized with methyl methacrylate by atom transfer radical polymerization (ATRP) method. For characterization, Fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR), gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), solid state nuclear magnetic resonance (SSNMR) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were used. Monomer of h-BN with methacrylic functionality (BNACOM) and hexagonal boron nitride with amino silane functionality (BN-APTES) were characterized by Fourier transfer infrared spectroscopy, solid state nuclear magnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopy analyzes. The peaks in the FT-IR spectrum and disappereance of carbon double bond peaks in the SSNMR ^{13}C spectrum was proved that copolymers synthesized successfully.

RESULTS AND DISCUSSION

The decrease in the conversion percentage of polymethyl methacrylate (pMMA) removed by washing procedure showed that addition of MMA to copolymer structure increased with increasing amount of BNACOM with the growth of the carbonyl peak in the FT-IR spectrum.

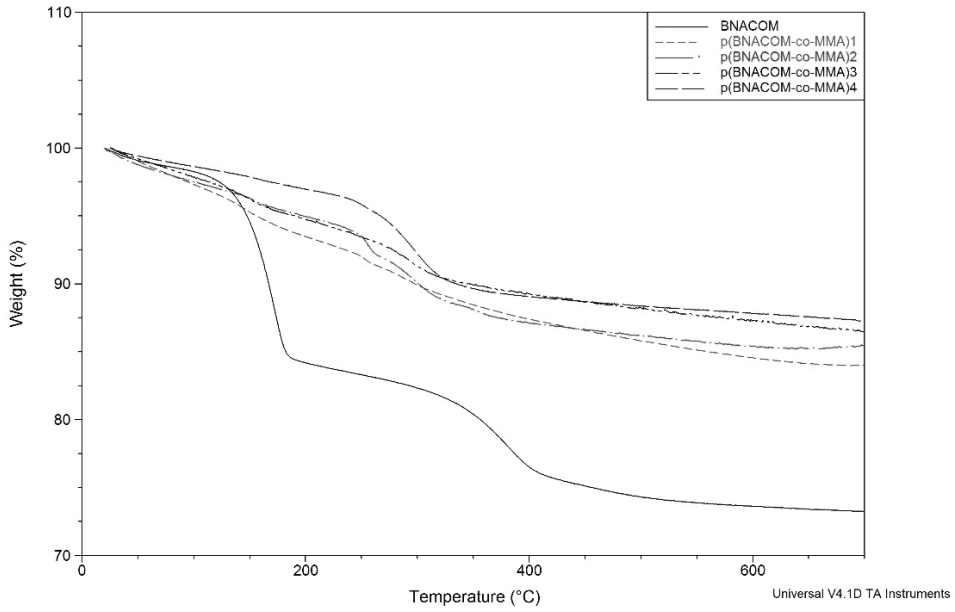


Fig. 1: TGA thermogram of synthesized p(BNACOM-co-MMA)s.

Hexagonal boron nitride is a thermally stable compound. According to the results of TGA analysis it was seen that the increase in BNACOM increased the thermal stability. Glass transition temperatures of p(BNACOM-co-MMA)s was approached to Tg of p(MMA) with increase in the amount of MMA involved in the structure.

Table 1. : Glass transition temperatures of p(BNACOM-co-MMA)s.

	Tg ^{o}C
p(BNACOM-co-MMA)1	195
p(BNACOM-co-MMA)2	186
p(BNACOM-co-MMA)3	178
p(BNACOM-co-MMA)4	152

CONCLUSIONS

It was seen that hexagonal boron nitride containing monomer can be synthesized successfully. Besides the copolymers of this monomer with MMA can be successfully synthesized by the atom transfer radical polymerization method which is one of the controlled polymerization methods. h-BN was modified successfully by covalent attachment of polymer chains with “grafting to”. The h-BN distributes homogeneously in composite structures and its applications expand in composite materials by the surface modification of h-BN.

REFERENCES

[1]Ansaloni, L., & Sousa, E. d. (2013). Boron Nitride Nanostructured: Synthesis, Characterization and Potential Use in Cosmetics. Materials Sciences and Applications, 4(1), 22-28.

[2]Xiao, Y., Yan, X. H., Cao, J. X., Ding, J. W., Mao, Y. L., & Xiang, J. (2004). Specific heat and quantized thermal conductance of single-walled boron nitride nanotubes. Physical Review B, 69(20), 205415.

[3]Chen, Y., Zou, J., Campbell, S. J., & Le Caer, G. (2004). Boron nitride nanotubes Pronounced resistance to oxidation. Applied Physics Letters, 84(13), 2430-2432.

Polyurethane Based Antimicrobial PVA-Boron Dual-Crosslinked Hydrogels

Volkan Can[1], Elçin Yenigül[2], Fikrettin Şahin[3]

Yeditepe Üniversitesi Genetik ve Biyomühendislik Bölümü
(volkan.can@yeditepe.edu.tr; elcin.yenigul@yeditepe.edu.tr; fsahin@yeditepe.edu.tr)

INTRODUCTION

Since the polymers spread around as being one of the most significant tools of human life, the antimicrobial properties of these materials gain its importance. Improving and producing novel antimicrobial polymers using new techniques are one of the major concern of polymer technology.

Hydrogels are three dimentional polymer networks that are capable of swelling in water. Typically a hydrogel may contain up to 99% of water. This ability of carrying water makes them a suitable candidate for biomedical applications. However, polymeric hydrogels suffer from lack of mechanical properties. As a hydrogel swells in water it becomes weak and brittle. In order to overcome this weakness various strategies have been developed. Here in this study we suggest a dual physical crosslinking strategy for an adhesive hydrogel with antimicrobial properties. Tannic acid and sodium pentaborate are used as physical crosslinking and antimicrobial agents [1-2].

Thus, this study reveals that dual cross-linked hydrogel polymers using sodium pentaborate pentahydrate and tannic acid for varying concentrations to have antimicrobial properties. The hydrogels were investigated for gram positive and negative bacterias, and for fungie accoarding to modified protocols of TS EN 1650 and TS EN 1276. Basically, the synthesized polymers were evaluated for the scope of antimicrobial activity by using agar diffusion method. The polymers were cut into pieces of 0.5x0.5 cm^2 of square meter to petri dished and incubated for 16-18 hours at 37°C. Then relevant inhibition zones around the polymers were detected to determine antimicrobial hydrogels.

METHODS

Polyurethane hydrogels are synthesized via stepgrowth polymerization between isophorone diisocyanate (IPDI), polyethylene oxide (PEO) (Mw=2000 g/mol), trimethylolpropane and polyvinyl alcohol (Mw=10.000 g/mol). Briefly, PEO is dissolved in DMF and dried at 120C. Then the temperature is decreased to 80C and triethyl amine is added as reaction catalyst. After the addition of IPDI, the reaction let mix at 80 C for two hours under inert Ar atmosphere and consumption of isocyanate functionality was followed via FTIR. At the end of two hours, chemical crosslinkers were added and the reaction mixture was poured to the petri dishes. Reaction mixture was let cure overnight at room temperature and then placed to the oven at 65 C under vacuum. Stretchable and adhesive hydrogel films are obtained by immersing dried polymer films to tannic acid and sodium pentaborate solutions for further physical crosslinking and let reach swelling equilibrium at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

Equilibrium swelling ratios were investigated and mechanical compression tests are conducted with produced hydrogels. Moreover the produced hydrogels were found to have antimicrobial properties.

REFERENCES

1. Wen J., Zhang X.,Pan M.,Yuan J., Jia Z. and Zhu L., A Robust, Tough and Multifunctional Polyurethane/Tannic Acid Hydrogel Fabricated by Physical-Chemical Dual Crosslinking, Polymers (Basel). Jan; 12(1): 239, 2020

2. Peak C.W., Wilkeand J.J. and Schmidt G., A review on tough and sticky hydrogels, Colloid and Polymer Science 291 2031–2047, 2013

The Synthesis of Phenylboronic Acid and Phenylboronic Acid Derivatives

Elif Deniz Yeşilyaprak[1], Ayça Karamustafaoğlu[2], Furkan Melih Günay[3], Sema Akbaba[4], Soner Özturk[5]

[1]Turkish Energy, Nuclear, and Mineral Research Agency, Boron Research Institute, Ankara, 06530, Türkiye (elifdeniz.yesilyaprak@tenmak.gov.tr; ayca.karamustafaoglu@tenmak.gov.tr; melih.gunay@tenmak.gov.tr; sema.akbaba@tenmak.gov.tr; soner.ozturk@tenmak.gov.tr)

INTRODUCTION

Trivalent boronic acid compounds consist of a C-B bond (boron either bonded to an alkyl or an aromatic group) and two hydroxyl groups. Boronic acids are stable, easy-to-handle and they have mildly Lewis acidic character. Therefore, they have attracted the attention of researchers as a synthetic intermediates due to the mentioned properties. Boronic acids, can also be classified as "green" compounds due to their low level of toxicity and ultimate degradation to environmentally friendly boric acid (Hall, 2005). Boronic acids have a wide range of applications in catalysis, molecular sensing, therapeutic agents, enzyme inhibitors. Besides, boronic acid containing polymers are promising materials in a variety of applications in medicinal chemistry in treatment of HIV, cancer, and diabetes (Cambre & Sumerlin, 2011). Although they have unique properties, their main drawback is the high synthesis cost due to the complexity and safety issues related to the grignard reaction, which is the main method used for the synthesis of the phenylboronic acid and its derivatives.

Within the scope of this work, it is aimed to synthesize phenylboronic acid and its two derivatives which is the starting materials of various organoboron compounds that allow to obtain high standard products when modified with other materials.

METHODS

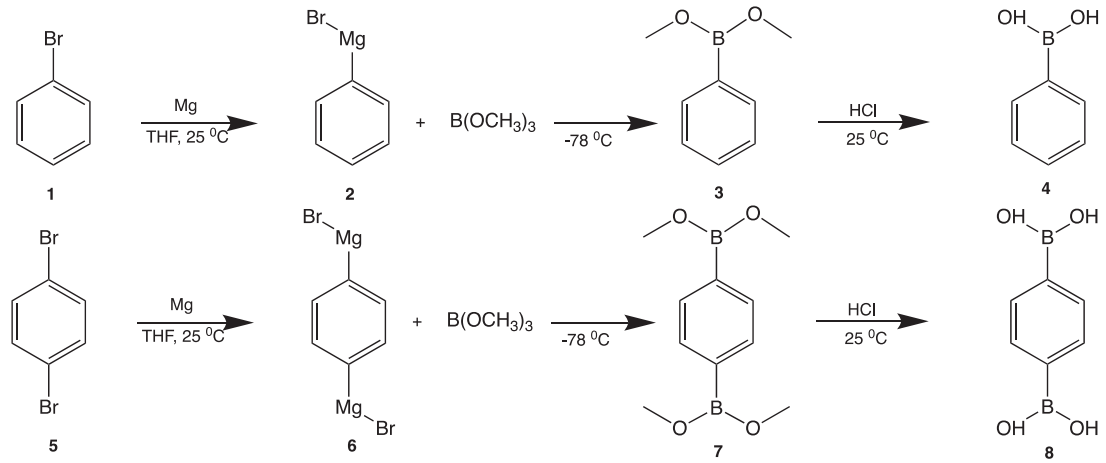


Fig. 1: The synthesis route from starting materials to target phenylboronic acid (**4**) and benzene 1,4 diboronic acid (**8**)

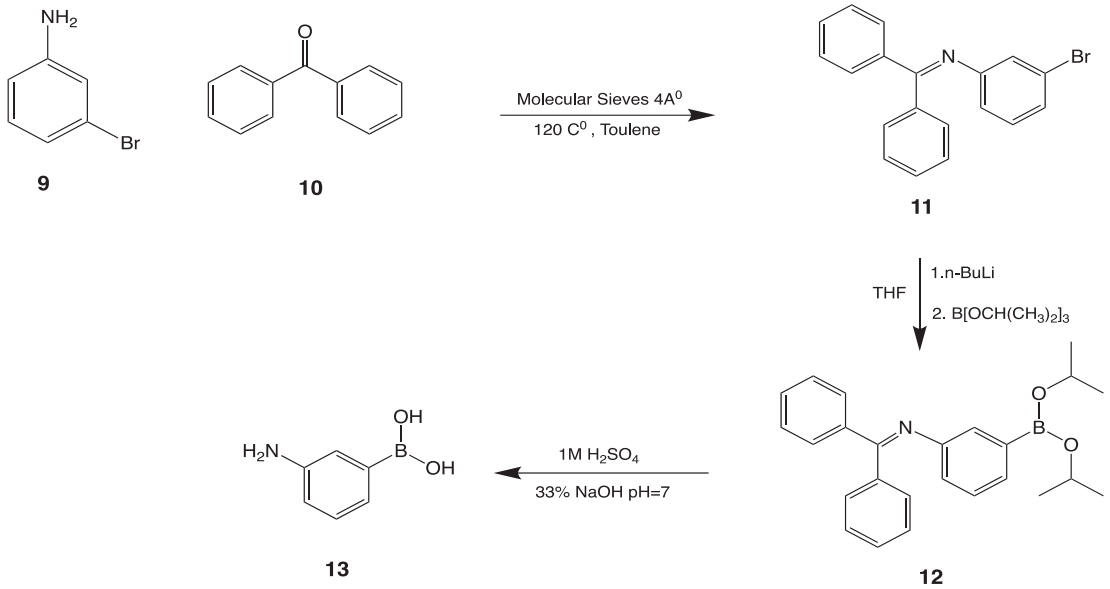


Fig. 2: The synthesis route from starting materials to target 3-aminophenylboronic acid (**13**)

Bromobenzene (**1**) (10.0 g, 64 mmol) is added to a mixture containing THF (3 ml), DIBAL-H (10.1745 g, 71 mmol) and magnesium (1.5 g, 61 mmol). The resulting Grignard reagent (**2**) is added dropwise into a mixture solution of THF (14 ml) and trimethyl borate (9.9258 g, 95 mmol). Reaction temperature is set to -78 °C and stirred overnight. After pH of the reaction medium adjusted to 3 via HCl, and solvent is removed under reduced pressure. The resulting product extracted (diethyl ether: water 2;10 v/v) and organic phase is removed under reduced pressure. After recrystallization with hexane, desired white solid (**4**) obtained by vacuum filtration (1.95 g, 25%).

1,4 dibromobenzene (**5**) (2.43 g, 10.29 mmol) in 50 mL THF is added dropwise into a mixture of THF (3 mL), DIBAL-H (3.56 g, 25.03 mmol) and magnesium (0.5 g, 20.57 mmol) after activation of magnesium at 80 °C and stirred for 3 h at room temperature. When Grignard reagent is formed (**6**), reaction tempeture is dropped to -78°C and added dropwise into solution of THF (50 mL) and trimethyl borate (2.67 g, 25.73 mmol) while strring for 15 h. After addition of HCl (17 mL, 2.4 M) at room temperature, the solution extracted (chloroform:water 1;2 v/v) and organic phase removed under reduced pressure and desired product (**8**) obtained as white solid (0.8 g, 47%).

3-bromoaniline (**9**) (1.0 g, 6 mmol) and benzophenone (**10**) (1.1g, 6,03 mmol) dissolved in toluene (16 mL). 4 A° molecular sieves placed in the reaction medium and left for 48 h under inert atmosphere. After extraction with dichloromethane, the resulting product (**11**) obtained via colomn chromotography (SiO_2; 9:1 hexane/ethyl acetate). 3-bromo-N-(diphenylmethylene-benzenamine (**11**) (0.55 g, 1.64 mmol) dissolved in THF and the solution temperature is set to -80 °C for 1 h. A solution of n-butyllithium (0.11 g, 2.21 mmol) in hexane added dropwise at room temperature. The resulting product (**12**) obtained with addition of triisopropylborate (0.43 g, 2.29 mmol) in THF. After completion, the reaction mixture is added to a mixture of toluene and H_2SO_4. After pH correlation to 7 with 33% NaOH, the compound obtained via filtration and drying under vacuum at 40 °C for 8 hours (0.094 g, 42%)

RESULTS AND DISCUSSION

To synthesize the phenylboronic acid (**4)** and its derivatives (**8 and 13),** we used the corresponding benzene derivatives, which are accessible by Grignard reactions. A modified Grignard reaction was applied with the available bromobenzene derivatives to obtain the corresponding phenylboronic acid derivatives **4, 8** and **13** (see Figure 1 in methods section). However, the formation of 3-aminophenylboronic acid **13** was accompanied by unwanted side products. To overcome this problem, we also synthesized imine product **11**. It was necessary to purge the reaction flask with inert nitrogen gas to prevent it from reverting to the aniline formation. After the successful synthesis of grignard reagent, we turn our attention to the target products. Similar to the literature, the aniline substrates were treated with benzophenone and the target **11** products were formed in 40–55 % yield. The ^{1}H NMR spectra are consistent with the proposed structures **11**. 0.094 g 3-aminophenylboronic acid was obtained from 1.0g 3-bromoaniline. 1H NMR (400 MHz, CDCl3): δ = 6.61 (ddd, J = 7.7, 1.9, 1.2 Hz, 1H), 6.92 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 6.99 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.06 – 7.02 (m, 1H), 7.11 (dd, J = 6.8, 2.7 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 6.2 Hz, 3H), 7.41 (t, J = 7.4 Hz, 3H), 7.51 – 7.46 (m, 1H), 7.73 (dd, J = 7.1, 1.4 Hz, 2H) ppm.

0.8g benzene 1,4 diboronic acid was obtained as white solid from 2.43 g 1,4 diboromobenzene. The obtained product compared with authentic sample on TLC plate which gave a persistent result. Further analysis are ongoing.

1.95 g of phenylboronic acid was obtained as a white solid starting from 10.0 g of bromobenzene.

^{1}H NMR (400 MHz, DMSO) δ = 8.03 (d, *J* = 2.9 Hz, 2H),7.86 – 7.68 (m, 2H), 7.44 – 7.25 (m, 3H) ppm. As shown in Figure 3, the spectra of phenylboronic acid exhibited two key absorption. Absorbance spectra of synthesized phenylboronic acid consistent with the data found in literature where the last maximum at 261 nm (Kur-Kowalska).

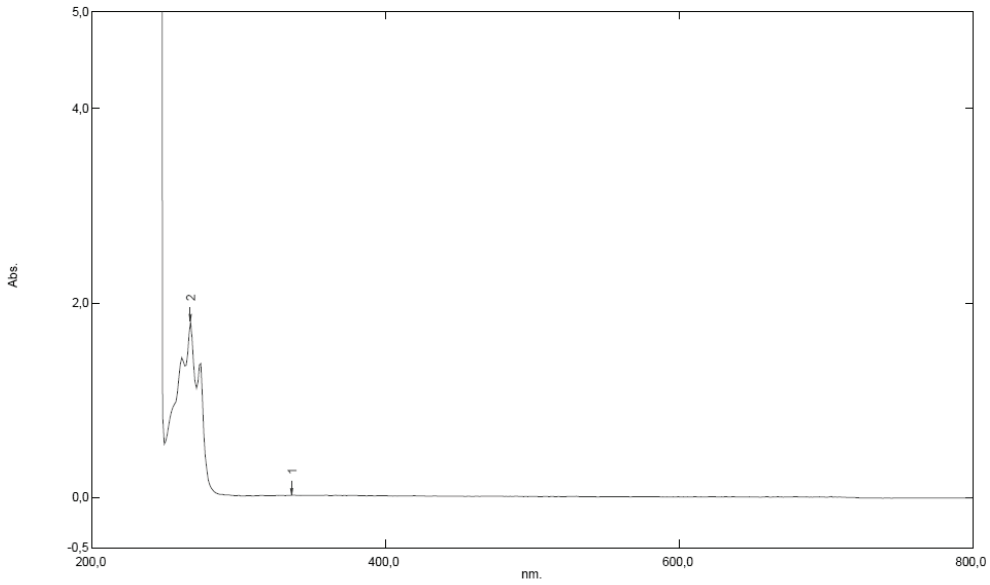


Fig. 3 : UV absorption spectra of synthesized phenylboronic acid

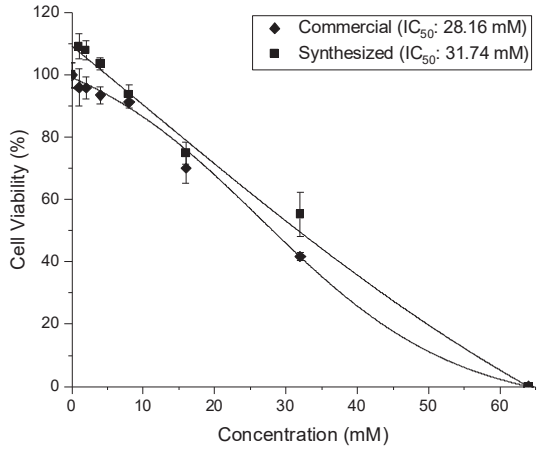


Fig. 4 : Relative cell viability percentage of L929 cells treated with different amounts of commercial and synthesized phenylboronic acid samples (n=5).

In order to determine a nontoxic working concentration of phenylboronic acid and its derivatives, cytotoxicity test was performed. Biocompatibility of commercial and synthesized phenylboronic acid samples was tested according to ISO 10993-5:2009 "Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity" standard. For this purpose, 64 mM stock solutions of samples were prepared by dissolving samples in cell culture media composed of high glucose Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) supplemented with 10% fetal bovine serum (FBS), and 0.1% penicillin. MTT assay was used to determine maximum working concentration of synthesized phenylboronic acid samples for further biological evaluation studies. Relative cell viability percentage of L929 cells treated with different amounts of samples were given in Figure 4. By using the obtained data, IC_{50} values of samples were calculated by using Levenberg–Marquardt algorithm. It was revealed that commercial phenylboronic acid sample had the IC_{50} value of 28.16 mM whereas IC_{50} of synthesized phenylboronic acid sample was 31.74 mM. By considering the obtained data, highest working concentration of phenylboronic acid was determined as 30 mM, for future studies.

CONCLUSIONS

In this work, phenylboronic acid and its two derivatives synthesized from starting materials *via* a slightly modified Grignard reaction. The R_f values of the products and reference, which is phenylboronic acid and its derivatives bought from Sigma-Aldrich, were same. NMR and UV results are consistent with the data found in literature. Obtained results of the cytotoxicity test indicated that in vitro cytotoxicity levels of both samples were similar, which is in concordance with UV absorption and NMR data, verifying the purity of the synthesized product. Further use of applications and developments would contribute to the utilization of phenylboronic acid and its derivatives.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency-Boron Research Institute (TENMAK-BOREN).

REFERENCES

Cambre, J. N., & Sumerlin, B. S. (2011). Biomedical applications of boronic acid polymers. *Polymer*, *52*(21), 4631–4643. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.07.057

Hall, D. G. (2006). Structure, properties, and preparation of boronic acid derivatives. overview of their reactions and applications. *Boronic Acids*, 1–99. https://doi.org/10.1002/3527606548.ch1

Kur-Kowalska, K., Przybyt, M., & Miller, E. (2014, January 1). *The study of phenylboronic acid optical properties towards creation of a glucose sensor*. Docslib. Retrieved September 2, 2022, from https://docslib.org/doc/9197513/the-study-of-phenylboronic-acid-optical-properties-towards-creation-of-a-glucose-sensor

Effect of Amount of Sodium Tetraborate Decahydrate (Borax) on Curing Behavior and Mechanical Properties of Poly(Epochlorohydrin) Elastomer

Davut Aksüt[1], İlayda Üner[2], Murat Şen[1]

[1] Hacettepe University, Department of Chemistry, Polymer Chemistry Division, 06800, Ankara, Turkiye
[2] Hacettepe University, Department of Chemistry, Beytepe, 06800, Ankara, Turkiye

INTRODUCTION

Fillers are the components that a top-quality product will need in a manufacturing process in the rubber industry that affect the performance of the final product. Two basic filler materials, carbon black and silica, are used in the rubber industry. Over the few decades, the addition of inorganic fillers to elastomeric materials has attracted significant interest because of its unique and exclusive benefits in various aspects, such as processability, and economic benefits [1]. The use of filler materials in the rubber industry effected to improve the thermal, curing behavior and mechanical properties of elastomers [2, 3].
In this study, the Effect of the amount of sodium tetraborate decahydrate (Borax) on curing behavior and mechanical properties of poly(epichlorohydrin) elastomer was investigated.

METHODS

Poly(Epichlorohydrin) (ECH) polymer was supplied from Zeon Co. (USA). The commercial abbravation of Polymer is CO-H55. The H55 has homopolymer of Epichlorohydrin (ECH) relative density 1,37 g/cm^3 and chlorine content (wt%) 36. Sodium tetraborate decahydrate (Borax) as filler was obtained from Boren Institute (Türkiye). The vulcanization system was based on 2,4,6-trimercapto-s-triazine (TMT) (Zisnet F-PT) and Diphenyl Guanidine (DPG). The other compounding ingredients were commercially used chemicals in rubber and tyre industries. The formulation for the preparation of different H55 blends with Borax is shown in **Table I.**

Table I. Formulation of H55-REF, H55 B0.5, H55 B1, H55 B3, H55 B5, H55 B10 blends**.**

	Blends Code					
Compound (phr)	**H55-REF**	**H55-B 0.5**	**H55-B1**	**H55-B3**	**H55-B5**	**H55-B10**
H55	100	100	100	100	100	100
Borax	**0**	**0,5**	**1**	**3**	**5**	**10**
6PPD	1	1	1	1	1	1
MgO	3	3	3	3	3	3
TDQ	1	1	1	1	1	1
StrAcd	10	10	10	10	10	10
DPG	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TMT)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

CO- H55 compounds were prepared by mixing in Thermo-Haake Rheomix OS lab mixer at 25 ºC at 50 rpm/min for 20 minutes. The rheological analyzes of the prepared blends were carried out with a moving die rheometer (Alpha Technologies, MDR2000B) at 200°C. Vulcanization was carried out in a pressurized hot press (Brabender) at 200 ºC and for

respective optimum cure times of all the compounds. Universal test machine (Zwick/Roell 10 kN) was used for the determination of mechanical properties .

RESULTS AND DISCUSSION

In order to examine the effect of the amount of Borax on curing behavior and mechanical properties of poly(epichlorohydrin) elastomer, the compounds given with H55-REF, H55 B 0,5, H55 B 1, H55 B 3, H55 B 5, H55 B 10 codes were prepared according to the recipes given in **Table 1.**

As can be seen from **Table. 2**, Amount of Borax decreased curing parameters such as ts_2 and t_{90} value up to 10 phr. It means BORAX has positive effect of H55 curing reactions. Curing, also known as vulcanization, causes the long polymer chains that rubber is composed of to become cross-linked. The rate of curing or Cure Rate Index (CRI) is related to the rate of crosslink formation during curing. **Table 2** showed that amount of Borax increased the degree of CRI up to 5 phr. The highest CRI value of 157,6±5,3 was observed in H55-B5, which was 2.5 times higher than the CRI of the reference blend code H55-REF.

Table 2. Cure parameter of H55-REF, H55 B0.5, H55 B1, H55 B3, H55 B5, H55B10 blends**.**

Cure parameter	H55 REF	H55 B 0,5	H55 B 1	H55 B 3	H55 B 5	H55 B 10
ts2 (min-1)	1,16±0,01	1,04±0,01	0,98±0,01	0,76±0,02	0,70±0,02	0,67±0,01
t90 (min-1)	3,43±0,04	2,83±0,05	2,60±0,01	1,88±0,02	1,33±0,01	11,37±0,21
Δ tork (dNm)	4,16±0,01	4,37±0,02	4,61±0,01	4,16±0,03	3,80±0,03	4,72±0,05
CRI (s-1)	44,2±0,7	56,0±1,6	61,7±0,5	89,4±3,4	157,6±5,3	9,4±0,2

The mechanical properties of the prepared elastomers were also examined, it was observed that amount of Borax used in the blend had no significant effect on the mechanical properties of the poly(epichlorohydrin) elastomers.

CONCLUSIONS

As a result, the use of Borax up to 5 phr helped to decrease both curing pre-curing time ts2 and t90 time in poly(epichlorohydrin) elastomer (H55). However, with the addition of 5 phr BORAX in H55 blends, cross-linking reactions increased 2.5 times than H55-REF which has no included BORAX.

REFERENCES

[1] Habeeb S.A., Rajabi L., Dabirian F., Production of Polyacrylonitrile/ Boehmite Nanofibrous Composite Tubular Structures by Opposite-Charge Electrospinning with Enhanced Properties from a Low-Concentration Polymer Solution, Polym. Compos., 41(4): 1649-1661 (2020).

[2] Ahmed K., Nizami S.S., Raza N.Z., Mahmood K., Mechanical, Swelling, and Thermal Aging Properties of Marble Sludge-Natural Rubber Composites, Int. J. Ind. Chem., 3(1): 21- (2012).

[3] Jovanović V., Budinski-Simendić J., Milić J., Aroguz A., Ristić I., Prendzov S., Korugic-Karasz, L., "The Effect of Filler Particles on the Properties of Elastomeric Materials Based on Different Network Precursors", In Karasz Frank E., "Contemporary Science of Polymeric Materials", American Chemical Society, Valletta, Malta (2009).

Synthesis of Anionic and Nonionic Flocculants and Investigation of Their Flocculation Performance

Çağrı Tartan[1], Tuğba Işık[2], Eda Yıldız[1], Mehmet Burak Uzun[1], Soner Öztürk[1], Abdulkerim Yörükoğlu[3]

[1] Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency, Boron Research Institute, Ankara, 06530, Türkiye (cagri.tartan@tenmak.gov.tr)
[2] Department of Mineral Analysis and Technologies, General Directorate of Mineral Research and Exploration, Ankara, 06530 Türkiye (tugba.isik@mta.gov.tr)
[3] Gazi University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 06530, Türkiye

INTRODUCTION

Mining activities cause a significant amount of tailings, which is mining waste with fine grained colloidal dispersions, and they appear as slurries when mining waste is mixed with water during the mineral process. Therefore, sustainable approaches are required to recover and recycle the process water in mining operations because of the increasing demand of water by the industry and water scarcity due to the climate change [1]. Separation of these wastes from the mineral-containing sludge solution is a significant step in terms of the grade of final product. The flocculation mechanism is used to remove the suspended solid materials in the solution while removing the impurities is based on the principle of removing the particles from the system by agglomeration. When a high molecular weight polymer is mixed with the suspension, the polymer chain adsorbs more than one particle by bridging between the particles and holding them together. Then, loosely packed macro flocs are formed via the Van Der Waals attraction forces due to the reduced energy barrier. In this process, molecular weight is a crucial parameter and any increase in molecular weight of the polymer improves the flocculation performance [2]. In this study, acrylamide (AM) derivative polymers were synthesized, characterised and their utilisation as flocculants were investigated for the removal of impurities, which were released during borax and boric acid production processes of Eti Maden Kırka Boron Facility and Eti Maden Emet Boron Facility. The flocculation performance, turbidity and settling time of synthesized anionic and nonionic polymers were compared with commercially used flocculants and the effect of polymer molecular weight on flocculation efficiency was investigated.

METHODS

The AM-derived polymers were synthesized via free-radical polymerization and were characterised via gel permeation chromatography (GPC) was used to determine the molecular weight (Mn) to polydispersity (Mw/Mn). The samples passed throught a sequence of three ultra-hydrogel (Waters) columns 120, 250,2000 (GPC, Agilent Technologies/1260 Infinity II). Flocculants structural characterization via Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR, Varian/660-IR). The thermal properties of polymers were determined via thermogravimetric analysis and differential thermal analysis in the temperature range from 25 to 600°C, at a heating rate of 10°C/min, in argon atmosphere (TG-DTA, Netzsch/STA 449 F3 Jüpiter). Flocculation experiments were carried out by using slurries from Kırka and Emet fields. The mineralogical characteristic of sample was identified via X-ray diffraction in the range of 2θ=10–41° (XRD, PANalytical/Empreyan). The surface charge of suspension was conducted by using zetasizer (DLS, Malvern/Zetasizer Nano ZSP). The sample was identified via ICP-MS with 1550 w RF power and 7,5-10,5 L/min plasma gas flow under Argon (ICP-MS,

Analytical Jena,PlasmaQuant MS) The settling rate of flocculants were measured for both as-synthesized and the commercial AM dervided flocculants, which are commonly used in flocculation.

RESULTS AND DISCUSSION

As seen in DSC curves in Figure 1a, the AM derivative polymer was decomposed into three regions. The first weight loss region (20 – 200 °C) is attributed to the loss of bound water and the loss of ammonia via imidization reaction was seen in the second stage (220 - 340 °C) [3]. After 340 °C, there is an extensive weight loss and the main chain breakdown takes place at this third stage. The thermal degradation profile of synthesized AM derivative displays a similar trend with the literature results [4]. Mineralogical analysis of samples show that the solid part mainly consists of gypsum and this result is in accordance with the focus of this study, which is to separate the insoluble gypsum. Although the solution is negatively charged, the adsorption mechanism takes place via hydrogen bonding between active amide groups in the polymer chain and hydroxylated sites on the clay surface [5]. Thus, non-ionic polymers can adsorb and create flocs via bridging mechanism and flocculation performance can be improved by increasing the molecular weight of polymers irrespective of the charge density (Suoparajärvi 2015).

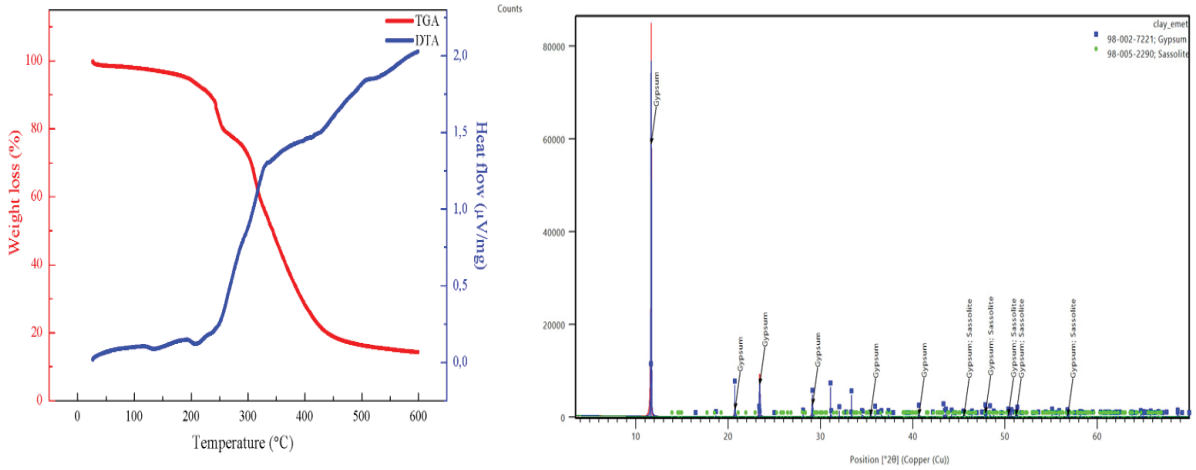


Fig. 1: a) Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) curves of synthesized AM derivative. b) XRD profile of clay sample from Eti Maden Emet Boron Facility.

Figure 2 shows the comparison of flocculation performance between commercial polymer and synthesized AM derivative. As a preliminary interpretation, the settling performance of both polymers seem similar that proves the successful synthesis of the AM derivative.

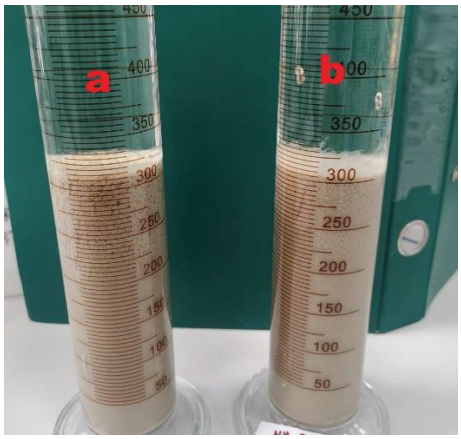


Fig. 2: The flocculation performance comparison of commercial polymer (a) and the synthesized AM derivative (b) by BOREN.

CONCLUSIONS

Results reveal that the AM derivative synthesized by BOREN shows successful results in terms of their thermal analysis and flocculation performances. According to TGA and FTIR results, polymers can be synthesized properly.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study is supported by TENMAK – National Boron Research Institute Scientific Project (Project no: A2.H1.P36).

REFERENCES

Demir İ., Güngören C., Baktarhan Y., Yücel M., Kurşun İ., Çinku K., Özkan Ş. G., Ultrasound supported flocculation of borate tailings with differently charged flocculants. Journal of Boron 6(3), 348-358, 2021.

[1] Karapınar N., Characterization and dewatering of borax clayey tailings by mono-and dual-flocculants systems. Bulletin of Mineral Research and Exploration 156, 237-246, 2018.

[2] Suoparajärvi T., Functionalized nanocelluloses in wastewater treatment applications. Acta Universitatis Ouluensis C 526, 2015.

[3] Verma A., Chaudhary P., Tripathi R. K., Yadav B. C., The functionalization of polyacrylamide with MoS2 nanoflakes for use in transient photodetectors. Sustainable Energy and Fuels 5 (29), 2021.

[4] Sanyang L., Ghani W. A., Zainudin R., Sorption of phenol from wastewater by hydrogel-biochar composite. International Journal of Engineering and Technology 10 (1), 38 - 49, 2013.

[5] Keren R., Heller H., Anionic polyacrylamide polymer adsorption by pyrophyllite and montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 51, 334–339, 2003

Improving Fire Resistant Properties of Rigid Polyurethane Foam via Using Ammonium Polyphosphate and Poly(ammonium borate) Compounds

Görkem Ülkü[1], Nesrin Köken[2], Ahmet Akar[2]

[1]Istanbul Technical University, Graduate School of Polymer Science and Technology (ulkug@itu.edu.tr)
[2] Istanbul Technical University, Faculty of Science, Chemistry Departmant
(nesrin@itu.edu.tr; akara@itu.edu.tr)

INTRODUCTION

Rigid polyurethane (PU) foam is one of the most consumed cellular polymeric materials used in insulation, transportation, building construction, automobile industry, sandwich panels, and spray foams because of its low thermal conductivity and good shock absorption. [1-3] However, rigid PU foam is flammable, easily ignited, continues to burn vigorously, and releases a large amount of dense smoke, and toxic gases. Various flame retardants are added during the production stages to reduce their combustibility. The fire-retardant compound containing halogen, nitrogen, phosphorous, boron and silicone used in the PU foam may be inorganic, organic, reactive or polymeric type. Recently, non-halogenated and non-toxic fire retardants for PU foam are becoming important research areas. Inorganic fire-retardant compounds such as ammonium polyphosphate, melamine phosphate melamine borate, zinc borate and nanoclay usually act as barrier former [3].

Zinc borate is a well-known smoke suppressant. The known basic salts of boron compounds form complex, large molecule compounds by the reaction of the boron atoms reacting with the oxygen atoms on other boron radicals. The flame retardant polynitrogen containing boron oxyacid compounds of this invention when heated by a flame breaks down into acidic 3 radicals which produce charring and also the nitrogen-containing radical also has flame retardant properties. [4]
Aim of this study is using different types of fire-retardant may show synergy in the fire-retardant and smoke suppressant effect. In the present study, a series of fire-retardant rigid polyurethane foam (FRPUF) containing fire-retardants ammonium polyphosphates (APP) and poly(ammonium borate) compounds were produced by using the one-shot and free-rise method. The combustibility, foam densities, and smoke suppressant properties were investigated.

METHODS

100 grams of boric acid (HBO3) was ground into powder and placed in a beaker. It was kept in an oven at 125 °C and 140 °C for 2 days and weighed. The aim was to observe the weight change and when it weighed 71 and 63,7 grams, respectively, reactions were completely successful. These solid products were slowly added to a 25% solution of 100 grams of ammonia (NH3). It is then heated to 80 °C and stirred at this temperature for 15 minutes. The temperature is then brought to 50 °C and stirring is continued for 12 hours. Resultant compounds B1 and B2 can be seen in Figure 1.
PU rigid foam was produced using a one-shot and free-rise method. Ammonium polyphosphate and poly(ammonium borate) compounds were added into 12 g of the polyol by the weight ratio of % 15 and % 10, respectively. This mixture was gently stirred with a mechanical stirrer for 2

minutes. Then the PMDI component (15 g) was added and gently stirred for 30 seconds and left to stay. The PU foam was formed in a short time.

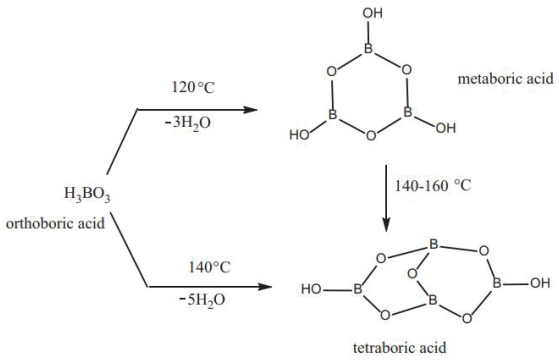


Figure 1: Synthesis of metaboric acid (B1) and tetraboric acid (B2) Compounds

RESULTS AND DISCUSSION

Since blank PU foam and PU foam containing % 15 of APP flame retardant didn't meet the UL94 HB requirements, the addition of poly (ammonium borate) compounds improved the fire resistant properties of foams and also gave good smoke suppression properties.

Table 1. UL94, Foam Density and Smoke Observation Scales of Studies

Study	Average Flame Time and Distance	Foam Density (kg/m3)	UL94 HB	Smoke Observation
Blank PU	12 s (Burned through clamp)	35	FAIL	A5
PU-%15 APP	24 s (Burned through clamp)	45	FAIL	A5
PU-%15 APP + % 10 B1	10 s (5 cm)	45	HB	A3
PU - %15 APP + % 10 B2	11 s (6 cm)	46	HB	A3

CONCLUSION

In this study, combinations of APP and poly(ammonium borate) were used as flame retardants for a rigid polyurethane foam system. Foams were tested according to the horizontal burning standard of UL94 HB and their combustion behavior was investigated. By using %15 wt. of APP with % 10 wt. poly(ammonium borate) compounds, UL4 HB grade can be achieved and less smoke was observed during the test.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by Istanbul Technical University Research Foundation (İTÜ-BAP Project No: TDK-2018-41465).

REFERENCES

[1]. Sonnenschein, M. F. Polyurethane: Science, Technology, Markets, and Trends, John Wiley &Sons Inc; Hoboken, New Jersey, 2015.

[2]. Szycher, M. Szycher's handbook of polyurethanes 2nd ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group; Boca Raton, USA, 2013.

[3]. Liu, X., Hao, J.W., Gaan, S. Recent studies on the decomposition and strategies of smoke and toxicity suppression for polyurethane based materials. RSC Adv. 2016, 6, 74742-56.
[4]. Blount, D.H. (2000), Flame Retardant Polynitrogen Containing Salt of Boron Compound, US Patent No: 6,156,240

Vapor Deposition of Boron Containing Poymeric Nanocoatings Using PECVD

Ayca Karamustafaoğlu[1], Meryem Coplan[2], Mustafa Karaman[2,3], Soner Öztürk[1]

[1]Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency-Boron Research Institute (TENMAK-BOREN) (e-mail: ayca.karamustafaoglu@tenmak.gov.tr)
[2]Konya Technical University, Department of Chemical Engineering (e-mail: mkaraman@ktun.edu.tr)
[3]Konya Technical University, Nanotechnology and Advanced Materials Development Application and Research Centre (NANOMER)

INTRODUCTION

In recent years, the interest in functional nanocoatings is steadily increasing due to their tremendous potential applications in many sectors including healthcare, defense, biotechnology, and others. While different methods can be used to produce functional coatings on different application surfaces; an industrially-scalable, and environmentally-friendly technique is still required to impart functional properties on the application surfaces. Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) was emerged as an effective technique for simultaneous synthesis and coating of functional thin films on various surfaces. In PECVD the activation energy required for polymerization is obtained from the plasma discharge of the monomeric species. PECVD is a solvent-free deposition technique which can yield conformal coatings around complex-geometry substrates at high deposition rates.

Boron-containing materials have many attributes that attract attention from researchers such as thermal delay effect, anticancer effect, antibacterial effect, antiviral effect, and high hydrophobicity[1,2,3].

In this study, boron-based functional nano coatings were deposited on different surfaces by using PECVD. Even delicate surfaces could be coated fast and uniformly with PECVD, as the substrate is kept at nearly room temperature and not exposed to high temperature or solvent. It is aimed to coat boron-containing polymers on three different surfaces: textile fabric, paper and wooden plate. The independent (experimental) parameters are the types and concentrations of monomer vapors fed into the reactor, pressure, filament and substrate temperatures.

METHODS

The synthesis route for the boron containing monomer is shown in Figure 1. Dimethyl malonate was used as the starting material in the synthesis of boron-containing monomer. The starting material was first reacted with sodium ethoxide, the intermediate product obtained was then treated with halogenated alkyl (R-X) structures and the target structures were synthesized. The exact structure of the monomer cannot be shown due to confidentiality reasons.

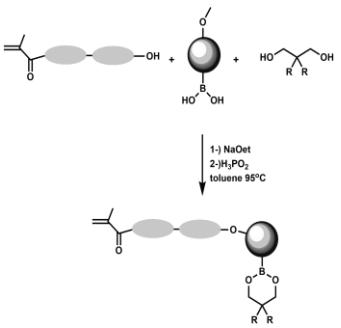


Figure 1. The synthesis route of the boron containing monomer

Plasma depositions were carried out in a custom-built vacuum chamber that was cylindrical in shape with a 15 cm total height, 16 cm outside diameter. The reactor body was stainless steel, and the lid was 2 cm-thick quartz plate. Besides being used as a support for the planar-coil copper antenna, the quartz lid allowed sample introduction, visual inspection of plasma, and thickness monitoring via laser interferometry. The antenna was connected to a 13.56 MHz radio frequency (RF) plasma generator. An LC matching circuit was placed between the coil and the generator for impedance matching. The bottom part of the chamber contains a heat exchanger stage, on which substrates are placed. Cooling water from an external chiller was supplied to the stage to maintain the desired substrates temperatures through thermal contact. The pressure was measured and controlled by a capacitance type vacuum gauge and a PID(proportional–integral–derivative)-controlled butterfly valve.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the FTIR spectrum of the as-deposited film. According to the FTIR spectrum, peaks belonging to the unsaturated C=C bonds are absent, meaning that the as-deposited thin films are free from the monomers, and the polymerization proceeded through the unsaturated C=C bonds.

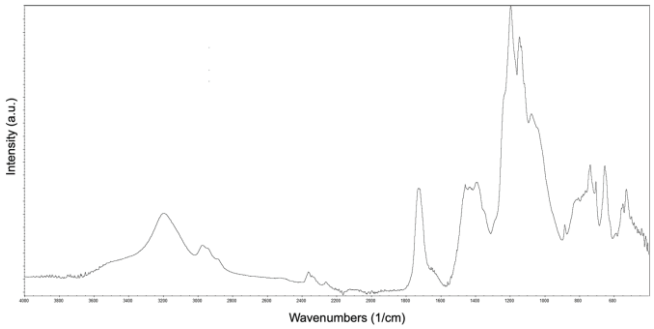


Figure 2. FTIR spectra of as-deposited polymer

Figure 3 shows the water contact angle images of the films deposited on silicon wafer and bamboo fabric surfaces. The water contact angle (WCA) value of the film deposited on rough fabric surface exceeds 150 degrees, which means that the PECVD of boron-containin polymer imparts superhydrophobic property even on an originally superhydrophilic material surface.

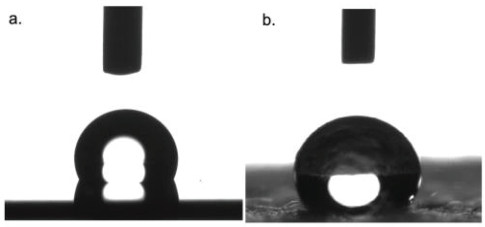


Figure 3. Water contact angle images of the films deposited on silicon wafer (a) and fabric (b) surfaces

CONCLUSIONS

Boron-containing acrylic monomers were successfully synthesized. The monomer was subsequently used as the precursor in PECVD reactor, where fast and uniform deposition of the corresponding polymer was observed on three different and industrially-important surfaces: fabric, paper, and wood. The as-deposited films showed superhydrophobic property and they can be potential candidates for many different functional applications; such as flame-retardancy, antimicrobial surfaces, etc.

ACKNOWLEDGEMENTS
Monomer synthesis section of the paper was supported by the Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency-Boron Research Institute (TENMAK-BOREN) and PECVD applications were supported by Nanotechnology and Advanced Materials Development Application and Research Centre (NANOMER).

REFERENCES
1. Song S., Gao P., Sun L., Kang D., Kongsted J., Poongavanam V., Zhan P., Liu X., Recent developments in the medicinal chemistry of single boron atom-containing compounds, Acta Pharmaceutica Sinica B, 11 (10), 3035-3059, 2021.
2. Kelvin K. Shen, Chapter 11 - Review of Recent Advances on the Use of Boron-based Flame Retardants, Polymer Green Flame Retardants, Eds: Constantine D. Papaspyrides, Pantelis Kiliaris, Elsevier (2014) p. 367-388,
3. Zhao X., Zhang F., Chen H., Sheng R., Baryshnikov G.V., Ågren H., Zhou X., Zhang H., Hydrophobic boron organic polymers: Ultra-high capacity of enrichment and storage for chloroform, Chemical Engineering Journal, 385, 123827, 2020.

Derleme: Optoelektronik Uygulamalar için Bor Katkılı Moleküller

Furkan Melih GÜNAY[1]

[1]TENMAK- Bor Araştırma Enstitüsü Ankara-Türkiye (melih.gunay@tenmak.gov.tr)

GİRİŞ

Alternatif enerji çözümleri bulmak günümüzün önemli bir konusudur. En umut verici alternatif çözümlerden biri optoelektronik malzemelerdir. Optoelektronik malzemeler güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilmektedir. Son yıllarda, organik ışık yayan diyot, güneş pili, elektrokromik cihaz uygulamaları ve diğer benzer alanlarda değerli çalışmalar yapılmıştır. Organik konjuge polimerlerin ve küçük moleküllerin optoelektronik özelliklerinin ayarlanması, uygulama amaçları için çok önemlidir. Optoelektronik özellikleri ayarlamak için farklı yaklaşımlar olmasına rağmen, elektron verici ve kabul edici grupların farklı kombinasyonlarını entegre ederek malzemenin konjuge omurgasını tasarlamak en yaygın kullanılan yöntemdir. Literatürde kullanılan donör ve akseptör özelliği gösteren birçok yapı bulunmaktadır. Ayrıca, C, N, O ve S dışındaki ana grup (inorganik) elementler benzersiz elektronik ve yapısal özelliklere sahiptir ve bu elementleri konjuge malzemelere dahil etmek optoelektronik özellikleri ayarlamak için kullanılan başka bir yöntemdir. Literatürde bor içeren optoelektronik malzemelerin kullanıldığı çok sayıda çalışma rapor edilmiştir. Bor, değerlik elektronlarından dolayı elektron eksikliğine sahip kimyasal yapıdaki bir elementtir. Trikoordinat yapıya sahip organoboran polimerler ve oligomerler elektron alıcı ve n-tipi konjuge polimerler olarak sınıflandırılabilir[1]. Bor atomunun boş bir p-orbitaline sahip olması nedeniyle kendilerine has benzersiz özellikleri vardır. Bor, bağlı konjuge π-sistemleri ile etkileşimleri nedeniyle orbital delokalizasyona neden olabilir, bu da konjugasyonun uzamasına ve malzemenin (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) LUMO'sunun düşmesine neden olur. Bir oligomer veya polimer zincirinde, π-sistemleri tarafından ayrılan bor merkezleri, π-konjuge bağlayıcının antibağ orbitalleri aracılığıyla birbirleriyle etkileşime girebilir. Bu etkileşimler nedeniyle elektron eksikliği karakteri güçlenir. İstenen bor içeren optoelektronik malzemeler için tasarımın anahtar parametreleri, köprüleme π-sisteminin elektronik yapısı, R gruplarının özellikleri ve bor atomları arasındaki uzaysal ayrımdır.

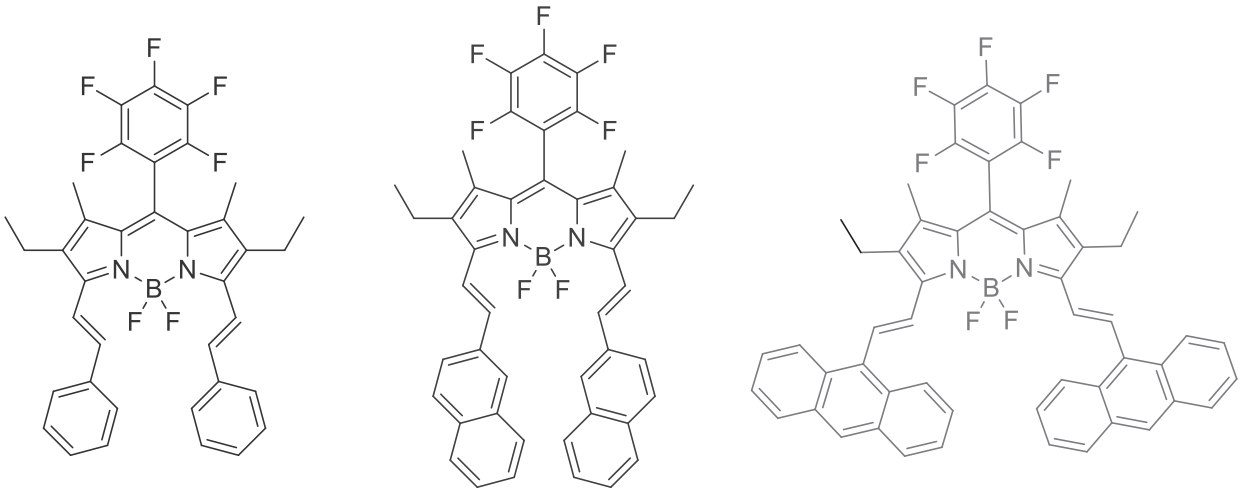
METOTLAR

Bor içeren optoelektronik malzemeler organik fotovoltaik (OPV) uygulamaları için benzersiz özelliklere sahiptir. Görünür ve yakın kızılötesinde yüksek bir soğurma katsayısına sahiptirler. Uyarılmış durumda nispeten uzun bir ömre ve organik çözücülerde iyi bir çözünürlüğe sahip olmakla birlikte fotostabilite ve termal stabiliteyede sahiptirler.HOMO-LUMO enerji seviyeleri, bir fulleren alıcı ile karıştırıldığında verimli yük ayrımı için uygundur ve genişletilmiş π-elektron delokalizasyonu ve post-fonksiyonelleştirme ile geliştirilmiş π-elektron delokalizasyonu olasılığı sunar. Hem elektronca zengin hem de elektronca fakir fonksiyonel gruplar içeren dört koordinatlı bor kompleksleri sınıfı sunulmuştur. Bir bor atomunun ayırıcı düğüm olarak kullanılması yoluyla donör ve alıcı grupların ustaca seçilmesi, termal olarak aktive edilmiş gecikmeli floresan üretebilen yük transfer komplekslerini mümkün kılar. Kompleksler, çok çeşitli emisyon renklerine erişim sağlayan modüler bir yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Singlet (S1) ve triplet (T1) enerjileri, küçük bir S1-T1 boşluğu elde etmek için bağımsız olarak ayarlanmıştır. S1 ve T1 durumlarının yükselişi ve düşüşü, döngüsel voltametri, (Natural Transition Orbitals)NTO analizi

ve yoğunluk fonksiyonel teorisi ile belirlenen spin yoğunluğu dağılımı kullanılarak tahmin edilebilir; S1 uyarımı için delik ve elektron dalga fonksiyonunun ayrılması ve T1 durumundaki spin yoğunluğu dağılımının delokalizasyonu, ihmal edilebilir bir S1-T1 boşluğu elde edilmesine yardımcı olabilir. Bir ana matris içindeki bor komplekslerinin fotolüminesan kuantum verimlilikleri %65'in altında olmasına rağmen, (Organic Light Emitting Device)OLED cihazının 1000 cd/m^2 parlaklığında %8,1'e varan harici kuantum verimlilikleri elde edilmiştir. Uyarılmış singlet ve triplet durumlar arasında 0,01 eV'den daha az bir boşluğa sahip bir bor yayıcı seçimi, düşük verimli bir cihazın gerçekleştirilmesini sağlar[2].

BULGULAR VE TARTIŞMA

Aguiar ve arkadaşları, aromatik stiren grupları olan fenil, naftil ve antrasil gibi donör grupları kullanarak yüksek oranda florlanmış (Fluorinated Boron-Dipyrromethene)BODIPY boyaları sentezlemiş ve bunları organik fotovoltaik hücreler (OPV) uygulamasında kullanmışlardır. Organik çözücüde çözünürlük, iyi termal kararlılık, -5,21 ile -5,54 eV arasında düşük HOMO enerjileri ve ayrıca iyi bir malzeme haline getiren film oluşturma yetenekleri gibi özellikleri sayesinde OPV hücreleri için elektron-donör malzemeler için çok iyi bir adaydır. Bu çalışmada, bir dizi yüksek florlu BODIPY boyasının sentezi **1**,**2** ve **3** ve optik ve elektrokimyasal özelliklerinin değerlendirilmesi Aguiar ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Yüksek florlu BODIPY boyalarının, yüksek stabilite ve belirgin spektroskopik özellikler gibi birçok avantajlı özelliği bir araya getirmesi beklenmektedir. Birçok kullanım alanına sahip olan organik ışık yayan diyotlar son yıllarda ticari olarak büyümüştür ve uygun fiyatları sayesinde önümüzdeki yıllarda da büyümeye devam edecektir. İlk OLED'ler öncelikle bir cihazdaki toplam eksitonların yalnızca %25'ini kullanabilen floresan katkı maddeleri ile üretilmiştir. Son zamanlarda, hem singlet hem de triplet eksitonları kullanabilen fosforesan katkı maddeleri yoğun bir araştırma alanı olmuştur.



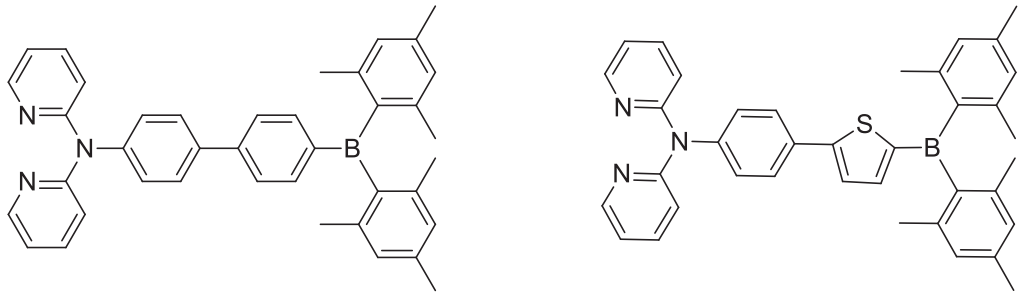
1 **2** **3**

Şekil 1: Aguiar ve arkadaşları tarafından sentezlenen distyryl-BODIPY türevleri.

Wang ve arkadaşları, OLED uygulamaları için elektron verici birim olarak dipiridilamin ve 7-azaindolil-fonksiyonel aril/tienil ve elektron alıcı olarak Mes2B içeren bir dizi yeni D-A-tipi

küçük molekül bildirmiştir. Bu bileşikler arasında, diklorometanda sırasıyla %63 ve %100'lük yüksek floresan kuantum verimlilikleri (ΦF) ve katı halde 440 ve 469 nm'de güçlü emisyon bantları sergileyen **4** ve **5** numaralı moleküller mavi yayıcılar olarak kullanılmıştır[3].

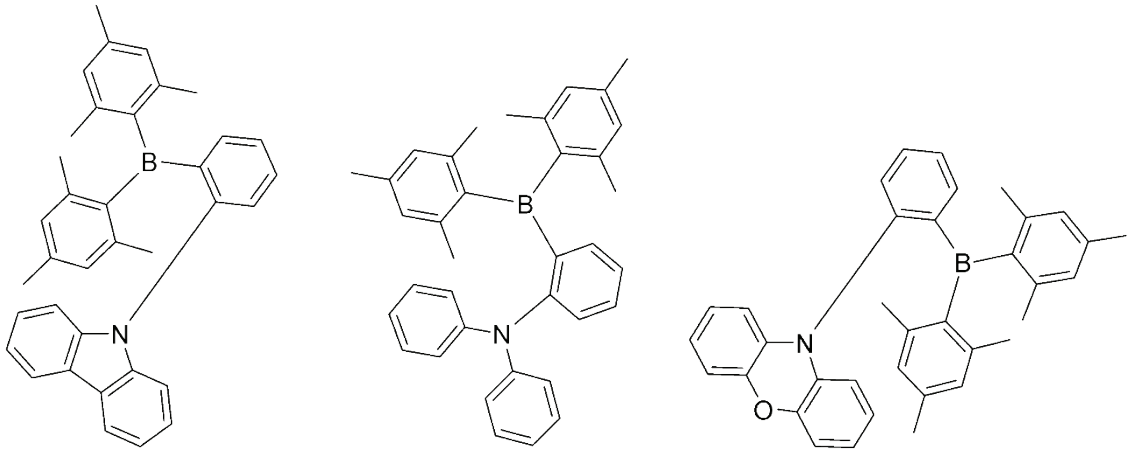
.



4 **5**

Şekil 2: Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenen moleküller.

Lee ve arkadaşları, alıcı olarak triaril bor ve verici olarak fenoksazin (PXZ), difenilamin (DPA) veya karbazol (Cz) kullanıldığında dış kuantum verimliliğinin (EQE) %16.3-22.6 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada yapı **7**, **8** ve **9** TADF molekülleri orto donör ve akseptör bileşikler kullanılarak sentezlenmiştir. Donör olarak karbazol, fenoksazin ve difenilamin kullanılmıştır. Triaril bor bileşikleri ile kombinasyonların singlet ve triplet uyarılmış durumlar arasında küçük enerji farklarına neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu kombinasyon daha derin TADF özellikleri ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, para pozisyonunda, bu yapılar kısa ömürlü, normal floresans sergilemiştir. Daha sonra, orto pozisyonunda daha yüksek EQE gözlenmiştir[4].



6 **7** **8**

Şekil 3: Lee ve arkadaşları tarafından sentezlenen moleküller.

VARILAN SONUÇLAR

Yukarıda da belirtildiği gibi, borun boş p orbitali, bor içeren gruplar organik optoelektronik malzemelerde etkin elektron alıcıları olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda borun bu özelliği TADF özellikli moleküllerde sıklıkla gözlenmektedir[5]. Gelecekteki çalışmalar, görünür spektrumun mavi bölgesinde emisyon yapan bor bazlı bileşiklerin performansını anlamak amacıyla sürdürülecektir.

REFERANSLAR

[1] Yin, X., Liu, J., & Jäkle, F. (2020). Electron-Deficient Conjugated Materials via p–π* Conjugation with Boron: Extending Monomers to Oligomers, Macrocycles, and Polymers. Chemistry – A European Journal, 27(9), 2973–2986. https://doi.org/10.1002/chem.202003481

[2] Bell, B. M., Clark, T. P., de Vries, T. S., Lai, Y., Laitar, D. S., Gallagher, T. J., Jeon, J. H., Kearns, K. L., McIntire, T., Mukhopadhyay, S., Na, H. Y., Paine, T. D., & Rachford, A. A. (2017). Boron-based TADF emitters with improved OLED device efficiency roll-off and long lifetime. Dyes and Pigments, 141, 83–92. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.055

[3] Jia, W.-L.; Bai, D.-R.; McCormick, T.; Liu, Q.-D.; Motala, M.; Wang, R.-Y.; Seward, C.; Tao, Y.; Wang, S. Three-coordinate organoboron compounds BAr2R (Ar = mesityl, R = 7-azaindolyl- or 2,2′-dipyridylamino-functionalized aryl or thienyl) for electroluminescent devices and supramolecular assembly. Chem. Eur. J. 2004, 10, 994–1006.

[4] Lee, Y. H., Park, S., Oh, J., Shin, J. W., Jung, J., Yoo, S., & Lee, M. H. (2017). Rigidity-Induced Delayed Fluorescence by Ortho Donor-Appended Triarylboron Compounds: Record-High Efficiency in Pure Blue Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes. ACS Applied Materials & Interfaces, 9(28), 24035–24042. https://doi.org/10.1021/acsami.7b05615

[5] Liu, Y., Xie, G., Wu, K., Luo, Z., Zhou, T., Zeng, X., Yu, J., Gong, S., & Yang, C. (2016). Boosting reverse intersystem crossing by increasing donors in triarylboron/phenoxazine hybrids: TADF emitters for high-performance solution-processed OLEDs. Journal of Materials Chemistry C, 4(20), 4402–4407. https://doi.org/10.1039/c6tc01353h

CAM VE BOR ARAŞTIRMALARI

BORON IN GLASS

Energy Efficient Process Technology for Manufacturing of Soda Lime Silicate Glass Using Borax Pentahydrate and Colemanite

Atiar Rahaman Molla[1], K. Annapurna[1], Kaushik Biswas[1] and Anal Tarafder[1]

CSIR-Central Glass and Ceramic Research Institute, Kolkata, India
(atiar@cgcri.res.in)

INTRODUCTION

Because of high optical transmission (>90%) and high chemical stability, soda lime silicate (SLS) glasses are extensively used in a wide range of applications. SLS glasses are produced through melting of sand (SiO2), soda ash (Na_2CO_3) and lime stone ($CaCO_3$), dolomite (CaMg(CO3)2) and alumina (Al2O3). Commercial SLS glass melting requires high temperature that calls for high energy consumption through the combustion of either natural gas or oil. This is responsible for the major CO_2 releases, contributing to nearly 75–85% of the total CO_2 emissions from the glass industries and the usage of carbonate raw materials contributes to the remaining 15–25% of CO_2 emissions during the decarbonisation process. Therefore, sustanable glass melting process is very vital to achieve UN sustainable developmental goals to minimize energy consumption and greenhouse gas emissions.

This paper will cover an energy efficient process technology that has been developed by using low cost borax pentahydrate and colemanite (carbon-free raw materials) in manufacturing soda lime silicate glasses (SLS) as alternate minerals to substitute soda ash (Na_2CO_3) and limestone ($CaCO_3$) respectively. The process consists of addition of B_2O_3 in soda lime silicate glass composition at an optimal level leading to superior thermal, optical and mechanical properties. With this process the glass melting temperature has been significantly reduced by 150-200°C. It eliminates the use of soda ash and limestone in glass, thus reduces carbon dioxide (CO_2) emission substantially leading to a more sustainable energy efficient and economically viable glass melting process.

METHODS

The conventional melt-quenching method has bee used to produce glasses using an electric heated furnace in a platinum crucible up to 500 g. Characterization of glasses were carried out using standard instruments for measurements of transmission, hardness etc.. The CTE (α), in the temperature range from 50 ◦C to 300 ◦C, dilatometric softening point (Td) and Tg were measured using cylindrical samples of length 25 mm and diameter 6 mm, with a heating rate of 5 K min 1 on a horizontal dilatometer (model: DIL 402C, Netzsch) having alumina push rod. Hot stage microscopy (HSM) was carried out on a small bulk specimen (2 mm diameter, 4 mm height) positioned onto an alumina plate placed into a front view hot stage microscope equipment (model: MISURA HSM) combined with an image analysis system and an electrical furnace..

RESULTS AND DISCUSSION

The CTE value measured to be 74.3x10-7/K. The T_g value obtained from dilatomer curve was 579oC. The refractive index was measured at wavelength 633 nm and the value was 1.5337. Optical transmission spectra of 2 mm thick glass sample at 550 nm was measured to be 86%. The compostions of glasses have been shown in Table 1 and other properties of the glass of this composition has been mentioned Table 2 as an example. The glass compositions of borax pentahydrate originated sodium oxide (Na2O) incorporated soda lime silicate float glass shows

melting temperature (Tm) of 874oC compared to commercial float glass which shows melting behaviour at 1114oC. A huge reduction in melting temperature of 240oC has been observed for the glasses obtained by replacing 100 % of Na2O of soda ash with Na2O of BP.

Table 1. Composition (wt.%) of float glasses and replacement done by borax pentahydrate (BP)

Sample ID	B_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	K_2O	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3+ TiO_2	Total	Replacement of silica by B_2O_3 of BP (wt.%)	Replacement of Na_2O by Na_2O of BP (wt.%)	Replacement of CaO by Na_2O of BP (wt.%)
F1	-	73.00	13.70	9.00	0.03	0.15	4.00	0.12	100	0.0	0.0	0.0
F2	7.58	65.42	13.70	9.00	0.03	0.15	4.00	0.12	100	10.38	25	0.0
F3	15.16	57.84	13.70	9.00	0.03	0.15	4.00	0.12	100	20.77	50	0.0
F4	22.74	50.26	13.74	9.00	0.03	0.15	4.00	0.12	100	31.15	75	0.0
F5	30.30	42.70	13.70	9.00	0.03	0.15	4.00	0.12	100	41.51	100	0.0
F6	36.94	36.06	16.70	6.00	0.03	0.15	4.00	0.12	100	50.60	100	33.33
F7	43.58	29.42	19.70	3.00	0.03	0.15	4.00	0.12	100	59.70	100	66.67
F8	50.21	22.79	22.70	0.00	0.03	0.15	4.00	0.12	100	68.78	100	100

Table 2. Evaluated properties of float glasses and replacement done by borax pentahydrate (BP).

Sample ID	Density, $g.cm^{-3}$	CTE, $x10^{-7} K^{-1}$ (50-300°C)	T_g (°C)	T_d (°C)	Dielectric Constant	Refractive Index, n (at 633 nm)	Transmission (%T), at 550 nm (t=2 mm)
F1	2.505	90.6	563	612	10.23	1.5182	90
F2	2.530	85.7	578	621	10.12	1.5228	88
F3	2.534	80.9	586	631	10.00	1.5297	88
F4	2.545	77.4	584	632	9.85	1.5333	88
F5	2.517	74.3	579	616	9.33	1.5337	86
F6	2.494	77.5	564	604	9.08	1.5332	90
F7	2.404	77.7	551	587	9.64	1.5261	89
F8	2.375	82.1	526	562	9.49	1.5168	89
Effect	Increase then decrease	Decrease	Increase then decrease	Increase then decrease	Decrease	Increase then decrease	Decrease

CTE : Coefficient of thermal expansion; T_g : Glass transition temperature; T_d : Dilatometric softening point

CONCLUSIONS

The study demonstrate that significant reductions in melting temperature of SLS glass have been achieved by adding boron-containing colemanite and BPH as alternative mineral sources for CaO and Na2O, respectively that decrease in energy consumption required for the glass production. Carbon-free alternate raw materials helped in minimization of the CO_2 emissions to atmosphere during their thermal decomposition.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Dircetor, CSIR-CGCRI for permission to present this paper. This work was sponsored by Borochemie (India) Limited.

REFERENCES

1. Energy efficient soda lime silicate glass compositions using borax pentahydrate, Basudeb Karmakar, Atiar Rahaman Molla, Anal Tarafder and Ranjan Sen (Turkey Patent no. EP2958866).
2. Novel Soda Lime Silicate Glass Composition Comprising Colemanite and A Process For The Preparation Thereof, Annapurna Kalyandurg, Kaushik Biswas, Atul Dnyaneshwar Sontakke and Ranjan Sen (Turkey Patent no. EP3004004).
3. Use of colemanite and borax penta-hydrate in soda lime silicate glass melting - A strategy to reduce energy consumption and improve glass properties, Ceramics International, Volume 48, Issue 1, 1 January 2022, Pages 1181-1190.

Synthesize, and Optical Properties of REI doped/undoped B_2O_3-Based Oxide Glass Materials

İdris Kabalcı[1], Jiri Zavadil[2], Petr Kostka[3], Ahmad Marzuki[4]

[1]Engineering Faculty, Uşak University, Uşak, Türkiye (idris.kabalci@usak.edu.tr)
[2]Institute of Photonics and Electronics, Academy of Science CR, Prague, Czech Republic (zavadil@ufe.cz)
[3]Institute of Rock Structure and Mechanics AS CR, Prague, Czech Republic (petr.kostka@irsm.cas.cz)
[4]Department of Physics, Sebelas Maret University, Surakarta 57126 Indonesia (amarzuki@mipa.uns.ac.id)

ABSTRACT
In this study, the synthesis, structural and optical properties of Rare-Earth Ion (REI) doped/undoped B_2O_3-based optical glass materials were investigated. The optical glass materials have been obtained by using the conventional melt-quenching technique at room temperature. In the beginning, the density of the bulk glass samples was measured by using Archimede's principle following the molar volume. Then, the structural and optical properties of the prepared optical glass materials were investigated considering systematic experimental techniques such as density and UV-VIS absorption spectrophotometers. Finally, the direct energy band gap was in the range of 3.5, 3.55, and 3.6 eV for the xZnO (x=45, 50, and 55 mol%), respectively.
Keywords: Borate glasses, optical properties, crystalline structure, energy band gap.

INTRODUCTION
Rare-Earth Ion (REI) doped/undoped borate-based (B_2O_3-based) optical glass materials have been investigated over the last years due to their variety of engineering applications such as transparent dielectric layer bulk lasers, optical fibers, and waveguide lasers and optical amplifiers. Borate-based (B_2O_3-based) optical glass materials exhibit different optical, thermal, and mechanical properties when compared with silicate, phosphate, tellurite, and fluorite glasses. B_2O_3-based glasses are found to be highly transparent in both visible and near-infrared regions (300 nm–6.0 μm) and can be produced over a large compositional range. In addition, they also show a more stable three-dimensional random network with triangular BO_3 and tetrahedral BO_4. Moreover, borate-based glass samples also show easily glass tendency due to the B^{3+} combination with oxygen in the network. The insertion of a small ZnO content at the expense of boric oxide was investigated for lithium tungsten borate glass. The incorporation of ZnO gives rise to the formation of very ionic chemical bonds and hence large electronic polarizabilities of both cation and oxide ions. It was shown that ZnO addition increased the transmission window of studied glass and also its transmittance.

Synthesize of the novel glass samples focus on the effect of the various glass compositions (x=45, 50 and 55mol%, xZnO) on the microscopic and optical parameters to be able efficient and advanced materials for technological innovations.

METHODS
Glass samples in the system REI doped/undoped $(95\text{-}x\text{-}y)B_2O_3\text{-}xZnO\text{-}5TiO_2\text{-}yEr_2O_3$, were prepared by the conventional melt-quenching method for various glass compositions x= 45, 50 and 55mol% (yEr_2O_3 ions (y=1.0, 0.2 and 0.5 mol%)). In this work, physical and spectroscopic properties of the REI doped/undoped borate-based (B_2O_3-based) optical glass

materials glass samples have been investigated using systematic experimental methods such as density, UV-VIS-NIR absorption spectrophotometer and PL.

RESULTS AND DISCUSSION

Novel optical glass samples with various compositions x=45, 50, and 55mol% (B_2O_3-xZnO-5TiO_2), (95-x-y)B_2O_3-xZnO-5TiO_2-yEr_2O_3 were prepared successfully where all the glass samples were transparent, colorless, light purple, homogeneous and nonfragile easily in the room temperature by using the conventional melt-quenching method. The density of the obtained glass samples increases with increasing the glass composition from 45 to 55 mol% due to the heavier Zn atomic mass when compared to Boron (10.81) and Titanium (47.88) in the glass network depicted in Fig.1.

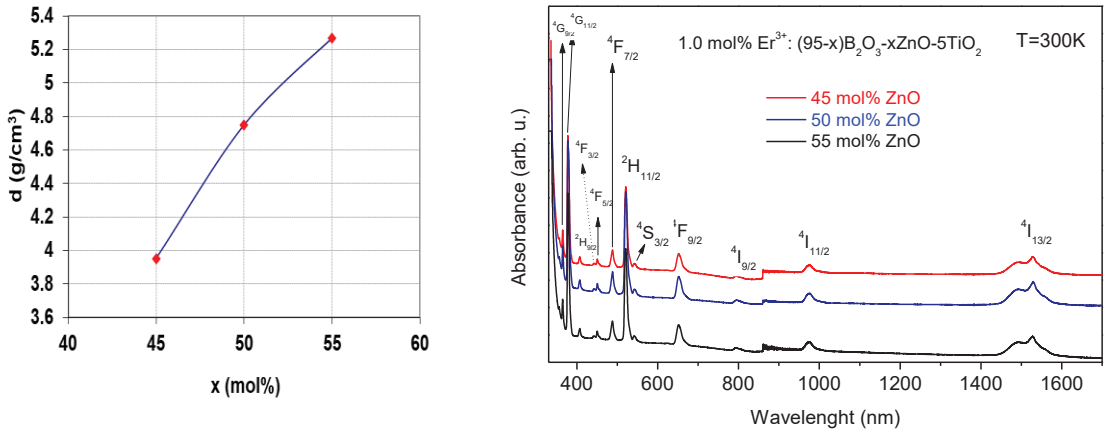


Fig.1. Density of the glass samples, and absorption spectrums for 1.0 mol% Er^{3+} doped/undoped BZT2, BZT5 and BZT3 glass materials.

The absorption spectrum of 1.0 mol% er2o3 doped bite glass is shown in fig.1. in particular, the absorption bands corresponding to electronic transitions from the ground state of Er^{3+} ions embedded in the host glass from ground state absorption of $^4I_{15/2}$ into excited states $^4G_{9/2}$, $^4G_{11/2}$,$^4F_{9/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ and $^4I_{13/2}$ have been found and the peaks located at 364, 377, 406, 441, 448, 488, 521, 541, 651, 792, 974, and 1530 nm which might be used for further analysis, respectively.

CONCLUSIONS

Novel compositions based on (95-x)B_2O_3-xZnO-5TiO_2 glass samples fabricated and their structural and optical properties examined by several systematic experimental techniques. The density of the samples shows dependence on the glass compositions due to an increase from 3.95 to 5.27 g/cm^3. The structure also shows the crystalline phases affected by increasing ZnO compositions. The crystalline phases were determined as $Zn_3(BO_3)_2$ and TiO_2.

REFERENCES

Öz B., Kabalci İ., Öveçoğlu M.L., Özen G., Thermal properties and crystallization behavior of some TeO_2-K_2O glasses, Journal of the European Ceramic Society, 27, 1823-1827, 2007.

Ding M., Lu C., Cui Q., Ni Y., Xu Z., Fabrication and characterization of B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O glass system for transparent dielectric layer, Ceramics International 40, 233-239, 2014.

Çinko Borasilikat Camların Üretilerek Alternatif Radyasyon Zırh Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi

M. Kamislioglu[1], Y. Karabul[2], B. Buyuk[3], I. Kocak[3], O. Keskin[1]

[1]Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü (mkamislioglu@bandirma.edu.tr)
[2]Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü (karabul@yildiz.edu.tr)
[3]Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü (bbuyuk@bandirma.edu.tr)

GİRİŞ

Camlar farklı amaçlar için kullanım yaygınlığı olan bir mühendislik malzemesidir. Özellikle borosilikat camlar ile baryum ve bor türevleri taşıyan özel optik camlar da nispeten geniş kullanım yaygınlığına sahiptirler. Farklı tip camlar, radyasyonun tipine ve enerjisine bağlı olarak benzer davranış desenleri gösterse de yapısında bulunan asal ve tali elementlere göre farklı karakterizasyonlara sahiptirler. Gelişen teknolojinin gereği olarak radyasyonun özellikle tıp, sanayi ve nükleer süreçlerde kullanım yaygınlığının artmasıyla birlikte, radyasyon koruyucu alternatif yeni nesil malzemelerin geliştirilmesi literatüründe gün geçtikçe önem kazanan bir konu olmuştur. Günümüzde camlar, görünür ışığa karşı iyi şeffaflık, yüksek yoğunluk, imalat kolaylığı ve toksik olmama gibi olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle geleneksel koruyucu malzemelerin yerini alabilecek, gelecek vadeden alternatif/yenilikçi malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada, ZnO-B_2O_3-SiO_2- cam sistemine Gd_2O_3'ün farklı oranlarda katkılanmasıyla, farklı camlar üretilerek deneysel ve teorik olarak gama radyasyonu karşısındaki davranışları incelenmiştir.

METOTLAR

Deneysel olarak çinko-borosilikat camlarının yapımında, dökülecek cam malzemenin yapımı için epoksilere takviye elemanı olarak bizmut oksit kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, cam dökümü için gereken malzemeler referans gösterilen BAP projesinden temin edilmiştir. Malzemelerin yüzdelik değerleri hesaplanıp bir tartıda değerleri tartılıp daha sonra bir kaba konulup kapta karışımı yaklaşık 20 dakika döverek karışması Marmara Üniversitesinde yapılmıştır. Karışımın sıvı hale gelmesi için gerekli sıcaklığın 1200 ^{0}C derece olması gerekli bunun için fırınımıza malzememizi koyduğumuzda sıcaklığın 1200 ^{0}C derece olana kadar bekleyip daha sonra 4 saatlik bir sure bekleyip sıvı hale gelmesini sağlanmıştır. Bir yandan sıvımızın cam haline geleceğinden bir demir kalıba koymamız içinde demir kalıbında başka bir fırında 450 ^{0}C dereceye kadar ısıtılmış daha sonra geçen süre sonunda kalıba elde edilen sıvının dökülmesiyle cam yapıyı oluşturduk daha sonra bu işlem 4 defa tekrarlanarak istatistik hata belirlenmiştir. Burada bizmut oksitin yüzdece değeri artırılarak Tablo 1 de verilen S1, S2, S3, S4 ve S5 camları dökülmüştür.

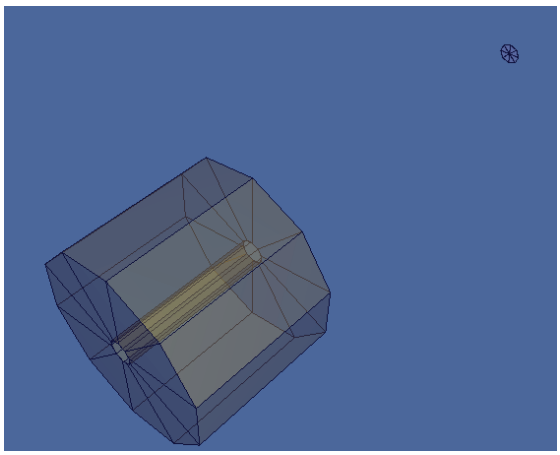
BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüksek atom numarası ve yoğunluğu ve yüksek cross-section değerine sahip olması nedeniyle Gadolinyum (Gd), bu çalışmada radyasyon koruyucu camlar için en iyi aday olarak kabul edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada üretilen camların radyasyon zayıflatmalarını belirlemek için Şekil 1.de verilen simülasyon geometrisi MCNP 6 programı ile kurulmuştur.

Üretilen camların radyasyon zırhlama ölçümü yapmak için NaI(Tl) dedektörü kullanılmıştır. Ağırlıkça %5 ile %30 arasında değişen miktarlarda mikro boyutlarda Bi_2O_3 takviye içeren epoksi temelli kompozitlerin deneysel ve MCNP 6 simülasyonundan elde edilen radyasyon zırhlama parametreleri üç radyoaktif kaynaktan yayınlanan 81 keV 356 keV Ba(133) 662 keV Cs(137) 1173 keV ve 1332 keV Co(60) enerjili fotonlar için sırasıyla hesaplanmıştır. Tüm camlar üretildikten sonra lineer zayıflama katsayısı ölçümleri yapılmış ve en iyi zırhlayıcı özelliğe sahip camın BGd5 kodlu cam olduğu belirlenmiştir.

Tablo 1. Üretilen cam kompozitler ve kodları

Kod	Bileşik	Kısaltma
S1	$60ZnO\text{-}30B_2O_3\text{-}10SiO_2$ (Referans)	BGd
S2	$57.5ZnO\text{-}30B_2O_3\text{-}10SiO_2\text{-}2.5Gd_2O_3$ (% 2.5)	BGd0.5
S3	$55ZnO\text{-}30B_2O_3\text{-}10SiO_2\text{-}5Gd_2O_3$ (% 5)	BGd1
S4	$50ZnO\text{-}30B_2O_3\text{-}10SiO_2\text{-}10Gd_2O_3$ (% 10)	BGd3
S5	$40ZnO\text{-}30B_2O_3\text{-}10SiO_2\text{-}20Gd_2O_3$ (% 20)	BGd5



Şekil 1. MCNP 6 ile kurulan simülasyon geometrisi (fotonlar için)

VARILAN SONUÇLAR

Camların beton ve kurşuna göre en büyük avantajları saydam olmalarıdır. Bu özellikleri sayesinde camlar, radyoaktif ortamda içerinin görülebileceği bir pencere oluşturma fırsatı sunmaktadır. Camların bir diğer avantajı ise çok bileşenli olarak hazırlanabilmeleri olup, cam sistemin içine eklenebilecek farklı bileşenler sayesinde, camın istenilen özelliklere (optik, fiziksel, ısıl, kimyasal, zırhlama vb.) sahip olması sağlanabilmektedir. Bu çalışmada camların bu üstün özelliklerinin radyasyon zırhlayıcılığına etkisi belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından BANU-BAP-21-1003-016 numaralı proje ile desteklenmiştir.

REFERANSLAR

[1] Martz, R. L. (2017). The MCNP6 Book on Unstructured Mesh Geometry: User's Guide for MCNP6. 2. *a) embee14 Results, Linear Elements(b) embee14 Uncertainties, Linear Elements*.

BORLU FİBER ve KOMPOZİT MALZEMELER

BORON FIBER AND COMPOSITE MATERIALS

Design and Development of Multi-Functional Hexagonal Boron-Nitride (H-BN) Reinforced Thermoset and Thermoplastic Hybrid Composites for Thermal Management in Aerospace Systems

Mehmet Yıldız

Faculty of Engineering and Natural Sciences, Sabanci University, Tuzla, Istanbul 34956, Turkey
Integrated Manufacturing Technologies Research and Application Center, Sabanci University, Tuzla, 34956, Turkey
Composite Technologies Center of Excellence, Istanbul Technology Development Zone, Sabanci University-Kordsa, Pendik, Istanbul 34906, Turkey

Boron in Turkey: **T**urkey holds 73% of the world's boron reserves according to state-owned mining company Eti Maden, which controls nearly 63% of the boron market. The usage of boron has increased considerably, and this trend is likely to continue due to the increasing product demand from end-use industries. Energy and Natural Resources Minister of Turkey, Mr. Fatih Dönmez, earlier stated that Turkey sold a total of 2.6 million tons of boron products, 2.5 million tons of which were exported, in 2021, setting a record by crossing the $1 billion mark. Most of the exports in the first half of this year were shipped to China, the U.S., India, the Netherlands and Russia. In addition to expanded mining works, Turkey has also ramped up investments to set up new facilities to enlarge its production capacity. It is soon expected to complete the construction of a major boron carbide plant in Balıkesir province in the Marmara region. Eti Maden will begin to produce lithium from boron wastes in a domestic lithium facility in 2022. These and other emerging uses of boron will make boron mineral even more valuable, which will generate significant economic benefits in Turkey.

Composite materials in the areospace industry and additive manufacturing: Aerospace manufacturers have turned their attention towards fiber reinforced composite material since it enables significant weight reductions and cost savings compared with conventional aerospace materials, such as aluminum. Thermoset matrix composites have been the composite material of choice in recent years owing to their perceived high quality, competitive pricing, more mature manufacturing process and well-established supply chain. They found application in diverse areas, including primary structural applications. Thermoplastics, in contrast, have been considered a costlier option and hence were mainly used in small semi-structural applications, such as clips and brackets. These perceptions are now changing, and high performance thermoplastics such as PEEK (polyetherether-ketone), PEKK (polyetherketoneketone) and PPS (polyphenylene sulfide) are increasingly being considered for new applications in primary structural components, such as stringers or stiffeners, wing boxes and fuselage panels. All three are semicrystalline thermoplastics with superior chemical and heat resistance and the ability to withstand high mechanical load. PEEK and PEKK in particular are well suited for the creation of large structural components. The main advantage of thermoplastics over thermosets is that prior to curing, they have an unlimited shelf life at room temperature and do not require refrigeration. Also, recycling is possible with thermoplastics. They can be remelted and reformed, offering flexibility and sustainability advantages.

From the manufacturing point of view, the aerospace industry has been plagued by manufacturing challenges— limited capacity, complex geometries, strength requirements, and temperature resistance requirements, just to name a few. However, parallel to the importance given to high performance thermoplastics, companies in the aerospace industry are quickly realizing the value of additive manufacturing and strategically investing on it for various manufacturing processes. The aerospace 3D printing market is expected to grow beyond $3 billion by 2022 due to the growing demand for lightweight 3D printed parts for aircraft engines. It is also a pioneering sector for additive manufacturing and is paving the way to serial production.

Need for thermal management in aerospace industry: Thermoset and thermoplastic composite materials have poor thermal conductivity due to the nature of polymers. The low thermal conductivity of these materials limits their applications significantly in the aerospace components where the thermal management is critical. With increasing demand in miniaturization, thermal dissipation becomes critical for the performance, reliability, longevity, and safety of various products, such as electronic and optoelectronic devices, lithium ion batteries, and micromachines. The generated heat should be dissipated efficiently to ensure thermal stability and prevent material failure. The development of efficient thermal management materials is one of the bottlenecks for the further advancement of electronic devices. Highly thermal conductive and electrical insulating polymeric composites have significant potential to solve the overheating problem of electronic devices.

Potential use of hexagonal boron nitride in thermal management: Hexagonal boron nitride (h-BN), isostructural to graphite, is a ceramic material known for its high thermal conductivity, inertness, and tribological properties that render it interesting as lubricant and high-temperature ceramic material. Moreover, h-BN owns excellent insulation properties are 5.2 eV band gap and 35 V/μm breakdown strength. This allows h-BN to be used under conditions that require insulation and heat dissipation, which is different with graphene. Due to their high thermal conductivity, the incorporation of h-BN fillers assists the formation of a three-dimensional continuous heat conduction structure that enhances the thermal conductivity of the traditional areospace composites, yet electrical-insulating.

In this talk, I will eloborate on our research activities and their outcomes on nano and micro h-BN particles reinforced thermoplasctic and thermoset matrix composite materials with the emphasis on;

- surface functionalization of micro and nano h-BN particles for better dispersion in epoxy matrix
- manufacturing, and characterization of h-BN reinforced carbon fiber/epoxy composites
- deposition of h-BN particles on reinforcing carbon fabrics by electrospraying
- the synergetic effect arising from the combined usage of the electrosprayed and dispersed h-BN particles,
- h-BN reinforced thermally-conductive/aerospace-grade PEEK polymeric films for the thermoplastic prepreg systems,
- h-BN reinforced thermally-conductive/aerospace-grade polymeric PEEK compounds in the form of well-mixed powders which is suitable for the selective laser sintering
- h-BN reinforced thermally-conductive aerospace-grade polymers in the form of filaments which can be used for the components manufactured by 3D printing,
- manufacturing and characterization of h-BN reinforced carbon fiber/epoxy composite products with high thermal conductivity and preserved mechanical integrity,
- the production and characterization of h-BN particle-reinforced PEEK compounds having different metallic additives for cost reduction.

Ölçeklendirilebilir, Film Ekstrüzyonu ve Enjeksiyon Prosesine Uygun Yüksek Termal İletkenliğe Sahip Hekzagonal Bor Nitrür Dolgulu PEEK Kompound Üretimi

Saher Gul[1,2], Selin Arican[3], Murat Cansever[3], Bertan Beylergil[4], Mehmet Yildiz[1,2], Burcu Saner Okan[1,2]

[1]Sabancı Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanomühendislik, Tuzla, 34956, İstanbul
[2]Sabancı Üniversitesi, Tümleştirilmiş Üretim Teknolojileri ve Araştırma Merkezi, Kompozit Teknolojileri Mükemmeliyet Merkezi, Pendik, 34906, İstanbul
[3]Eurotec Engineering Plastics, Avrupa Serbest Bolgesi, Avrasya Bulvari No:8, 59930, Tekirdag
[4]Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Alanya, 07450, Antalya
(burcu.saner@sabanciuniv.edu)

GİRİŞ

Thermoplastikler, polimerin yapısı nedeniyle düşük termal iletkenliğe sahip malzemelerdir (0.2–0.3 W/m.K). Son yıllarda, havacılıkta polieter-eter-keton (PEEK) matrisli kompozitler yüksek sıcaklığa maruz kalan uçak bileşenlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Oluşan atık ısının bu bileşenlerde hasara neden olmadan dağıtılması için yüksek termal iletkenlik katsayısı sahip fonksiyonel yeni PEEK kompozit sistemlerin geliştirilmesi ihtiyacı doğmaktadır (Yan vd. 2014; Yu vd. 2012).

Bor nitrür (BN) üç farklı kristal formu bulunmaktadır. Bunlar, (i) kübik, (ii) hekzagonal, (iii) würtzit'dir. Hekzagonal yapıda olanlar (h-BN), diğer kristal formlarına göre en yaygın kullanılan yüksek termal iletkenliğe sahip malzemelerdir. h-BN partikül takviyeli PEEK kompozitler, ısıl yönetim gerektiren uçak bileşenlerinde kullanılabilir. Bu çalışmada, çift vidalı ekstrüder kullanılarak mikron boyutta h-BN partikül takviyeli PEEK kompozit kompoundlar, endüstriyel ölçekte üretilmiştir. Ağırlıkça farklı oranlarda mikron partikül takviyesinin, PEEK'in çekme mekanik özelliklerine ve termal iletkenlik katsayısına (k) etkisi incelenmiştir.

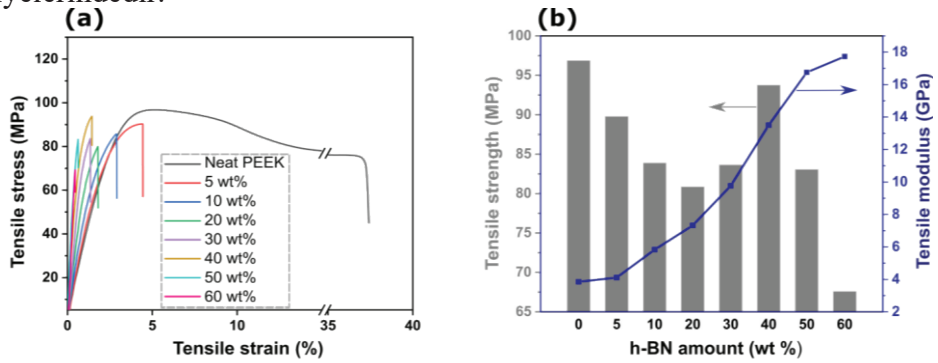
METOTLAR

Çift vidalı ekstrüder yardımıyla ağırlıkça farklı oranlarda (ağırlıkça: 0-60%) mikro boyutta h-BN partiküller PEEK matris malzeme ile karıştırılarak h-BN/PEEK kompoundlar üretilmiştir. Üretilen h-BN/PEEK kompoundlardan enjeksiyon kalıplama yöntemi ile deney numuneleri üretilmiştir. Üretilen kompozit numunelerin çekme özellikleri belirlenmiştir. Kompozitlerin düzlem içi ve kalınlık boyunca ısıl iletkenlik katsayıları (k), sıcak disk yöntemi ile TPS 2500 S cihazı ile belirlenmiştir.

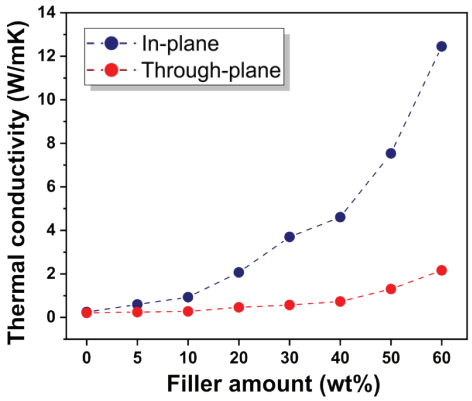
BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 1(a)'da PEEK ve farklı oranlarda h-BN katkılı PEEK kompozitlerin çekme yükü altında elde edilen gerilme-gerinim eğrileri verilmiştir. Beklendiği gibi, sistemdeki h-BN katkısı arttıkça malzeme daha gevrek bir davranış göstermektedir. Referans PEEK malzemeye göre, h-BN katkılı kompozitlerin çekme uzama değerleri oldukça düşüktür. Malzemenin elastik modül değerleri, h-BN miktarı arttıkça sürekli olarak artmaktadır. Bu durum, partiküllerin polimer zincirlerinin hareketini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır. %60 h-BN katkısı ile elastik modül değerinde 4.6 kat seviyesinde artış sağlanmıştır. Şekil 1(b)'de görüldüğü gibi, elastik modül değerleri partikül miktarı ile sürekli olarak artarken, çekme mukavemet değerlerinde düşüş görülmektedir. Bunun nedeni, yüksek miktarda h-BN partikül sisteme

ilave edildiğinde bu partiküller, matris içerisinde gerilme yığılmalarına sebep olmaktadır. Şekil 2'de termal iletkenlik deney sonuçları gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, sistemdeki h-BN miktarı arttıkça termal iletkenlik katsayısı artmaktadır. Sisteme eklenen h-BN partiküller, PEEK içinde termal iletkenliği sağlayan üç boyutlu bir ağ oluşturmaktadır. Sisteme eklenen h-BN miktarı arttıkça daha yoğun termal iletken ağ oluşmaktadır. Referans PEEK termal iletkenlik değeri 0.253 W/m-K iken, %60 oranında h-BN yüklemesi ile düzlem içi termal iletkenlik değeri 12.451W/m-K'e ulaşmaktadır. Düzlem dışı termal iletkenlikte artış yaklaşık 10 kat seviyelerindedir.



Şekil 1: (a) Çekme yükü altındaki deney numunelerinin gerilme-gerinim eğrileri (b) h-BN miktarı ile çekme mukavemet ve çekme modül değerlerinin değişimi



Şekil 2: h-BN miktarı ile düzlem içi ve kalınlık boyunca termal iletkenlik katsayısındaki değişim

VARILAN SONUÇLAR

Ağırlıkça %60 mikron boyutta h-BN ilavesi PEEK matrisin elastik modül değerinde %460 seviyesinde artış sağlamıştır. h-BN partiküllerin, PEEK matrisin düzlem içi ve kalınlık boyunca termal iletkenlik değerini sırasıyla 50 kat ve 10 kat arttırabildiği gösterilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TENMAK-BOREN (Proje no: 2020-31-07-15-002) tarafından desteklenmiştir. Yazarlar, desteklerinden dolayı TENMAK-BOREN'e teşekkür eder.

REFERANSLAR

Yan H, Tang Y, Su J, Yang X. Enhanced thermal–mechanical properties of polymer composites with hybrid boron nitride nanofillers Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process 114 331–337, 2014.

Yu J, Huang X, Wu C, Wu X, Wang G, Jiang P. Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties. Polymer 53 471-480, 2012.

Ağ.%5-15 TiB_2 İçeren Fe_3Al Kompozitlerin Yerinde (İn situ) Üretimi ve Karakterizasyonu

Neşe Öztürk Körpe[1], Berna Paşaoğlu[1], Cemal Erdem Metin[1], Yasemin Ece Özen[1]

[1] Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Eskişehir
(neseoz@ogu.edu.tr)

GİRİŞ

Fe_3Al esaslı alaşımlar, düşük yoğunluk, yüksek aşınma direnci ve yüksek sıcaklıkta oksit ve sülfür atmosferlerindeki mükemmel korozyon direnci gibi özelliklerinden ve nispeten düşük maliyetlerinden dolayı önemli olup, düşük kırılma tokluğu ve sertliğinden dolayı, tribolojik uygulamalarda kullanımları kısıtlıdır. Takviye olarak TiB_2, TiN, TiC, WC, Al_2O_3 ve ZrO_2 gibi seramik bileşenlerin eklenmesinin, demir alüminidlerin oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerini, aşınma direncini ve yüksek sıcaklık dayanımını, doğal oksitlenme direncini bozmadan etkili bir şekilde iyileştirdiği kanıtlanmıştır.

Bu çalışmada, Fe_3Al-ağ.%5TiB_2 ve Fe_3Al-ağ.%15TiB_2 stokiyometrisine uygun olarak hazırlanan Fe-Al-Ti-B elementel toz karışımları 200 rpm'de 1 saat karıştırılmış ve 200 barda preslenmiştir. Ardından yanma sentezi ile in situ kompozitler üretilmiştir. Arşimet Metodu ile yoğunluklar ölçülerek optik mikroskop(OM) ve Tarayıcı Elektron mikroskobu(SEM/EDS) ile mikroyapı incelemeleri yapılmış, X-ışınları kırınım (XRD) metodu ile faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak %15 TiB_2 numunesi için titanyum borürler elde edilebilmiş ve bu numunelerde yüksek sertlik değerleri ölçülmüştür.

METOTLAR

Malzeme

Çalışma kapsamında, eldivenli hazne içerisinde saf elementel Fe, Ti, Al ve B kullanılarak hazırlanan Fe_3Al-%5TiB_2 ve Fe_3Al%15TiB_2 sitokiyometrisindeki toz karışımları, 200 bar basınç altında hidrolik preste 5 dakika boyunca preslenerek silindir numuneler elde edilmiştir. Presleme işleminden sonra numuneler prosesler için tasarlanmış fırında atmosfer ortamında malzeme çevresinden ısıtmayı sağlayacak rezistanslar yardımıyla 550 ºC civarına kadar ısıtılmıştır. Numunenin tüm hacminde reaksiyon başlamış ve yine kendiliğinden ilerleyerek işlem tamamlanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yöntemi ile üretilen numunelerin arşimed ile yoğunluk değerleri ölçülmüş(Tablo1) ve daha sonra optik mikroskop ve elektron mikroskobisi incelemeleri(Şekil 1) yapılmıştır.

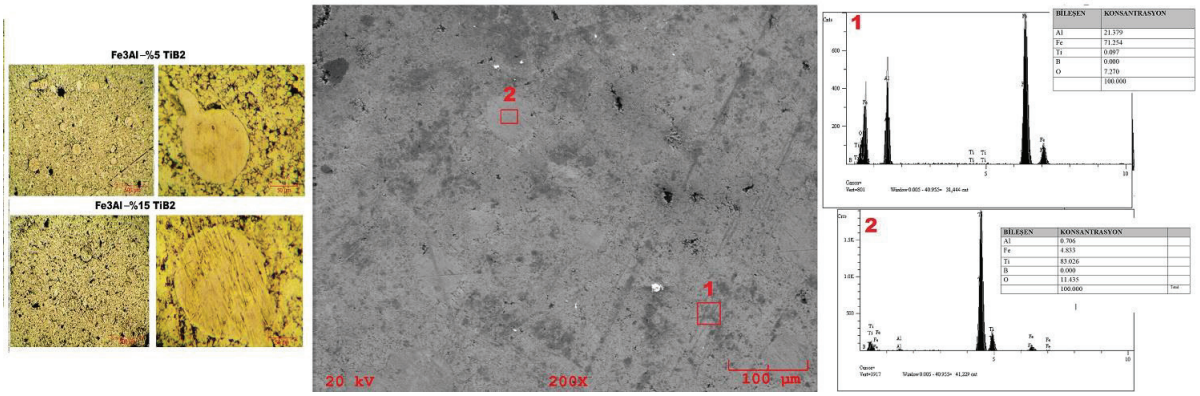
Sertlik değerleri, metalografik olarak hazırlanan numunelerden 100 gram yük altında 10 saniye boyunca uygulanarak, 5 farklı ölçümün aritmetik ortalamasının alınması ile tespit edilmiştir(Tablo2).

Tablo1. Arşimet yoğunluk ölçüm sonuçları.

Numune	Yoğunluk Değerleri(gr/cm^3)
Fe_3Al-%5TiB_2	4,919
Fe_3Al-%15TiB_2	4,255

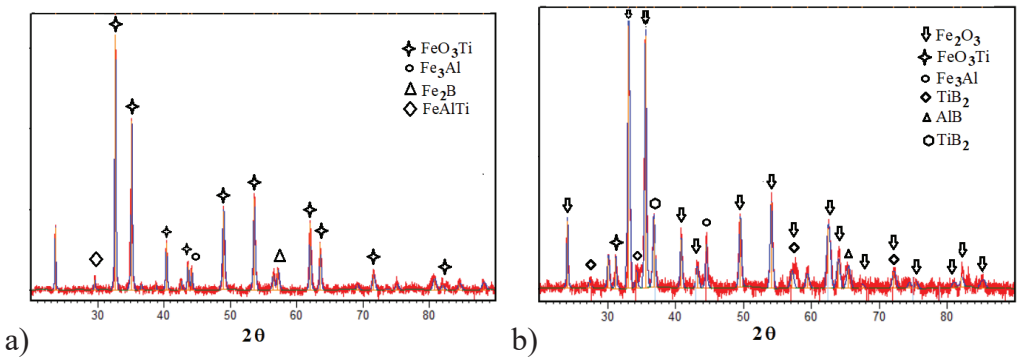
Tablo2. Mikrosertlik Ölçümleri.

T=10 sn Yük=100 grf	Fe_3Al-%5TiB_2	Fe_3Al-%15TiB_2
Yuvarlak Bölgeler	495 HV	659 HV
Matris	162 HV	356 HV



Şekil 1. 200 Bar presleme basıncında preslendikten sonra yanma sentezi uygulanan numunelerin optik ve elektron mikroskobu görüntüleri.

Numunelerin XRD analizlerinde(Şekil 2) Fe_3Al-ağ.%5TiB_2 numunesinde Fe_3Al, Fe_2B, FeAlTi fazları tespit edilmiştir. Öte yandan yüksek oranda Ti ve B içeren numunede Fe_3Al ve TiB_2 fazları oluşumu sağlanabilmiştir. Bunun yanı sıra her iki numunede işlem sırasında oksitlenmeden kaynaklanan reaksiyon ürünleri de tespit edilmiştir(Fe_2O_3, FeO_3Ti).



Şekil 2. Numunelerin XRD analizleri a) Fe_3Al-ağ.%5TiB_2, b) Fe_3Al-ağ.%15TiB_2.

Her iki numune için alınan optik mikrograflarda yuvarlak alanlar ve matris şeklinde yapı gözlenmiştir. %15 TiB_2 bileşimi için optik mikrografta yuvarlak alanların daha büyük oldukları gözlenmiştir.

Numunelerin XRD analizlerinde Fe_3Al fazının yanı sıra işlem sırasında oksitlenmeden kaynaklanan reaksiyon ürünleri tespit edilmiştir(Fe_2O_3, FeO_3Ti). Öte yandan yüksek oranda Ti ve B içeren numunede TiB_2 fazı oluşumu sağlanabilmiştir. Sertlik ölçümlerinde Fe_3Al%15TiB_2 sitokiyometrisindeki numune için literatüre göre yuvarlak bölgede 659 HV olarak yüksek sertlik değerleri (Fe_3Al nin literatürde elde edilen sertlik değeri 360 HV) elde edilmiştir. Bu artışın borürlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ağ.%5-15 TiB_2 içeren Fe_3Al Kompozitlerin yerinde (İn-situ) üretiminde koruyucu atmosfer şartları ya da vakum ortamında sentezleme yapıldığında oksit oluşumları engellenebilecektir.

KAYNAKLAR

Palm, M., Stein, F., Dehm, G., Iron Aluminides. Annu. Rev. Mater. Res. 49, 297–326, 2019.

Deevi, S.C., Sikka, V.K., and Liu, C.T., , Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides. Materials Science. 42,177-192,1997.

Zamanzade, M., Barnoush, A., Motz, C. A. Review on the Properties of Iron Aluminide Intermetallics. Crystals. 6, 10, 2016.

Alman, D.E., Hawk, J.A.,Tylczak, J.H., Doğan, C.P.,Wilson, R.D.Wear of iron–aluminide intermetallic-based alloys and composites by hard particles. Wear 251, 875–884, 2001.

Sundar R.S., Sastry D.H.. Creep Behavior of Fe_3Al Based Alloys in DO_3 Phase Field, Intermetallics 8, 1061-1065, 2000.

Zırh Uygulamalarına Yönelik B_4C-SiC- TiB_2 Seramiklerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

Besim Gökçe Dara[1], Gamze Uysal Sapancı[1]

[1]Roketsan Elmadağ- Ankara
(gdara@roketsan.com.tr ; gamze.sapanci@roketsan.com.tr)

GİRİŞ

Bor karbür (B_4C) hafif ve yüksek sertliği nedeniyle zırh uygulamalarında en yaygın kullanımı olması gereken malzemedir. Ancak, maliyetinin yüksekliği önündeki en önemli engellerden bir tanesidir. Diğer yandan, sinterlemesi çok zor olup teorik yoğunluğa getirmek için 2200°C civarı sıcaklıklarda sıcak pres (HP) ile sinterlemek gerekmektedir. Buna rağmen monolitik B_4C'ün mekanik özellikleri endüstriyel uygulamalarda kullanmak üzere yeterince iyi değildir. Bu nedenle, SiC, TiC, ZrB_2 ve benzeri farklı bileşiklerin ilavesi ile B_4C içeren kompozit malzeme üretimi üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu bileşiklerin ilavesi hem özellikleri iyileştirmekde, hem de sinterleme sıcaklığını düşürmektedir.

Bu çalışma kapsamında B_4C matrise SiC ve TiC ilavesi yapılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde 3'lü karışım (B_4C-SiC-TiC) ile ilgili az sayıda çalışmanın varlığı tespit edilmiştir. B_4C'ün özelliklerini geliştirmek için B_4C, SiC veya TiC başlangıç tozlarının karışımının sıcak preslenmesi ile in-situ kompozitler üretilmektedir. Her ne kadar B_4C, SiC ve TiC başlangıç tozları kullanılsa da, nihai kompozit malzeme B_4C ve TiC'ün reaksiyona girmesi nedeniyle nihai kompozisyon B_4C, SiC, TiB_2 ve C fazlarını içermektedir. Yeni oluşan TiB_2 ve C, B_4C tanelerinin içinde veya tane sınırlarında yer almaktadır. Diğer taraftan, bu çalışmalarda malzemenin mikroyapısı ve oluşan faz ve benzeri konularda herhangi bir bilgi verilmemiştir (1-5). Bu çalışmanın amacı sertlik – tokluk – maliyet – hafiflik - performans ilişkisini sağlayacak optimum B_4C - SiC - TiB_2 kompozisyonları tasarlayarak yeni malzemeler üretmektir. Ayrıca, B_4C'e SiC ve TiC ilavelerinin de etkilerini ayrı ayrı incelemektir.

METOTLAR

Optimum kompozisyonlara ait karışımlar eksenel değirmende 300 dev/dk hızla 90 dakika öğütülerek kurutulduktan sonra spark plazma sinterleme cihazında 30 MPa basınç altında 1900°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yoğunlaştırılmıştır. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları ölçülerek, uygun yoğunluk değerine sahip olanlar presleme eksenine paralel yönde iki parçaya kesilip kesilen yüzey parlatıldıktan sonra Vickers ucu kullanılarak 5 kg yük altında sertlik değerleri ölçülmüş ve çatlak izleri ışık mikroskobunda görüntülenerek ölçülen çatlak uzunluklarından kırılma toklukları hesaplanmıştır. Bu numunelerin mikroyapıları ise taramalı elektron mikroskobu (SEM – Zeiss Supra 50VP), geçirimli elektron mikroskobu (TEM – Jeol 2100F), taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) ve bu cihazlara bağlı olarak çalışan enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi (EDS - Jeol) kullanılarak incelenmiştir. Kesilen parçalardan birer tanesi ise öğütülerek Cu-Kα x-ışını kaynağına sahip x-ışınları difraktometresi (XRD - Rigaku) kullanımı ile oluşan yeni fazlar belirlenmiştir. Sertlik-tokluk ve yoğunluk değerleri en uygun malzemeler daha sonra sıcak pres ile sinterlenerek test numuneleri hazırlanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında monolitik B_4C seramiklerinin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacı ile farklı oranlarda sırası ile SiC, TiC ve SiC-TiC katkıları yapılarak spark

plazma sinterleme metodu ile üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. SiC ilavesi, sertliği düşürürken kırılma tokluğuna fazla etki etmemiştir. Ancak, SiC'ün bulk yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle de üretilen malzemenin bulk yoğunluğu beklenildiği üzere artmıştır. TiC ilavesi, sertliği düşürürken kırılma tokluğuna fazla etki etmemiştir. Ancak, TiC'ün bulk yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle de üretilen malzemenin bulk yoğunluğu beklenildiği üzere SiC örneğinde olduğu gibi artmıştır. SEM ile yapılan mikroyapı incelemelerinde, saf B_4C'e ve B_4C-SiC kompozitine oranla TiC ilavesinin daha fazla grafit içerdiği belirlenmiştir. Bunun sebebi B_4C ile TiC'ün reaksiyona girip TiB_2 ve kalıntı C oluşturmasıdır. B_4C-SiC-TiC kompozitinde kırılma tokluğunu daha da artarken sertlikte düşüş meydana gelmiştir. Kırılma tokluğu, sertlik ve mikroyapı sonuçları incelendiğinde optimum kompozisyon değerleri belirlenmiştir.

Tablo 1. Kompozisyonlar ve Özellikleri

Kompozisyon (B_4C-SiC-TiC)	**Sinterleme Sıcaklığı ve Süresi (°C)-(Saat)**	**Sinterleme Atmosferi**	**Isıtma Hızı (°C/dk)**	**Kırılma Tokluğu ($MPam^{1/2}$)**	**Sertlik (GPa) (HV5)**	**Yoğunluk (g/cm^3)**
100-0-0	1950-4	Argon	15	5,05 ± 0,29	32,26	2,511
87-13-0	1950-4	Argon	15	5,02 ± 0,15	31,16	2,602
90-0-9	1950-4	Argon	15	6,39 ± 0,18	31,84	2,638
75-15-10	1950-4	Argon	15	6,40 ± 0,17	26,72	2,750
70-10-20	1950-4	Argon	15	6,87 ± 0,50	23,44	2,863

VARILAN SONUÇLAR

SiC ilavesi sertlik ve ağırlığı artırırken sistemde mevcut grafit miktarını azalttığı için kırılma tokluğunu düşürmektedir. Sisteme ilave edilen TiC'ün tamamı TiB_2 ve grafite dönüşmektedir. Grafit tokluğu artırırken sertliği düşürmektedir. TiC her ne kadar TiB_2'ye dönüşse de malzemenin yoğunluğunu artırmaktadır.

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışma Prof. Dr. Alpagut Kara, Prof. Dr. Ferhat Kara, Prof. Dr. Servet Turan'ın değerli katkıları ile ROKETSAN tarafından finanse edilerek gerçekleştirilmiştir.

REFERANSLAR

[1] Han, Jae-Ho; Park, Sang-Whan; Kim, Young-Do, Reaction synthesis and mechanical properties of B4C-based ceramic composites Materials Science Forum, 534-536, p917-920, 2007.

[2] Kovziridze, Z., Nizharadze, N., Tabatadze, G., et al. Multifunctional hetero-modulus composites in the B4C -BN-TiC-SiC-C system, Journal of The European Ceramic Society, 31, 1921-1926, 2011.

[3] Sahin F.C., Apak B., Akin I., Kanbur H.E., Genckan D.H., Turan A., Goller G., Onuralp Yucel, Spark Plasma Sintering of B4C-SiC Composites, Solid State Sciences 1660-1663, 2012.

[4] Zhang Zhi-Xiao; Du Xian-Wu; Xing Wei-Hong; et al. Effect of SiC Content on B_4C-SiC Composites Fabricated by Mechanical Alloying-hot Pressing Journal of Inorganic Materials, 29, 695-700, 2014.

[5] Zhang, Zhixiao; Xu, Chongjun; Du, Xianwu; et al. Synthesis mechanism and mechanical properties of TiB_2-SiC composites fabricated with the B_4C-TiC-Si system by reactive hot pressing, Journal of Alloys And Compounds, 619, 26-30, 2015.

Öğütülmüş Kolemanit ve Disodyum Oktaborat Tetrahidrat Bor Katkılı Polipropilen Malzemenin Aşınma ve Termal Özellikleri

Işılay Öner[1],Tülin Şahin[2]
[1]Kocaeli Üniversitesi Makine Müh. (195109064@kocaeli.edu.tr, isilayydede@gmail.com)
[2]Kocaeli Üniversitesi Makine Müh. (tulsah@kocaeli.edu.tr)

GİRİŞ

Polimer malzemeler genel olarak düşük maliyete sahip olmaları, seramik ve metal malzemelere göre daha kolay işlenebilmeleri gibi olumlu özelliklerinin yanında, yüksek nem absorbsiyonu ve termal genleşme, düşük termal dayanım ve elastik özellikleriyle bilinir (Kaw, 2006; Biron, 2013). Fakat polimerler, partikül ve/veya elyaf ile takviye edilerek elde edilen kompozit malzemelerin, saf polimerlerin yeteri kadar iyi olmayan özelliklerini geliştirdiği ve mevcut özelliklerini daha da iyileştirdiği bilinmektedir.

Makine mühendisliğinde yatak malzemesi olarak kullanılan polimerin çeşitli dolgu ve katkı türleri için literatürde birçok çalışmaya rastlanmıştır. Fakat mevcut çalışmalarda polipropilenin kolemanit ve ED-67 ile katlandırıp aşınma ve termal özelliklerinin incelendiği çalışmalar yeterli değildir. Bu çalışmanın amacı polipropileni kolemanit ve ED-67 bor maddesi ile katlandırıp termal ve aşınma özelliklerindeki değişimi incelemektir.

METOTLAR

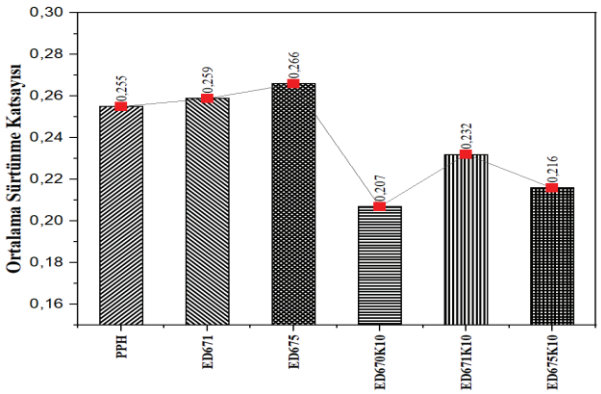
Bu çalışmada matris malzemesi olarak mukavemeti yüksek, kimyasallardan etkilenmeyen, 100°C ‘nin üzerinde ısıl dirence sahip ve ucuz olması sebebiyle diğer ticari termoplastik malzemelerin arasında ayrı bir yeri olan endüstriyel alanlarda ve günlük hayatta kullanımı oldukça geniş saf polipropilen, partikül takviyesi olarak bor mineralleri arasında en yaygın olarak bulunan 45µ altı öğütülmüş kolemanit ile bor rafine ürünlerinden disodyum oktaborat tetrahidrat (ED-67) seçilmiştir. Fiziksel harmanlama yöntemi kullanılarak saf polipropilene ağırlıkça %1 (ED671), %5 (ED675) oranında disodyum oktaborat tetrahidrat, %10 (ED670K10) kolemanit, %10 kolemanite ek olarak %1 (ED671K10), %5 (ED675K10) oranlarında disodyum oktaborat tetrahidrat uygulanmıştır. Elde edilen numenlerin aşınma özellikleri aşınma testi ile, termal özellikleri ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) deneyi ile incelenmiştir.

Aşınma deneyi “pin-on-disc” tipinde Nanovea marka tribometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyi, 3mm yarı çapında aşındırıcı seramik top kullanılarak, 150 rpm, 30 N temas yükü ve 100m kayma mesafesinde gerçekleştirildi. Bu deneyle, seramik malzeme ile bor katkılı polimer malzemeler arasındaki sürtünme katsayısı elde edildi.

DSC deneyi, TA Instruments marka Q200 model DSC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm 0°C ile 220 °C aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızı ve 10 mL/dakika azot gazı hızı atmosferi altında yapılmıştır. Bu deneyle, üretilecek kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve erime entalpisi ΔH (J/g) gibi termal özelliklerin değişimi incelenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Günümüzde birçok makine elemanı, dişli çark, kaymalı yatak, yuvarlanmalı yatak kafesleri ve benzer makine elemanları polimer malzemelerden yapılmaktadır. Bu nedenle polimer malzemelere ilave edilen bor maddelerinin radyal kaymalı yatakların çeşitli parametrelere (devir sayısı, yükleme koşulları, vb.) bağlı olarak aşınma davranışları etkisi araştırılmıştır. Yapılan aşınma deneyi analizi sonucunda yalnızca ED67 ilavesi ile ortalama sürtünme katsayısı değerlerinde saf PPH’a göre artış, kolemanit ilavesi ile birlikte ise düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 1: Ortalama Sürtünme Kaysayısı değerleri

Tablo 1. DSC Sonuçları

Malzeme	T_c (^{o})	ΔH (J/g)	T_g (^{o})
PPH	154,70	64,95	104,2
ED671	159,34	74,57	108,28
ED675	158,28	82,46	109,6
ED670K10	159,57	61,64	110,05
ED671K10	158,23	68,42	110,72
ED675K10	156,97	74,32	113,73

Şekil 1'de ortalama sürtünme katsayısı değerlerindeki değişim görülmektedir. Saf PPH malzemesine göre ED67 ilavesi ile ortalama sürtünme katsayısı değerlerinde artış görülmektedir. Yalnızca kolemanit ilavesi ve ED67 ile Kolemanitin beraber kullanıldığı numunelerde ise ortalama sürtünme katsayılarında azalma görülmektedir. Belirlenen parametrelere için yapılan DSC deneyinden elde edilen sonuçlar Tablo 1' de verilmektedir. DSC deneyi sonucunda görülmüştür ki Polipropilen malzemeyi Etidot67 katkılandırmak erime entalpisini artırmıştır. Her iki dolgu malzemesinin sinerjik etkisi incelediğinde; Etidot 67 nin tek başına ilavesindeki erime entalpisindeki artış kolemanit ilavesinde görülememektedir.

SONUÇLAR

Kısmı kristalin polimerde kristalleşme derecesi mekanik ve ısıl özellikler üzerinde önemli derecede etkiye sahiptir; bunun nedeni, kristalleşmenin moleküller arası ikincil bağları etkilemesidir. (Callister., Retwish., 2013).Kolemanit ilavesi ile kristalleşme derecesinin ölçütü olan ergime entalpisi azalmıştır. Tüm katkılı ve dolgulu malzemelerde, camsı geçiş sıcaklığı ve kiristalleşme sıcaklığı değerleri saf malzemeye göre artış göstermiştir. Yapılan aşınma deneyi sonucunda ED67 ilavesi ile ortalama sürtünme katsayılarında artış, yalnızca kolemanit ilavesi ile ise ortalama sürtünme katsayısı değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Kolemanit ve ED67'nin birlikte ilavesi sonucunda ortalama sürtünme katsayısı değerlerinde azalma görülmektedir.

REFERANSLAR

Kaw A. K., Mechanics of Composite Materials, 2ed ed., CRC Press, Boca Raton, 2006.
Biron M., Thermoplastics and Thermoplastic Composites, 1st ed, William Andrew, Waltham, 2013.
Dinçer U., Yerel Kaynaklar Kullanılarak Poli(Laktik Asit) Matrisli Doğal Kompozit Malzeme Geliştirilmesi , Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2020, 618998.

Preparation of Opacifier-Loaded Silica Aerogel Composites for High-Temperature Thermal Insulation Applications

Cennet Yıldırım[1,2], Eda Yıldız[1], Muhammet Nasuh Arık[1]

[1]TENMAK – Boron Research Institute, Ankara, Türkiye (Cennet.Yildirim@tenmak.gov.tr)
[1,2]Istanbul Technical University, Istanbul, Türkiye

INTRODUCTION

Silica aerogels exhibiting low densities, nano-porous structure with very large specific surface area, and ultra-low thermal conductivity, are a very attractive material to be utilized for superior thermal insulating requiring applications [1]. They are widely utilized in areas such as aerospace and safety guard equipment that require exceedingly low heat transfer especially at elevated temperatures [2]. However, they suffer from both mechanical strength and infrared transparency. Pure silica is almost transparent for infrared wavelengths (around 3-5 μm). At high temperatures, thermal convection mechanism becomes predominantly radiative which prevents the exploitation of the full potential of pure silica aerogels [3]. Thus, thermal radiation prevention studies with the addition of opacifiers such as carbon black, Fe_3O_4, SiC, AlN, Si_3N_4 [4] are of great interest. There are number of parameters such as type, shape, size and loading factor that directly affect the performance of the opacified aerogels. In this study, two drawbacks of silica-aerogels were addressed by producing glass fiber - silica aerogel composite with different opacifiers. The effects of opacifiers were investigated through structural and thermal characterizations.

METHODS

Silica sol was prepared using tetraethylorthosilicate (TEOS), ethanol, and HCl stock solution (HCl and dilute water) and refluxed at 110 °C for 5 minutes. After that, the silica sol was cooled to room temperature in a water bath. The opacifier powders (borides, nitrides, oxides and carbides) were well dispersed in the silica solution by an ultrasonic transducer. The prepared basic stock solution (NH_4OH and ethanol) was added to the opacifier added silica sols, and subsequently poured onto the glass fiber blanket (Hakotherm, 1200) of 100x100x6 mm^3. After the gel formation, the obtained silica gel composites were aged in an ethanol (EtOH) bath for the complete formation of gel network. Afterwards, samples were dried in supercritical system at 42 °C and 104 bar to remove ethanol, water and HCl in the composite gel structure.

The morphologies of opacifier doped silica aerogel composites were observed by FE-SEM (HITACHI SU5000). The mass losses were characterized by differential thermal (DTA/TG, STA449F3 Jupiter, NETZSCH) analysis. The phase compositions were determined by XRD (Epsilon, PANanalytical). Thermal conductivity values were measured by a Hot Disk (TPS2500S). The specific surface areas were calculated based on the Brunauer–Emmet–Teller (BET) method (Micromeritics, Tristar II). Resistance to fire for all the samples were measured in-house made test, adopted from standard ISO 2685 test.

RESULTS AND DISCUSSION

DTA/TG analysis revealed that all the composite samples exhibited as much as 10-14% weight reduction due to mostly fiber sizing removal. Besides, it was seen that some organic constituents in the aerogel bodies were also removed along with insignificant amount of ethanol. In addition, some carbide (B_4C), and boride (ZrB_2, TiB_2) showed some weight increase after 600 °C due to oxidation phenomenon. XRD results indicated the composite nature with only showing the amorphous phase (silica aerogel and glass fiber) and the crystalline opacifiers indicating no chemical reaction in between.

It has been determined that Al_2O_3, ZrB_2, and SiC opacifiers decreased the thermal conductivity values, especially in tests performed at room temperature. The fire resistance test revealed that the best performing opacifiers is TiC among the tested. The temperature gradients at 6 mm were measured to be 858 °C for just blanket and 947 °C aerogel loaded blanket. On the other hand, there was a 1016 °C temperature gradient at 6mm for TiC opacified aerogel composites indicating a great performance enhancement. Regarding the mechanism, it can be speculated that TiC forms TiO_2 under the severe test conditions (>1100 °C) in open air. Since the resulting oxide product is also an opacifier, the best performance is achieved. On the other hand, B_4C under the same test condition results in B_2O_3 oxide formation which is highly exothermic and the oxide is not an opacifier in nature. In addition, B_2O_3 cause a reduction of melting point destroying the porous microstructure of aerogel composite. A similar result is also found in the case of AlN opacifier.

CONCLUSION

Studies were carried out to investigate the radiation and thermal properties of opacifier-loaded silica aerogel composite materials. It has been observed that materials such as TiC, SiC, ZrB_2, and TiB_2 leads improved thermal properties, while materials such as B_4C and BN have a negative effect. Opacifier-loaded aerogel composites are of great importance because of the fact that the two drawbacks of the aerogels can be further improved resulting in the best performing product.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Y. Oz for valuable discussions. This project was supported by SSB and TUSAŞ A.Ş. We would like to thank TENMAK-Boron Research Institute and their laboratory staff for their support during this research.

REFERENCES

[1] Zhu, C. Y., Li, Z. Y., Pang, H. Q., & Pan, N. (2018). Design and optimization of core/shell structures as highly efficient opacifiers for silica aerogels as high-temperature thermal insulation. International Journal of Thermal Sciences, 133, 206-215.

[2] Pang, H. Q., Zhang, R., Yang, H. L., Li, Z. Y., & Xu, H. B. (2022). Preparation and thermal insulation performance characterization of endothermic opacifier doped silica aerogel. International Journal of Thermal Sciences, 174, 107431.

[3] Zhao, J. J., Duan, Y. Y., Wang, X. D., Zhang, X. R., Han, Y. H., Gao, Y. B., ... & Wang, B. X. (2013). Optical and radiative properties of infrared opacifier particles loaded in silica aerogels for high temperature thermal insulation. International journal of thermal sciences, 70, 54-64.

[4] Wang, X. D., Sun, D., Duan, Y. Y., & Hu, Z. J. (2013). Radiative characteristics of opacifier-loaded silica aerogel composites. Journal of non-crystalline solids, 375, 31-39.

Bor Modifiye Esnek Poliüretan Köpük Üretimi

Ecem Balcı[1], Hüseyin Deligöz[2]

[1]Safaş Saf Plastik Sanayi ve Ticaret A.Ş (ecembalci@safas.com.tr)
[2]İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (hdeligoz@istanbul.edu.tr, hdeligoz@iuc.edu.tr)

GİRİŞ

Dünyada hammadde kaynaklarının hızla tükenmesi ve sanayinin birçok dalında kullanması sebebiyle borun önemi her geçen gün artmaktadır. Türkiye dünya bor rezervlerinin %73'üne sahiptir. Borun koku giderme, alev geciktirme, anti-korozyon özellik gösterme, asidite ve alkalinite dengeleme, yüksek iletkenlik sağlama gibi özelliklerinin yanında antibakteriyel ve antiseptik özelliklerinin olduğu, böceklenmeyi ve mantar oluşumunu da engellediği bilinmektedir. Önceki çalışmalara bakıldığında bor bileşiklerinin tekstil ürünlerinde ve filmlerde antibakteriyel özellik sağlaması için kullanıldığı görülmesine karşın esnek PUR köpük içerisinde kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmanın amacı, bor bileşiklerinin sürekli blok (continuous slabstock) esnek poliüretan (PUR)köpük üretimi sırasında köpük içerisine eklenmesiyle mat, ped, yatak ekipmanları (yastık, yatak), döşeme, yastık, sütyen, ayakkabı iç tabanı vb. gibi malzemelerin içinde kullanılabilecek hijyene yönelik bir malzeme üretmektir.

METOTLAR

PUR üretiminde sürekli blok yönteminde reaksiyona giren malzemelerin hepsinin sıvı olması ya da bir sıvı içerisinde çözünmesi ya da askıda kalması gerekmektedir. Bu nedenle, bor bileşiklerinin ağırlıkça 9-35% oranında poliol ile karıştırılarak poliol içerisinde askıda kalması sağlanmıştır.

Elde edilen poliol-bor bileşiği karışımı, reaksiyon katalisti (kalaylı bileşikler), köpürme katalistleri (aminler), köpürme ajanı (su ve metilen klorit), yüzey aktif ajan (silikonlu bileşikler) ve TDI (2,4-2,6 toluen diizosiyanat) bulundukları tanklardan borular ve pompa yardımıyla karıştırıcı kafaya pompalanmıştır. Daha sonra yüksek hızda (5000rpm) dönen karıştırıcı ile 1-2 saniye karıştırılarak elde edilen homojen karışım hazneye verilmiştir. Hazneden taşan malzeme tünel içerisindeki hareketli konveyör üzerinde köpürme ajanları sayesinde yükselir ve gaz çıkışının ardından PUR köpük oluşmuştur. Hazırlanan bor modifiye PUR köpüğün antibakteriyel ve antifungal özellikleri test edilmiş ve ürünün yoğunluk, sertlik, kopma direnci, kopma uzaması, elastikiyet ve deformasyon testleri yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen esnek PUR köpüğün formülasyonu **Tablo 1.**'de verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen esnek PUR köpüğün formülasyonu (indeks: 110-115)

Kimyasallar	Ağırlıkça Yüzde (%wt)
Bor bileşiği + polieter poliol karışımı	70-80
Metilen klorit	0-5
Su	1,0-3,0
Kalay Katalisti	0,1-0,5
Amin Katalisti	0,001-0,005
Yüzey Aktif Ajan	0,3-0,8
TDI	15-25

ASTM 2149 (Kantitatif) dinamik temas koşulları altında antimikrobik maddelerin antimikrobiyal aktivitesinin belirlenmesi ve AATCC 30 Tekstil Malzeme Antifungal Aktivitesinin belirlenmesi testlerinin sonuçları **Tablo 2** ve **Tablo 3**'te verilmiştir. Test sonuçlarına bakıldığında bor bileşiği kullanılan PUR köpüğün standart köpüğe göre antimikrobiyal ve antifungal özelliklerinin önemli oranda geliştiği tespit edilmiştir.

Tablo 2. Köpüğün Antibakteriyel Test Sonuçları (ASTM E 2149:2013a)

Mikroorganizma Adı	PUR Köpük	Başlangıç Konsantrasyonu (Cfu/ml)	Kontak Süresi Sonrası Konsantrasyon (Cfu/ml)	Antimikrobiyal Aktivite Azalması (%)
Staphylococcus Aureus (ATCC6538)	BORLEX®	$7,5 \times 10^5$	$8,5 \times 10^4$	88,67
	Standart		-	-
Pseudomonas Aeruginosa(ATCC15442)	BORLEX®	$2,12 \times 10^7$	$3,1 \times 10^5$	98,54
	Standart		$4,6 \times 10^6$	78,3
Escherichia Coli (ATCC10536)	BORLEX®	$1,08 \times 10^7$	$8,0 \times 10^6$	99,26
	Standart		$3,4 \times 10^6$	68

Tablo 3. Köpüğün Antifungal Aktivitesinin Belirlenmesi AATCC 30:2013 Test III- Agar Plakası)

Mikroorganizma Adı	PUR Köpük	İnhibisyon Alanı (mm)	Mikroorganizmadaki Büyüme	Değerlendirme
Aspergillus Niger	BORLEX®	-	Gözlenmedi	Etkili
	Standart	-	Gözlendi	Etkisiz

Elde edilen köpüğün ve standart köpüğün fiziksel özellikleri **Tablo 4**'te verilmiştir.

Tablo 4. Elde edilen köpüğün ve standart köpüğün fiziksel özellikleri

Köpük Tanımı	Yoğunluk (kg/m^3)	Sertlik (N) %20	Elastikiyet % minimum	Deformasyon (%50) maximum	Kopma Direnci (N/mm^2) minimum	Kopma Uzaması % minimum
BORLEX® 26	26±2	150	40	7	0,07	100
BORLEX® HYPER	26±2	100	45	5	0,07	170
25 SUPERLEX	25±2	130	45	5	0,08	160

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışmada, bor bileşikleri PUR köpüğün üretimi sırasında köpük içerisine eklenmiş ve insan vücudunun sürekli temas halinde olduğu ürünlerde kullanılabilecek, antibakteriyel ve antifungal özellikli daha hijyenik esnek PUR elde edilerek bakteri ve mantar oluşumunun önüne geçilmiştir

REFERANSLAR

https://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor

Bailey P.J., Cousins G., Snow G.A., White A.J., Boron-Containing Antibacterial Agents: Effects on Growth and Morphology of Bacteria Under Various Culture Conditions, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 549-553,1980

Buczyłko K., Chwała C., Niekraszewicz A., Ciechańska D., Wagner A.; Evaluation of the Effect of Anti-Mite Fabric on the Well-Being of Patients with a Mite Allergy. 121 FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2008, Vol. 16, No. 4 (69) pp. 121-125.

Hekzagonal Bor Nitrür Takviyeli Yüksek Termal İletkenliğe Sahip Epoksi Kompozitlerin Nanomühendisliği

Samet Özyigit[1,2], Abdulrahman Al-Nadhari[1,2], Arvin Taghizadeh Tabrizi[2], Mostafa Mehdipour Aghbolagh[1,2], Bertan Beylergil[3] , Burcu Saner Okan[1,2], Mehmet Yıldız[1,2]

[1]Sabancı Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanomühendislik, Tuzla, 34956, İstanbul
[2]Sabancı Üniversitesi, Tümleştirilmiş Üretim Teknolojileri ve Araştırma Merkezi, Kompozit Teknolojileri Mükemmeliyet Merkezi, Pendik, 34906, İstanbul
[3]Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Alanya, 07450, Antalya
(mehmet.yildiz@sabanciüniv.edu)

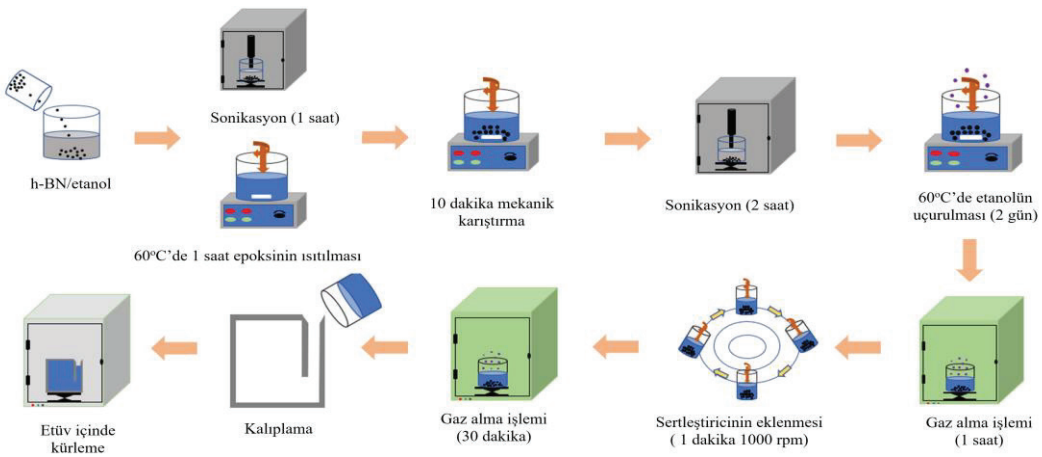
GİRİŞ

Termoset kompozitler, yapısındaki polimerin doğası gereği oldukça düşük termal iletkenliğe sahiptirler (0.2–0.3 W/m. K). Özellikle havacılık sanayinde tercih edilen bu kompozitlerin farklı uçak bileşenlerinde meydana gelen yüksek ısıyı, malzemede hasar olmadan iyi bir şekilde dağıtması uçuş güvenliği açısından oldukça kritiktir. Termoset kompozitlerin termal iletkenlik değerleri, moleküler seviyede mühendislik yapılarak ya da farklı tip nano-katkıların matris içine entegrasyonu ile arttırabilir (Fang vd. 2014).

Hekzagonal bor nitrür (h-BN) diğer kristal yapıdaki BN malzemelere göre daha yüksek termal stabiliteye sahiptir (Kostoglou vd. 2015). Hem ısıl iletkenliğinin yüksek olması hem de elektriksel yalıtkan olması nedeniyle kompozit malzemelerin termal iletkenliğinin kontrolünde önemli potansiyele sahiptir. Bu çalışmada, ağırlıkça farklı oranlarda mikron ve nano boyutta partikül takviyeli h-BN/epoksi kompozitlerin üretimleri yapılmış ve bu kompozitlerin düzlem içi ve kalınlık boyunca ısıl iletkenlik katsayıları (k) belirlenmiştir.

METOTLAR

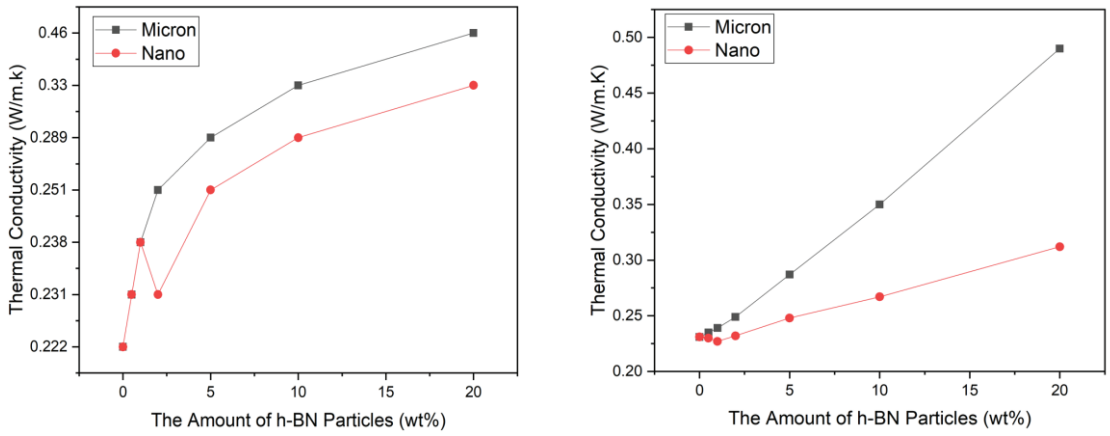
Şekil 1'de gösterilen yöntemle, ağırlıkça farklı oranlarda (ağırlıkça: 0-20%) mikro ve nanoboyutta h-BN partiküller epoksi matrise entegre edilmiştir. Hazırlanan h-BN/epoksi karışımı, metal kalıplar içinde 100°C sıcaklıkta 6 saat boyunca kürlenmiş ve deney numuneleri hazırlanmıştır. Üretilen kompozit numunelerin düzlem içi ve kalınlık boyunca ısıl iletkenlik katsayıları (k), sıcak disk yöntemi ile TPS 2500 S cihazı ile belirlenmiştir.



Şekil 1: h-BN/epoksi kompozitlerin üretim şeması

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 2'de termal iletkenlik deney sonuçları gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, sistemdeki h-BN miktarı arttıkça düzlem içi ve kalınlık boyunca termal iletkenlik katsayısı artmaktadır. Sisteme eklenen h-BN partiküller, epoksi matris içinde termal iletkenliği sağlayan üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturmaktadır. Sisteme eklenen h-BN miktarı arttıkça daha yoğun bir ağ oluşmakta bu da termal iletkenliği daha da arttırmaktadır. Mikron ve nanoboyutta h-BN partiküllerin termal iletkenliğe etkisine bakıldığında mikron boyutta partiküllerin termal iletkenliği iyileştirmede daha başarılı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise nano partiküller, partikül/matris ara yüzeyinde iletimde yüksek termal direnç oluşturmaktadır. Bu da termal iletkenlik açısından negatif etki yapmaktadır. Referans epoksinin termal iletkenlik değeri 0.222 W/m-K iken, %20 oranında mikron h-BN yüklemesi ile termal iletkenlik değeri 0.490 W/m-K'e ulaşmaktadır. Bu da yaklaşık %113'lük artışa denk gelmektedir.



Şekil 2: (a) Düzlem içi (b) kalınlık boyunca termal iletkenlik katsayılarının değişimi

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışmada, mikro ve nano boyutta ağırlıkça farklı oranlarda h-BN içeren kompozit malzemelerin üretimi yapılmıştır. Üretilen kompozitlerin termal iletkenlik katsayıları belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre, h-BN partiküllerin epoksinin termal iletkenliğini önemli ölçüde arttırabildiği gösterilmiştir. h-BN boyutu, istenilen termal iletkenlik değerini sağlamada kritik öneme sahiptir. Mikron boyuttaki h-BN partiküller, daha yüksek termal iletkenlik sağlamışlardır. Ağırlıkça %20 mikron boyutta h-BN ilavesi ile termal iletkenlik %113 seviyesinde artış göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TENMAK-BOREN (Proje no: 2020-31-07-15-002) tarafından desteklenmiştir. Yazarlar, desteklerinden dolayı TENMAK-BOREN'e teşekkür eder.

REFERANSLAR

Fang H, Bai S-L, Wong C. P. "White graphene" – hexagonal boron nitride based polymeric composites and their application in thermal management", Compos. Commun. 2, 19-24, 2016.

Kostoglou N, Polychronopoulou K, Rebholz C. "Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets", Vacuum, 112, 42-45, 2015.

Havacılık Uygulamaları İçin Bor Katkılı Termoset Kompozit Malzemelerin Birleştirme Yöntemlerinin Geliştirilmesi

Adnan Kalaycı[1], Doç. Dr. Özgür Demircan[2]
[1]Ondokuz Mayıs Üniversitesi Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
(aklyc55@gmail.com; ozgur.demircan@omu.edu.tr)

GİRİŞ

Kompozit malzemelerinin birleştirilmesi 1940 yıllarından itibaren zamanımıza kadar yüksek mukavemetli ve ağırlığı düşük malzemelerde önemli gelişmelere neden olmuştur (Tombilin, 2001). Kompozit malzemelerde meydana gelen bu gelişmeler de birleştirme yöntemlerinin gelişmesini, etkili ve emniyetli ilerlemesini sağlamıştır. Bu nedenle geleneksel mekanik birleştirme tekniklerinden uzaklaşılmasını meydana getirmiştir (Van, 1996). Kompozit malzemelerin ve farklı plastiklerin birleştirme yöntemlerinde yapıştırıcıların kullanımı fazlasıyla artış göstermiştir (Vinson, 1986).

Birçok alanda kullanılan termoset kompozit malzemelerin birleştirme yöntemlerinde bor katkısı araştırılmıştır. Birleştirme yöntemi olarak yapıştırmalı birleştirme yöntemi seçilmiştir. Yapıştırmalı birleştirme yönteminde havacılık uygulamalarında da kullanılan cam elyaf ve karbon elyaf takviyeli epoksi matrisli termoset kompozit malzemeler ile hegzagonal bor nitrür (hBN) kullanılmıştır.

METOTLAR

Çalışmada cam elyaf ve karbon elyaf takviyeli termoset matrisli kompozit malzemelerin vakum infüzyon yöntemiyle üretilmesi ile başlanmıştır. Numuneler hazırlandıktan sonra Araldite 2011 marka yapıştırıcıya hBN katkısı ağırlıkça; % 0, 1, 2, 3 şeklinde yapıştırıcı solüsyon hazırlanmıştır. Beher kaplara 30 ml ethanol çözeltisi ve 10-gram Araldite 2011 marka yapıştırıcının reçine kısmı koyularak 1 saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda homojenizasyonu yapılmıştır. Ultrasonik karıştırıcıda homojenizasyonu tamamlanan solüsyonlar 24 saat süre ile bekletilerek ethanol çözeltisi uzaklaştırılmıştır. Ethanol çözeltisi uzaklaştırıldıktan sonra borlu yapıştırıcıya % 50 oranında sertleştirici ilavesi yapılarak mekanik olarak 5 dakika süre ile karıştırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırma sonucunda termoset kompozit malzemelerin yapıştırmalı birleştirmesinde yapıştırıcıya katılan hBN katkısının ağırlıkça % 2 oranında olduğu durumda en iyi tek bindirmeli çekme gerilmesine sahip olduğu anlaşılmıştır. En yüksek tek bindirmeli çekme gerilmesi değerine "0°cam%2hbn" kodlu cam elyaf takviyeli 0° yönlenimli ağırlıkça % 2 hBN katkılı yapıştırmalı numunelerde görülmüştür. Karbon elyaf takviyeli termoset kompozit numunelerde en yüksek tek bindirmeli çekme gerilmesi değerine 18,86 MPa "0°karbon%2hbn" kodlu 0° yönlenimli % 2 hBN katkılı numunelerde görülmüştür.

Tablo 1. Numunelerin özelliklerinin açıklaması

Numune Kodları	Numune Kalınlığı (mm)	Katman Sayısı	Numune Elyaf Derecesi	Hbn Katkı Oranı (% ağırlık)	Numune Açıklaması
0°cam%0, 1, 2, 3 hbn	2	4	0º	% 0,1,2,3	0º cam elyaf kompozit %0,1,2,3 hBN katkılı
90°cam%0, 1, 2, 3 hbn	2	4	90º	% 0,1,2,3	90º cam elyaf kompozit %0,1,2,3 hBN katkılı
0°karbon%0, 1, 2, 3 hbn	2	4	0º	% 0,1,2,3	0º karbon elyaf kompozit %0,1,2,3 hBN katkılı
90°karbon%0, 1, 2, 3 hbn	2	4	90º	% 0,1,2,3	90º karbon elyaf kompozit %0,1,2,3 hBN katkılı

Tablo 2. Cam elyaf ve karbon elyaf takviyeli termoset epoksi matrisli kompozit numunelerin tek bindirmeli çekme testi sonuçları

Numune Kodları	Tek Bindirmeli Çekme Gerilmesi (Mpa)
0°cam%0hbn	15,1988 ± 0,4340
0°cam%1hbn	16,7834 ± 2,0845
0°cam%2hbn	18,8603 ± 0,7228
0°cam%3hbn	11,6819 ± 0,9411
90°cam%0hbn	12,7001 ± 2,1487
90°cam%1hbn	13,9669 ± 1,4625
90°cam%2hbn	17,4349 ± 2,6975
90°cam%3hbn	11,6128 ± 0,9279
0°karbon%0hbn	5,1607 ± 1,4199
0°karbon%1hbn	12,1991 ± 0,9716
0°karbon%2hbn	15,0452 ± 1,2301
0°karbon%3hbn	12,1991 ± 1,8969
90°karbon%0hbn	7,0062 ± 0,6881
90°karbon%1hbn	7,6976 ± 0,3687
90°karbon%2hbn	12,5046 ± 0,4147
90°karbon%3hbn	4,5141 ± 0,5327

Polimer Matrisli Kompozit Malzemelerde Çeşitli Bor Bileşiklerinin Katkısının Mekanik ve Termal Özellikler Üzerine Etkisi

Merve Bilge[1,4], Cennet Yıldırım[1,2], Özden Kısacık[1,3]
Ali Özgedik[4]
[1]TENMAK-Bor Araştırma Enstitüsü, Ankara, Türkiye (merve.bilge@tenmak.gov.tr)
[2]İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye; [3]Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye
[4]Gazi Üniversitesi, İmalat Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

GİRİŞ

Kompozit malzemeler, hafiflik, mukavemet, termal dayanım, korozyon direnci gibi özellikleri sayesinde tercih edilmektedir. Mühendislik alanındaki gelişmeler kompozit malzemelerde çeşitliliği arttırmış (elyaf takviyeli, parçacık takviyeli, lif takviyeli, tabakalı, hibrit, Vb.) birçok alanda (havacılık, savunma, otomotiv, elektrik-elektronik, vb.) kullanımını yaygınlaştırmıştır. Farklı üretim yöntemleri sayesinde talep ve maliyete göre ürün eldesi mümkün hale gelmektedir.
Kompozit malzemelere bor katkısı ile kırılgan yapıda olan malzemelerin iyileştirilmesi, mekanik özelliklerinin geliştirilmesi sağlanmaktadır. Son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte bu gibi sorunların giderilmesi hedeflenmiştir. Yapılan bu çalışmalar ile karbon fiber-epoksi kompozit malzemelerde bor katkısının farklı oranları kullanılarak mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir (Muralidhara vd. 2020, Zhou vd. 2014). Bor katkılı malzemeler ile geç tutuşmayı ve yanmazlığı sağlamak amacıyla çinko borat, borik asit gibi katkılar kullanılarak çalışmalar yapılmıştır (Demirel vd. 2010, Korkmaz 2016, Karaer 2020). Bu çalışmada borun mekanik özellikler üzerindeki etkilerini araştırmak amacı ile bor nitrür (hBN) ve çinko borat (ZB) katkılı deney numuneleri kullanılarak çekme, üç nokta eğme testi, termal ve yanmazlık özellikleri için limit oksijen indeksi ve DTA-TG analizleri yapılmıştır.

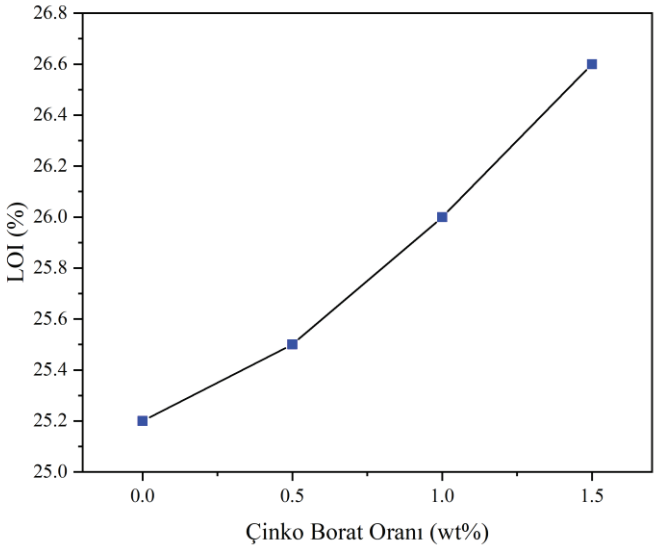
METOTLAR

Karbon elyaf takviyeli epoksi matris kompozit plakalar vakum infüzyon yöntemi ile üretilmiştir. Reçine içerisine ağırlıkça %0,5 - %1 - % 1,5 oranlarında ayrı ayrı hekzagonal bor nitrür ve çinko borat katkılandırılmıştır. Daha sonra sistem üzerinde hazırlanan karbon elyaf kumaşlara vakumlama ile negatif basınç uygulanmış ve reçine sisteme verildikten sonra kürlemeye bırakılmıştır. Kürleme sonrası plakalar sistemden çıkarılmış, test ve analizler için numuneler CNC cihazı ile ASTM standartlarına göre hazırlanmıştır. Üretilen plakaların mekanik özellikleri çekme ve üç nokta eğme testi ile belirlenmiştir. Termal ve yanmazlık özellikleri için ise limit oksijen indeksi ve DTA-TG analizleri yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalar sonrası ASTM standartlarına uygun olarak hazırlanan numunelere limit oksijen indeks testi yapılmış ve bor katkısız kompozit plakada LOI değeri %25 iken çinko borat katkısı ile LOI değeri %26,5 değerine çıkmıştır. Çinko borat katkısı ile güç tutuşurluk ve yanmazlık özellikliğinde iyileşme görülmüştür. DTA-TG analiz sonuçlarında bor oranında artış sağlandığında, kütle kaybında azalma olduğu görülmektedir. Yapılan mekanik testlerde katkısız kompozit plakalarda çekme gerilmesi değeri 630 MPa iken %1,5 bor nitrür katkılı plakalarda çekme gerilmesi değeri 872 MPa olarak ölçülmüştür. Üç nokta eğme testi sonuçlarında ise

katkısız plaka eğme gerilmesi 686 MPa iken %1,5 bor nitrür katkılı plakalarda bu değer 911 MPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 1. Çinko Borat Katkılı Kompozit Plaka LOI Testi

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışma sonucunda, bor oranının arttırılması ile mekanik özelliklerde iyileşme olduğu görülmektedir. Yanmazlık ve güç tutuşurluk etkisine çinko borat katkısının olumlu yönde etkili olduğu, çinko borat oranı artıkça LOI değerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. DTA-TG analizlerine göre, bor oranının artması ile birlikte katkısız olan plakaya kıyasla kütle kaybında azalma gözlemlenmiştir.

REFERANSLAR

Muralidhara, B., Babu, S. K., & Suresha, B. (2020). Studies On Mechanical, Thermal And Tribological Properties Of Carbon Fibre-Reinforced Boron Nitride-Filled Epoxy Composites. High Performance Polymers, 32(9), 1061-1081.

Zhou, W., Zuo, J., Zhang, X., & Zhou, A. (2014). Thermal, Electrical, And Mechanical Properties of Hexagonal Boron Nitride–Reinforced Epoxy Composites. Journal of Composite Materials, 48(20), 2517-2526.

Demirel, M., Pamuk, V., & Dilsiz, N. (2010). Investigation of Flame Retardancy And Physical–Mechanical Properties of Zinc Borate/Boric Acid Polyester Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *115*(5), 2550-2555.

Korkmaz, N., Çakmak, E., & Dayik, M. (2016). Dokuma Karbon Elyaf Takviyeli Karbon Nano Tüp-Epoksi Kompozit Malzemelerin Mekanik Ve Termal Karakterizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 20(2).

Karaer, F. (2020). Havacılıkta Kullanılan Epoksi Kompozitlerin Yanma Davranışlarının, Ekotoksisitelerinin Araştırılması Ve Çevre Dostu Güç Tutuşur Katkıların Değerlendirilmesi (Doctoral Dissertation, Anadolu University (Turkey)).

BOR KAPLAMA TEKNOLOJİLERİ

BORON COATING TECHNOLOGIES

Transition Metal Diboride Thin Films Grown by Magnetron Sputtering With Ionized Metal Fluxes: Challenges and Opportunities

Babak Bakhit,[1,2] Johanna Rosén,[3] Lars Hultman,[1] Ivan Petrov, [4,5,6] Grzegorz Greczynski[1,*]

[1] Thin Film Physics Division, Department of Physics (IFM), Linköping University, Linköping SE-58183, Sweden (grzegorz.greczynski@liu.se)
[2] Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge CB3 0FS, UK
[3] Materials Design Division, Department of Physics (IFM), Linköping University, Linköping SE-58183, Sweden
[4] Department of Materials Science and Engineering, Delft University of Technology, Delft 2628CD, the Netherlands
[5] Materials Research Laboratory and Department of Materials Science, University of Illinois, Urbana, Illinois 61801, USA
[6] Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei 10607, Taiwan

INTRODUCTION

Transition metal diborides (TMB_2) are a class of boron-containing compounds that typically crystallize in a hexagonal AlB2-type structure (P6/mmm, SG-191), in which the B atoms form sheets between hexagonal-close-packed TM layers. TMB_2 exhibit a unique combination of properties such as high melting points, excellent hardness, good corrosion and wear resistance, relatively low electrical resistivity, and high thermal and chemical stability.[1] These properties, which mostly originate from the dual ceramic/metallic chemical-bonding nature of TMB_2 -- strong covalent bonding between TM and B atoms and within the B sheets as well as metallic bonding within TM layers, make them promising candidates for many strategic applications, especially in extreme thermal and chemical environments, such as space rockets, advanced nuclear fission reactors, hypersonic aerospace vehicles, optoelectronic and microelectronic components, armor applications, and protective coatings.

Recently, TMB_2 thin films grown by magnetron sputtering have received increasing attention as a new class of hard ceramics to replace TM-based nitride coatings in demanding applications. However, the industrialization of sputter-deposited TM diborides remains very limited due to certain issues. First, TMB_2 are line-compounds for which deviations from stoichiometry, B/TM = 2, can lead to the formation of secondary phases. Thus, controlling the composition of diboride layers is crucial as it has a determining influence on film properties. Secondly, TMB_2 films exhibit excellent hardness, but are inherently brittle. Finally, TMB_2 suffer from poor high-temperature oxidation resistance, which is a critical property for many applications that involve exposure to aggressive environments.

During this talk, I will review our efforts from the last 5-6 years aiming at developing potential solutions to all issues listed above.[2,3,4,5,6,7,8]

METHODS

All TMB_2 films are grown in a CC800/9 CemeCon AG sputtering system equipped with cast rectangular 8.8×50 cm^2 stoichiometric TiB_2 and elemental Al targets. $Al_2O_3(0001)$ and Si(001), 1.5×1.5 cm^2, substrates are used. The target-to-substrate distance is 20 cm, the system base pressure is 3.0×10^{-6} Torr (0.4 mPa) and the growth temperature is ~475 °C. For $Me1_{1-x}Me2_xB_y$ alloy depositions, a hybrid technique is used in which the Me2 magnetron is operated in high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) mode characterized by high

ionization degree of sputter-ejected metal species. The other magnetron equipped with Me1 target operates in dc mode, thus supplying a more substantial metal neutral flux. A pulsed negative substrate bias is applied in synchronous with the $Me2^+$-rich fluxes to control ion energy and momentum. At all other times, the substrates are at a negative floating potential of 10 V, in order to reduce the Ar incorporation in the films. Resulting layers are analyzed by a variety of analytical tools including electron microscopy (SEM, TEM, STEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), time-of-flight elastic recoil detection analysis (ToF-ERDA), and nanoindentation.

RESULTS AND DISCUSSION

The presence of excess B, typically observed for TMB_2 films deposited by dc magnetron sputtering can be resolved by using HiPIMS. It is possible to tune the B/Ti ratio in TiB_x films over a wide range by controlling the metal-ion densities in the plasma with properly chosen settings. Since sputter-ejected Ti atoms have a higher probability of being ionized than B atoms, due to their lower first-ionization potential and larger ionization cross-section, the film composition becomes a function of target peak current.

The use of a hybrid co-sputtering technique (HiPIMS/ DCMS) allows to grow hard and tough diboride films. $Zr_{1-x}Ta_xB_y$ layers with $x \geq 0.2$ show a self-organized columnar core/shell nanostructure, in which crystalline hexagonal Zr-rich stoichiometric $Zr_{1-x}Ta_xB_2$ cores are surrounded by narrow dense, disordered Ta-rich shells that are B-deficient. Such nanostructure combines the benefits of crystalline diboride columns, providing the high hardness, with the dense metallic-glass-like shells, which give rise to enhanced toughness.

Rapid high-temperature oxidation of TMB_2 films is resolved by alloying with Al (in diboride solid solution) with only a slight decrease in hardness. The enhanced oxidation resistance is attributed to the formation of a dense, protective Al-containing oxide scale, which considerably decreases the oxygen diffusion rate and suppresses oxide-crystallite coarsening.

CONCLUSIONS

TMB_2 thin films are promising candidates for next generation of protective coatings. The remaining issues, such as brittleness or poor oxidation resistance, prevent industrial applications and offer plenty of research opportunities, e.g., through controlled nanostructure manipulation utilizing metal-ion fluxes available in advanced magnetron sputtering techniques such as HiPIMS. The latter combined with wise selection of alloying metals proven to be very effective way to control diboride stoichiometry, improve oxidation resistance, and mechanical properties.

ACKNOWLEDGEMENTS

We gratefully acknowledge financial support from the Knut and Alice Wallenberg (KAW) foundation for Project funding (KAW 2015.0043), Swedish Research Council VR (Grant Nos. 2018-03957 and 2021-00357) and Swedish Energy Agency (Grant No. 51201-1).

REFERENCES

[1] M. Magnuson, L. Hultman, H. Högberg, *Vacuum* (2021) 110567
[2] B. Bakhit, I. Petrov, J.E. Greene, L. Hultman, J. Rosén, G. Greczynski, *JVST A* 36 (2018) 030604
[3] B. Bakhit, , L. Hultman, I. Petrov, J.E. Greene, G. Greczynski, *JVST A* 37 (2019) 031506
[4] B. Bakhit, …, L. Hultman, I. Petrov, J.E. Greene, G. Greczynski, *Acta Mat.* 196 (2020) 677
[5] B. Bakhit, …, J. Rosen, L. Hultman, …, G. Greczynski, *Surf. Coat. Technol.* 401 (2020) 126237
[6] B. Bakhit, …, J. Rosen, L. Hultman, I. Petrov, J.E. Greene, G. Greczynski, *Scripta Mat.* 191 (2021) 120
[7] B. Bakhit, …, J. Rosen, …, L. Hultman, I. Petrov, J.E. Greene, G. Greczynski, *Vacuum* 185 (2021) 109990
[8] B. Bakhit, …, J. Rosen, J. M. Schneider, L. Hultman, I. Petrov, G. Greczynski, *Vacuum* 186 (2021) 110057

Boron Based Coatings Grown by Pulsed-dc and HiPIMS:Typical Research Results

İhsan Efeoğu[1], Nuriye Aksakallı[1], Berkay Gümüş[2], Evren Tan[2]

[1]Atatürk University, Faculty of Eng., Dept. of Mechanical Eng. Erzurum (iefeoglu@atauni.edu.tr)
[2]ASELSAN A.Ş., Ankara (berkaygumus@aselsan.com.tr)

INTRODUCTION

The functional coatings targeted today combine the hardness of diamond, the toughness of high-speed tool steel, the chemical stability of alumina, and excellent adhesion between the base material and layers, with the lowest and or highest coefficient of friction (CoF) and highest wear resistance. Today, there is great interest in functional coatings for many engineering applications and surface problems.

Graded or multilayered composite structured boron-based coating films (TiBCN-Zr) were deposited on 4140 tool steel by applying pulsed-dc and HiPIMS power sources on Ti, Cr, TiB_2, and Zr targets using closed field unbalanced magnetron sputtering (CFUBMS). It is very clear that all different types of forces applied to the targets achieve different microstructure orientations, so coatings consisting of composite-multilayer coatings may be a possible solution to meet the requirements in demanding applications.

In the last decade, various ionized sputtering techniques have emerged that can achieve a high degree of ionization of the sputtered vapor. The HiPIMS discharge operates with a cathode voltage in the range of 500–2000V, current densities of up to 3–4A/cm^2, peak power densities in the range of 0.5–10kW/cm^2, repetition frequency in the range of 50–5000Hz, and duty cycle in the range of 0.5%–5% [Helmersson, et.al., 2006]. In generally today commonly used the target current densities getting from three different power sources; dcMS, Pulsed-dc, and HiPIMS are 1-10 mA/cm^2, 100 mA/cm^2, and 1000 mA/cm^2, respectively [Helmersson, et.al., 2005].

METHODS

Typical R&D results have been taken from CFUBMS process using Pulsed-dc and HiPIMS. Our research results clearly show that microstructural, mechanical and tribological properties of the boron based coated films vary according to the type of power source and process parameters used.

The CFUBMS PVD system used in this study [Teer, 1989]; It was realized by using a hybrid of biased-dc to be applied to the base material and pulsed-dc and HiPIMS power supplies to be applied to the targets. HiPIMS power supplies were applied to the TiB_2 and Zr targets placed opposite each other, and pulsed-dc was applied to the Ti and Cr targets in the other two targets. Process parameters for (TiCN:TiBN)-Zr coatings: "HiPIMS: 500Hz, duty time (µs):90, working pressure; 0.33Pa, N_2: 2.5-3-3.5 sccm, bias voltage (-V): 30-50-70, Zr targer voltage (-V): 600-700-800, TiB2 target voltage (-V): 800, and C_2H_2 :4sccm". "Pulsed-dc; 150KHz, duty time (µs):2, Cr target current (A):3 Ti target curren (A):5". The coating was synthesized using HiPIMS and Pulsed-dc power supplies integrated on the Closed Field Unbalanced Magnetic Field Sputtering System (CFUBMS) manufactured by Teer Coating

Ltd. Taguchi L9 (3^3) experimental design was used for the optimization of the process parameters and the initial findings for the structural-mechanical-tribological properties were examined.

GENERAL RESULTS AND DISCUSSION

- ***Microstructural features***: It was observed that all coating films showed a dense structure and thin columnar growth. Adhesion/Scratch tests have shown that the Cr+CrN layers applied to the surface of the base material (4140) in the direction of increasing the adhesion are formed in a much more dense structure, and this growth affects the adhesion positively.
- ***XRD and XPS Results:*** XRD results in all coatings; TiZrCN(111) crystal showed preferential growth. These results are in agreement with the literature. On the other hand, c-BN(111) and TiCN(200) crystals were formed in all coatings. In most of the coatings; It was observed that crystals of ZrN(200), (220) and TiN(220), (222) were formed. When the N1s XPS graphics of the coatings were examined, it was determined that TiZrCN phases were formed in all coatings, while TiZrN phase was found in all coatings.
- ***Scratch /adhesion) Test Results:*** In the results of the scratch test, film edge damage did not occur on any of the coatings. The highest and lowest adhesion values were obtained as Lc=125 N and Lc=60N when N_2:3 sccm, base voltage:-30V, and Zr voltage:-700V, N_2:3 sccm, base voltage:-70V and Zr voltage:-600V were applied, respectively.
- ***Microhardness Results:*** The measured microhardness values of TiBCN-Zr coatings varied according to the coating parameters. The highest hardness value is reached to 18GPa) when N_2:3.5sccm, base material voltage:-70V, and Zr voltage:-700V, on the other hand, when the coating parameters were changed to N_2:3.5sccm, base material voltage:-30V, and Zr target voltage:-800V, the lowest hardness value (10GPa) was obtained.
- ***Coefficient of Friction Results:*** The lowest friction coefficient in the coatings is 0.314μ at N_2:3.5 sccm, base voltage:-70V, Zr voltage: -700V. The highest friction coefficient value is 0.948μ at N_2:3.5 sccm, base voltage:-50V, Zr voltage -600V deposition parameters.

CONCLUSIONS

When the hardness values and friction coefficients were compared, the friction coefficient value at the highest hardness value (18GPa) was obtained as expected as the lowest (0.314μ), while the adhesion value was obtained as 80N. When the hardness values and coating parameters were evaluated together, the highest hardness value (35GPa) was obtained at the highest nitrogen flow (3.5sccm) and the highest base voltage (-70V).

ACKNOWLEDGEMENTS

This research is part of the project supported by ASELSAN A.Ş. under the Researcher Training Program for Industry (SAYP). The author thank to ASELSAN A.Ş. for funding the project and co-workers who contributed to the project.

REFERENCES

Helmersson U., Lattemann M., Bohlmark J., Ehiasarian A.P., and Gudmundsson J.T. Ionized physical vapor deposition: A review of technology and applications, Thin Solid Films, 513, 1-24, (2006).
Helmersson U., Lattemann M., Alami J. and Bohlmark J., High power impulse magnetron sputtering discharges and thin film growth: A brief rewiev, 48th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, San Francisco, CA, USA, 458-464, (2005).
Teer D. UK Patent Application, 9006073, 2, (1989).

Production of BN(La) Films Using LaB_6 Target in The Magnetron Sputtering Method

Erkan Kaçar[1], Özden Kısacık[1], Cennet Yıldırım[1], Cihan Eseroğlu[1], Hüseyin Doyuran[1], Sedat Sürdem[2]

[1]TENMAK Boron Research Institute, Ankara, Türkiye (erkan.kacar@tenmak.gov.tr)
[2]Gazi University, Ankara, Türkiye

INTRODUCTION

Boron nitride coatings can be produced from different targets by the magnetron sputtering method. One of these is direct production using the BN target. Since its electrical conductivity is low, an RF power source is used to sputter the BN target in the magnetron sputtering method(Kaftanoğlu and Dökmetaş 2014). Another method is the reactive production in a nitrogen atmosphere with the use of an elemental boron target. Elemental boron also has low electrical conductivity and an RF power supply is still needed because there is cathode poisoning on the target surface(Anzai et al. 2011). In case the B_4C target is used as a boron source, production can be carried out with DC and Pulsed DC power sources, but some carbon may remain in the structure(Johansson et al. 1996). This excess carbon improves the mechanical properties of the structure but increases the electrical conductivity.

This study aims to ensure that the La-containing BN phase is coated on different surfaces by using a high boron-containing LaB_6 target and to investigate its properties. LaB_6 is suitable to target materials for the magnetron sputtering method with its high electrical conductivity and low vapor pressure in a vacuum environment(Mitterer et al. 1996; Waldhauser et al. 1998). The high electron emission enables the plasma to be formed easily and increases the magnetron sputtering efficiency. LaB_6 is a rare earth boride crystallized by $Pm\bar{3}m$ symmetry. While La atoms are located in the body center, boron atoms form eight octahedral at the corners of the cube(Cahill and Graeve 2019). Also, unlike other metal borides, hexaborides have B-B bonds. Due to this bond, they have a wide color spectrum and are suitable for use as a boron ion source.

METHOD

Mirror-polished 304 stainless steel and Si are used as substrates. After the samples were ultrasonically cleaned in alcohol and acetone, respectively, for 15 minutes, they were placed in the vacuum chamber and vacuumed up to a pressure of $1x10^{-4}$ Pa. Then, glow discharge was performed by applying -1000 V DC potential in a 1 Pa argon atmosphere. Before the LaB_6 coating process, 5 minutes of Cr and 10 minutes of CrN bond layer coating were adhered to using the cathodic arc deposition method. For the magnetron sputtering deposition, a high purity 8x35 cm LaB_6 planar target was used. The distance between the target and sample was set as 10 cm and the samples were kept fixed against the target and coated for 1 hour. A 2 kW pulsed DC with a frequency of 100 kHz and a 75% duty cycle was used as the magnetron power source. 100 kHz and -100 V pulsed DC were used as bias. Films were produced at 0.5 Pa gas pressure by changing the Ar/N_2 ratios. The phase analyzes of the produced films were examined using the glazing incidence method and the Cu Kα radiation with a 0.5-degree incidence angle. The morphologies and film thicknesses of deposited films were investigated from cross sections of Si wafer samples by FE-SEM equipped with EDS. Elemental analyzes and chemical bonds of the films were performed through XPS. XPS general scan and narrow scans of B and La elements were performed using 400 μm spot width.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Starting from a 100% argon atmosphere, coatings were made by injecting 5%, 10%, and 20% nitrogen, respectively. According to XRD data, the phase formed in the absence of nitrogen is LaB_6. LaB_6 peaks were observed to be broad. When 5% Nitrogen was injected into the interior, it was observed that all of these peaks disappeared and only a small shoulder was left where the LaB_6 peak appeared at around 20^o. In the absence of nitrogen, it was observed that the film thickness was high, and cracks formed on the film. These cracks spread rapidly over the entire surface after the sample was removed from the vacuum environment. It is seen that the film thickness is higher and the film has a denser structure in the samples produced in an Ar-N_2 atmosphere. The columnar structure is still visible in the sample produced in a 5% nitrogen atmosphere. When the nitrogen ratio is increased to 10%, it is seen that the film thickness increases significantly and the columnar structure disappears. When the nitrogen ratio is increased to 20%, the cross-sectional image resembles the sample produced in a 10% nitrogen environment. No significant difference was observed between these two samples. XPS analyzes were made to determine the contents and chemical states of these coatings. From the results obtained, deconvolution of B1s and La3d peaks were made and the components in the chemical composition were determined. B1s analysis was performed in the 182-196 eV binding energy range, and La3d analysis was performed in the 830-850 eV binding energy range. In addition, according to the results of XPS peak separations, the coating with the highest bond strength between boron and nitrogen was obtained from the coating made with 10% N_2 gas flow.

CONCLUSIONS

BN production was carried out using the LaB_6 target in the magnetron PVD method. All of the samples produced with different nitrogen flows contained La. It has been observed that the nitrogen entering the structure mostly forms the BN phase by bonding with boron. The increase of the N_2/Ar increased the BN formation up to 20%, and increasing it above this rate did not cause a change in the BN ratio.

ACKNOWLEDGEMENT

This work has been supported within the scope of “The Development of Boron-Containing Hard Coating with PVD Method” project by the Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency-Boron Research Institute. (Project No: A2.H1.P27)

REFERENCES

Anzai, Atsushi, Fumitaka Nishiyama, Shoji Yamanaka, and Kei Inumaru. 2011. “Thin Film Growth of Boron Nitride on α-Al2O3 (0 0 1) Substrates by Reactive Sputtering.” *Materials Research Bulletin* 46(12): 2230–34.

Cahill, James T., Olivia A. Graeve. 2019. “Hexaborides: A Review of Structure, Synthesis and Processing.” *Journal of Materials Research and Technology* 8(6): 6321–35.

Johansson, M. P. et al. 1996. “Low-temperature Deposition of Cubic BN:C Films by Unbalanced Direct Current Magnetron Sputtering of a B 4 C Target.” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 14(6): 3100–3107.

Kaftanoğlu, Bilgin, and Nihan Dökmetaş. 2014. “An Environmentally Friendly Method of Cutting and Forming of Materials by Boron Nitride Coated Tools.” *International Journal of Sustainable Manufacturing* 3(2): 143–55.

Mitterer, C, W Waldhauser, U Beck, and G Reiners. 1996. 86 Surface and Coatings Technology *Structure and Properties of Decorative Rare-Earth Hexaboride Coatings*.

Waldhauser, W., C. Mitterer, J. Laimer, and H. Störi. 1998. “Sputtered Thermionic Hexaboride Coatings.” *Surface and Coatings Technology* 98(1–3): 1315–23.

Borlu Filament Üretimi

Prof. Dr. Bahadır Tunaboylu[1], Tarık Özdemir[2], Hasan Mert Atila[3]

[1] Marmara Üniversitesi (bahadir.tunaboylu@marmara.edu.tr ; [2]tozdemir3@gmail.com; [3]mertatila@marun.edu.tr)

GİRİŞ

Günümüz elektron mikroskoplarında en sık kullanılan üç tip filament CeB6, LaB6 ve Tungsten filamentleridir. Daha önce yapılan çalışmalarda kübik kristal yapıda MB6 stokiyometrisine sahip refrakter metal hekzaborür bileşikleri, Bor octahedra (B6) matrisi ve matris içinde BCC hücrenin merkezine hapsolmuş, bağ yapmayan serbest elektronları sayesinde malzeme yüksek elektrik iletkenliği, yüksek sıcaklık dayanımı ve kimyasal stabilite gibi üstün özellikler gözlemlenmiştir [1][2]. Ce ve La elementlerinin 6 bor ile meydana getirdikleri MB6 sitokiyometrisine sahip kristal yapıları sayesinde Tungsten filamente göre düşük çalışma fonksiyonu (LaB6: 2.70 eV, CeB6: 2.65 eV, Tungsten: 4.5 eV), 10 kat daha yüksek parlaklık (LaB6,CeB6: 107 A/cm2-sr, Tungsten: 106 A/cm2-sr), daha düşük buharlaşma değerleri (LaB6: 2.9x10-9 g/cm2-sec, CeB6: 2.1x10-9 g/cm2-sec, Tungsten: NA) ve 10 kat daha uzun bir kullanım ömrü (LaB6: 1000 h, CeB6: 1500+ h, Tungsten: 100 h) sunar [3]. Bir filamentin kullanım ömrünü etkileyen birçok önemli faktör arasından en önemlileri çalışma sıcaklığı, impürite seviyesi, vakum seviyesi, akım ve voltajdır. Hairpin tungsten katotların ve üzerine kataforetik LaB_6 kaplama yapılmış hairpin Tantal tellerin karşılaştırıldığı bir çalışmada, tungsten tellerin emisyona başlamak için ulaşmaları gereken sıcaklığın 3020 K, LaB_6 kaplanan filamentlerin ulaşmaları gereken sıcaklığın ise 1873 K olduğu görülmüştür [4]. Tungsten, Tantal ve LaB_6 çubuk filamentlerin kullanıldığı bir başka çalışma, LaB_6 filamentin çalışma sıcaklığının diğer filamentlere kıyasla düşük, buna rağmen normal çalışma sıcaklıklarında emisyon değerlerinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir [5]. Düşük çalışma sıcaklığı, emisyon değerleri dışında filamentin kullanım ömrü için de oldukça önemli bir parametredir, bu yüzden düşük çalışma fonksiyonu ve yüksek parlaklık değerleriyle LaB_6 ve CeB_6 filament yüksek çözünürlükte görüntü sağlamaları dışında, uzun kullanım ömürleri sayesinde uzun dönemde sarf malzeme giderlerini azaltma açısından da avantaj sağlarlar. Bu çalışmada, LaB_6 katotların magnetron sıçratma sistemi kullanılarak yüksek kaliteli ve düşük maliyetle ince film filament üretilmesi hedeflenmektedir.

METODOLOJİ

Yüzey pürüzlülüğünün kaplama kalitesine etkisinin incelenmesine dair bulgular elde etmek amacıyla kaplama öncesi molibden, tungsten ve tantal tellerinin yüzey pürüzlülükleri profilometre ile incelenmiştir. Alttaş olarak kullanılan molibden (Mo), tantal (Ta) ve tungsten (W) telleri, Lantan Hekzaborid (LaB_6) kaplama öncesi, difüzyon bariyeri sağlamak amacıyla ara katman olarak karbon kaplaması magnetron sıçratma sistemi ile yapılmıştır. Kaplama kalınlığı azami olarak 100nm ve karbon formu olarak grafit hedeflenmiştir. Ara katman kaplaması sonrası numunelerin pürüzlülüğü profilometre ile ölçülmüştür. Alttaş çeşidi, güç, tavlama sıcaklığı ve ara katman malzeme çeşidi kaplama deneylerinde değişken parametreler olarak seçilmiştir.LaB_6 hedef malzemesinin alttaş tellerin üzerine kaplanması magnetron sıçratma yöntemi ile yapılmıştır. Elde edilen numunelerin mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirebilmek için 400°C sıcaklık ölçüsünde tavlama yapılmıştır. Bu aşamadan sonra XPS-XRD, SEM-EDX ve emisyon testleri yapılmıştır.

KARAKTERİZASYON ve ANALİZ

Öncelikle alttaş tellere ara katman kaplaması yapılmadan Lantan Hekzaborid (LaB_6) kaplaması yapılmıştır. Ara katman kaplama yapılmamış tellerin XPS-XRD analizlerine göre La ve B elementlerine rastlanmıştır. Yapılan SEM-EDS analizlerine göre ara katman kaplama yapılmamış teller üzerinde kaplamanın yüzey üzerinde bulunma oranları çok farklılık göstermektedir. Ayrıca alttaş numunelerinin XPS analiz sonuçları incelendiğinde sadece molibden (Mo) ve tantal (Ta) üzerine yapılan kaplamadan veri geldiği, tungsten (W) alttaş üzerine yapılan kaplamada ise çok düşük şiddette tungsten (W) pikinin varlığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda ara katman karbon kaplaması yapılarak Lantan Hekzaborid kaplama yapılmıştır. Kaplama sonrasında karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Magnetron sıçratma sistemi ile kaplanan filmlerin alttaşlara yapışmasını analiz etmek amacıyla yüzeylerine bant testi (tape-test) uygulanmış ve filmler stereo mikroskopta 45X büyütme faktörüyle incelenmiştir. Yüzeylerde soyulma ve yırtılma rastlanmamıştır. İnceleme sonrasında kaplanmış teller 40 derece bükülüp tape-test uygulanmıştır. 45x büyütme faktörüyle stereo mikroskopta inceleme sonucu soyulma ve yırtılma rastlanmamıştır.

SONUÇLAR

Lantan Hekzaborid kaplamaların alttaş üzerine yapışabilirliğinin daha yüksek ve homojen dağılması ara katman karbon (C) veya titanyum (Ti) ile yapılarak sağlandığı gözlemlenmiştir. Karakterizasyon analizlerin sonucunda, Molibden (Mo) ve Tantal (Ta) alttaşlarına yapılan kaplamaların, Tungsten (W) alttaşına oranla daha olumlu gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ara katman kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğünün kaplamaya etkisi olduğu gözlemlenmiştir. En verimli sonuç 2,5 nm ve 80 nm aralığında gözlemlenmiştir. Magnetron sıçratma yöntemi ile kaplama yapılırken güç parametresinin, hedef malzemesinin plazma oluşturması ve plazma stabilizasyonu için önem arz ettiği gözlemlenmiştir.

TEŞEKKÜR

TENMAK – BOREN kurumlarına 2020-31-07-15-001 numaralı "borlu filament üretimi" başlıklı proje için verdikleri destekten ötürü teşekkürlerimizi sunarız.

REFERANSLAR

1. Craciun, V. , & Craciun, D. (2005). Pulsed laser deposition of crystalline LaB6 thin films. Applied Surface Science, 247

2. Lafferty, J. M. (1951). Boride Cathodes. Journal of Applied Physics, 22(3), 299–309. doi:10.1063/1.1699946

3. Liao, Y. (2018). Electron Microscopy and Database, www.globalsino.com/EM/

4. Khairnar, R. S., Mahajan, P. W., Joag, D. S., Nigavekar, A. S., & Kanitkar, P. L. (1985). Processing and characterization of LaB6-coated hairpin cathodes. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 3(2), 398–402. doi:10.1116/1.573228

5. Leung, K. N., Pincosy, P. A., & Ehlers, K. W. (1984). Directly heated lanthanum hexaboride filaments. Review of Scientific Instruments, 55(7), 1064–1068.

Bor Nitrür (BN) Kaplamanın Medikal Alanlardaki Uygulamaları

Tuğçe Hacaloğlu[1], Berkay Doğan[2], Asude Aydoğan[2], Bilgin Kaftanoğlu[2,3]

[1]Atılım Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümü (tugcehacaloglu@gmail.com)
[2]Atılım Üniversitesi, Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi (berkay.dogan@atilim.edu.tr; asudeaydogan@gmail.com)
[2,3]Atılım Üniversitesi, İmalat Mühendisliği Bölümü, Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi (bilgin.kaftanoglu@atilim.edu.tr)

GİRİŞ

Bor Nitrür (BN), ortopedide kullanılabilen biyouyumlu ve osteoindüktif bir malzemedir [1]. Bu araştırmanın amacı, kübik bor nitrür ve heksagonal bor nitrür olmak üzere iki farklı bor nitrür allotropunun implantlar üzerine kaplanarak kırık iyileşmesi üzerindeki etkilerini incelemektir. Ayrıca, implant cerrahisinde biyofilm oluşumu, tekrarlayan protez enfeksiyonlarına neden olması nedeniyle ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Özellikle ortopedik cerrahi müdahalelerde ulaşılması güç olan derin kemik enfeksiyonlarında antibiyotik tedavisi neredeyse imkânsızdır. Bununla birlikte, biyofilm oluşumu için en yaygın olarak kullanılan yöntem, enfeksiyon bölgesinin antibiyotik aktif maddelerle tedavi edilmesi veya modifiye edilmiş, bakterilere dirençli arayüzler oluşturulmasıdır [2]. Ayrıca bu yöntemler aşırı antibiyotik kullanımına dayandıkları için bakteriyel mutasyon ve antibiyotik direncinin en önemli nedenlerinden biridir. BN kaplamaların düşük sürtünme katsayısı, yüksek mukavemet, yüksek sıcaklıklara karşı direnç ve optik şeffaflık gibi birçok özelliği bulunmaktadır [3]. Bu çalışma medikal ve katmanlı kaplama uygulamalarını içermektedir. Farklı parametreler uygulanarak, farklı alttaşlar BN ile kaplanmıştır. Elde edilen kaplamalar sonucunda, kaplama kalınlığı, elde edilen BN filmin kristal yapısı, ince filmin nano sertliği, BN kaplama yapışkanlığı ve kaplanmış yüzeyin sürtünme katsayısı ölçülmüştür. Mühendislik uygulamalarında kullanılan Bor Nitrür (BN) kaplanmanın mekanik ve medikal özellikleri, biyolojik uygulamalardaki olumlu etkileri bu çalışma ile gösterilmiştir.

METOTLAR

Bor nitrür kaplamalar fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Bu yöntemde magnetron saçtırma yöntemi kulanılmıştır. Bor nitrür malzemesi D2 çeliği, Kirschner teli ve Ti 6Al 4V'dan üretilen disk şeklinde hazırlanan implant malzemesi üzerine kaplanmıştır. Kirschner tellerini incelemek için üç grup oluşturuldu. İlk grup, kontrol grubudur ve kaplanmamış Kirschner telleri kullanılmıştır. Kirschner telleri üzerindeki BN kaplama, ağırlıklı olarak 250V uygulanan grupta c-BN ve (100+0)V uygulanan grupta h-BN içermektedir. İmplantların incelemeleri için agar difüzyon yöntemi, koloni sayım yöntemleri ve SEM incelemeleri yapılmıştır. BN kaplı implant tiplerinin antimikrobiyal ve anti-biyofilm özellikleri in vitro ortamda değerlendirilmiştir. Mikrobiyolojik testler "*Staphylococcus aureus*" ve "*Staphylococcus epidemidis*" kullanılarak tamamlandı ve kontrol grubu ile karşılaştırılmıştır. Kaplama için bir kontrol grubu ve dört deney grubu oluşturulmuştur. Karakterizasyon çalışmaları D2 çeliği üzerinden yapılmıştır. Bor Nitrür malzemesi yedi değişik allotropta olabilmektedir. Bunlar arasından hekzagonal ve kübik en çok bilinenlerdendir. Ayrıca, wurtzig, turbostratik, rhombik, amorf ve explosif allotropları da vardır. Hazırlanan alttaşlar ile BN kaplamalar incelenmiştir. Kaplamanın sertliği, kalınlığı, kristal yapısı, yapışkanlığı ve sürtünme katsayısı çeşitli ölçüm yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

D2 çeliği ile kaplanmış Kirschner tellerine bazı biyomedikal testler uygulanmıştır. Kontrol grubuyla karşılaştırıldığında, BN kaplamanın her iki allotropu da üstün kırık iyileştirme özelliği göstermiştir. Sonuç olarak, c-BN kaplama, kırık iyileşmesini artırma ve kaynama süresini azaltma potansiyeline sahiptir. SEM analizi sonuçlarına göre kontrol grubu ile diğer kaplanmış deney grupları karşılaştırıldığında, yüzeyde yoğun kok alanları ve biyofilm oluşumu gözlenmiştir. Ancak kaplanmış deney gruplarında zaman zaman kok ve lökosit görülmesine rağmen biyofilm görülmemiştir. Kontrol grubu yüzeyleri SEM'de incelendikten sonra yüzeyde birkaç noktada biyofilm oluşumunun meydana geldiği gözlenmiştir. Ancak 0V uygulanan grupta biyofilm oluşumu gözlenmemiştir.

VARILAN SONUÇLAR

Daha önceki çalışmalarda başarılı olan BN kaplama parametrelerinin tıp alanındaki uygulamalarda da başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Alttaş voltajının 250V ve (100+0)V olmak üzere iki farklı parametreye uygulanması, Kirschner teli üzerindeki BN kaplamanın araştırılmasında başarılı sonuçlar elde etmiştir. Özellikle, çalışmanın sonuçları, 250V uygulanan alttaş voltajının, kırık iyileşmesini artırma ve kaynama süresini azaltma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Tıp alanında yapılan bir başka çalışmada, alttaş voltajı uygulanmayan bir deneyde biyofilm oluşumunun olmadığı bulunmuştur.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, TENMAK-BOREN Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Atılım Üniversitesi Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi (MŞMM), Ankara Eğitim ve Araştırma Hastanesi ve Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi Ortopedi ve Travmatoloji bölümlerine bu çalışmadaki destekleri için teşekkürlerini sunar.

REFERANSLAR

Gokmenoglu, Ceren, et al., Coating of titanium implants with boron nitride by RF-magnetron sputtering, 2016.

Darouiche RO., Treatment of infections associated with surgical implants. New England Journal of Medicine, 350(14):1422-9, 2004.

Özmeriç, A., Tanoğlu, O., Ocak, M., Çelik, H. H., Fırat, A., Kaymaz, F. F., and Kaftanoğlu, B., Intramedullary implants coated with cubic boron nitride enhance bone fracture healing in a rat model, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 62, 2020.

Formation of TiB_2/TiC Multi-Layer Coating on HSS Substrates

Mehran Karimzadehkhoei[1], Erkan Kacar[1], Servet Timur[1], Mustafa Urgen[1], Guldem Kartal Sireli[1*]

[1]Istanbul Technical University, Department of Metallurgical & Materials Engineering, 34469 Maslak, Istanbul, Turkey (kartalgu@itu.edu.tr)

INTRODUCTION

Among the boride-carbide composites of transition metals, TiB_2/TiC have been gaining more attention due to their high hardnesses, melting points, and outstanding corrosion/wear resistance. Furthermore, due to their different crystal structures, there has been no solubility between them hence preventing them to intermix at high temperatures [1].

In this study, considering the high affinity of titanium to both boron and carbon atoms, TiB_2/TiC multilayer was simultaneously formed on M2-HSS substrate by combining a patented dual-process namely cathodic arc-physical vapor deposition (CA-PVD) and a cathodic reduction and thermal diffusion-based boriding (CRTD-Bor) which is a cost- and energy-efficient, fast, and environmentally friendly way to form these layers. In this technology, HSS steels were initially Ti coated by CA-PVD and then borided by CRTD-Bor to convert Ti-layer into Ti-borides at 1000 °C for various durations (15-90 min.). During the boriding treatment, reduced boron atoms from molten salt electrolyte diffused into Ti deposits to produce TiB_2 coating on top and simultaneously TiC layer grew at the interface of Ti layer and substrate via reverse diffusion of carbon atoms coming from the steel matrix to the coating layer.

METHODS

Cylindrical-shaped samples (20×3 mm) were progressively ground with SiC sandpapers up to 2500 grit size, ultrasonically cleaned in an alkaline solution, dried in the air, and immediately inserted into the vacuum chamber (1×10^{-5} Torr) to prevent the subsequent oxidation. Ti-deposition process was done in the CA-PVD (Novatech-SIE, Model: NVT-12) unit using Ti cathode operating at 100 A arc current and applying -50 V DC bias voltage for 30 min. After that, CRTD-Bor treatment was carried out in an induction furnace (OPDEL, Model: FS 10 N) consisting of graphite crucible as an anode and the Ti-coated HSS as a cathode. Boriding experiments were done at the mixture of 90 wt.% sodium tetraborate and 10 wt.% sodium carbonate at 1000 ºC for the period of 15, 30, 60, and 90 min. at the constant current density (200 mA/cm^2) [2]. Finally, after metallographically preparation of borided samples, phase analyses, thickness, and chemical analyses of modified layers were determined using a thin film X-Ray Diffractometer (Philips PW-3710) and SEM equipped with EDS (JSM-7000F Model). Furthermore, the hardness value of the produced layer was measured via a micro-indentation tester (Fischer: H100V) with an indentation load of 5 mN.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the SEM images of the samples borided at 1000°C for 15, 30, 60, and 90 min. along with the XRD pattern of sample borided for 60 min. Also, the chemical compositions of defined points in Figure 1-c are given in Table 1. As it can be seen, the top darker and uniform region in Figure (marked as A) had a similar composition to TiB_2 phase. Besides, point C with a chemical composition of 83.50 %wt. Ti and 16.50 %wt. C was representative of TiC phase. Moreover, there was a non-reacted Ti region that remained between TiB_2 and TiC layer defined as B. Furthermore, The XRD pattern confirmed the formation of TiB_2 and TiC phases after CRTD-Bor of Ti-coated HSS. As it is clear from

Figure 1, the thickness of both boride and carbide layers was increased with increasing the process duration. Such that, the thickness of TiB_2 and TiC layers in the sample borided for 15 min. was measured as 3.688 and 2.166 µm on average respectively, while these values in the sample borided for 90 min. reached 5.256 and 4.036 µm, respectively in which there was no Ti interlayer and two phases encountered with each other resulting in the formation of TiB_2/TiC multilayer. Moreover, the surface hardness of the produced multi-layer was measured as 4189 ± 451 HV.

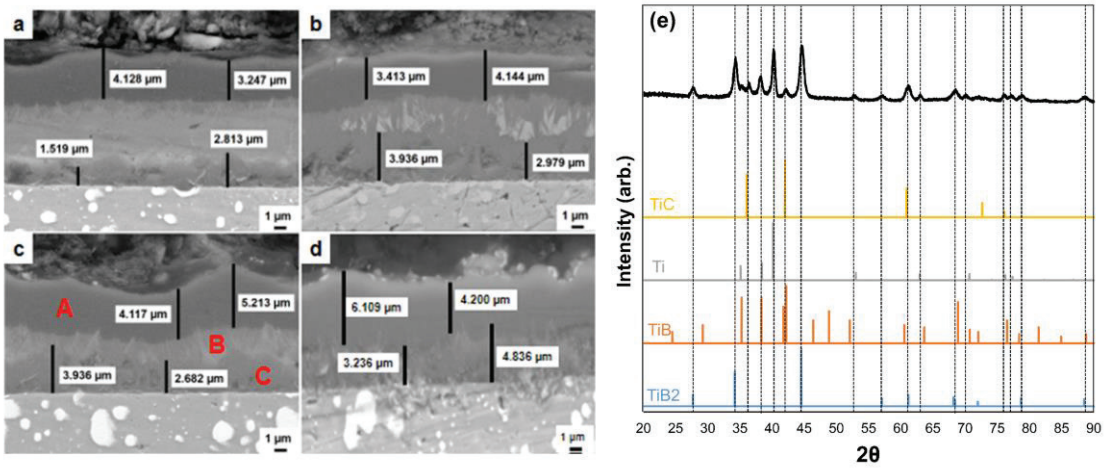


Fig. 1: Cross-sectional SEM images of the samples borided at a) 15, b) 30, c) 60, and d) 90 min. e) XRD pattern of sample borided for 60 min.

Table 1. Chemical composition of areas A, B, and C

(%wt.)	Ti	B	C
A	72.88	27.12	-
B	100	-	-
C	83.50	-	16.50

CONCLUSIONS

In the present study, an economic, rapid, and energy-efficient patented technology consisting of CA-PVD and CRTD-Bor was applied to form TiB_2/TiC multilayer on M2-HSS. During the CRTD-Bor of Ti-coated steel, TiB_2 was formed through the diffusion of reduced boron atoms into the top Ti layer and TiC was simultaneously grown at the interface of the steel and the Ti coating. According to the obtained results, the thickness of both boride and carbide layers increased with increasing the boriding durations and finally met each other and formed TiB_2/TiC multi-layer on the sample borided at 1000 °C for 90 min. The hardness of this sample was measured as 4189 ± 451 HV corresponding to the high hardness of TiB_2 layers.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by ITU-BAP, the Scientific Research Unit of Istanbul Technical University (ITU), with the project ID of 42468.

REFERENCES

[1] A.M. Locci, R. Orrù, G. Cao, Z.A. Munir, Effect of ball milling on simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC-TiB2 composites, Mater. Sci. Eng. A. (2006). https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.131.

[2] G. Kartal, S. Timur, C. Arslan, Effects of process current density and temperature on electrochemical boriding of steel in molten salts, in: J. Electron. Mater., 2005. https://doi.org/10.1007/s11664-005-0162-x.

Investigation of Pulse Current Integration on CRTD-Bor

Mehtap Arslan, Mehran Karimzadehkhoei, Oğuz Kagan Çoskun, Servet Timur, Guldem Kartal Sireli*

Istanbul Technical University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Maslak 34398, Istanbul, Turkey (kartalgu@itu.edu.tr)

INTRODUCTION

CRTD- Bor is an electrochemical-based boriding process utilized in modifying surface properties such as hardness, wear-resistance, and oxidation resistance of the metals, especially steels and non-ferrous metals and their alloys such as titanium, nickel, and so on. The superiorities of CRTD-Bor to the other boriding methods (pack, paste, plasma, etc.) are its green nature (free of halogen usage and greenhouse gas emission), its low-cost investment, and usage of nontoxic and economical consumable material along with its easy handling. During CRTD-Bor, the boride layer grows according to two main stages; i) reduction of boron atoms on the substrate, ii) diffusion of reduced boron atoms into the interstitial sides of the substrate to form boride phases [1]. In the case of steels, after boriding, the growth of dual FeB and Fe_2B layers is a very common problem, especially on high alloy steels, due to brittle characteristics of FeB phase and the crack formations between these phases as a result of their thermal expansion coefficient differences. This issue has been solved in our patented CRTD-Bor process by integrating the phase homogenization (PH) step, where the applied current is cut and the borided sample was left in electrolyte for the additional duration to give more time for FeB $\rightarrow Fe_2B$ phase transformations [2]. In this work, a new advanced approach, pulse current application, was adapted into CRTD-Bor process to decrease total process duration likewise reduce total energy consumption and increase process efficiency. During pulse current integrated CRTD-Bor (PC/CRTD-Bor), the applied current is interrupted by certain periods (t_{ON}: reduction time for new boron atoms on cathodically polarized substrate and t_{OFF}: penetration time for already reduced boron atoms into the non-polarized substrate) like this the barrier effect of boron diffusion on the cathode surface is eliminated [3]. In this investigation, square pulse currents with different duty cycles (1/2, ¼, and 1/8) were studied on low carbon steel substrate for different CRRTD-Bor durations (5, 10, 30 min) at constant temperature (950 °C) and current density (200 mA/cm^2).

METHODS

Low carbon steel specimens were cut into 2 cm^2 pieces and then the surfaces of the samples were ultrasonically cleaned in acetone and dried in air. A medium frequency induction furnace (180 kHz, 5 kW, 7A) was used to heat the cell. The graphite crucible containing molten salt electrolyte (90% borax and 10% sodium carbonate) was used as an anode and the samples were polarized as cathodes. A pulse current generator circuit was designed and adapted to the electrolysis system.

RESULTS AND DISCUSSION

The effect of duty cycle and boriding duration on total boride layer thickness was examined under an optical microscope (Fig.1), in all duty cycles, increasing boriding time enhanced the total boride layer thickness. After /2 duty cycle for 30 min PC/CRTD-Bor time, industrially undesirable FeB phase was observed. On the other hand, at 1/4 duty cycle, ~ 24 µm compact solo Fe_2B phase was obtained. In the case of 1/8 duty cycle, although single Fe_2B layer was achieved to grow, the boride layer thicknesses were not as thick as in 1/4. Therefore, the

optimum parameter was selected as 1/4 duty cycle and 30 min PC/CRTD-Bor boriding time, by taking both obtained total boride layer thickness and single boride phase formation into account.

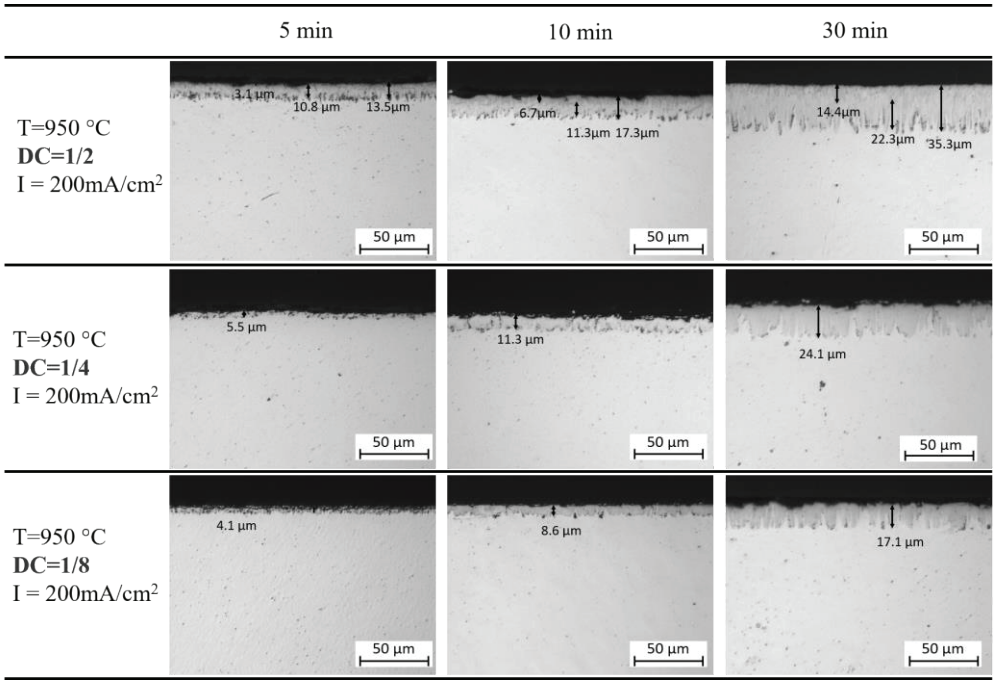


Fig. 1: Cross-sectional optic micrographs of borided low carbon steel with different duty cycles (1/2,1/4,1/8) and time (5, 10, 30 min) at constant PC/CRTD-Bor condition (950 °C,200 mA/cm^2)

CONCLUSIONS

PC/CRTD-Bor (Pulse current integrated CRTD-Bor) was applied to low carbon steel at different duty cycles and treatment durations. During interrupted current application in CRTD-Bor, the diffusion barrier effect of already reduced boron on the cathodically polarized substrates has been broken, and hence continuous boron penetrations into the substrate have occurred where the simultaneous FeB→Fe_2B transformation has been observed. It was found that ~ 24 µm thick, industrially preferred single Fe_2B phase boride layer was grown in 30 min with 1/4 duty cycle (1 min t_{ON}-3 min t_{OFF}).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Istanbul Technical University - General Research Project with the project number of MGA-2020-42588.

REFERENCES

[1] S. Timur, G. Kartal, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, Ultra-fast boriding of metal surfaces for improved properties, US Patent No. 8,951,402, 2015. https://patents.google.com/patent/US8951402B2/en.

[2] G. Kartal, S. Timur, V. Sista, O.L. Eryilmaz, A. ErdemirThe growth of single Fe_2B phase on low carbon steel via phase homogenization in electrochemical boriding (PHEB),Surf. Coatings Technol., 206 (7) (2011), pp. 2005-2011, 10.1016/j.surfcoat.2011.08.049

[3] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam Pulse and pulse reverse plating-Conceptual, advantages and applications, Electrochim. Acta., 53 (8) (2008), pp. 3313-3322, 10.1016/j.electacta.2007.11.054

Effect of Nb Addition on Boriding of CP-Ti and Ti20Nb Alloy Produced by Powder Metallurgy for Tribological Application

Batuhan Sorusbay[1], Mertcan Kaba[1], Ferit Siyahcan[1], Mehmet S. Somer[2] Faiz Muhaffel[1], Hüseyin Cimenoglu[1]

[1] Istanbul Technical University, Faculty of Chemical and Metallurgical, Department of Metallurgical and Materials Engineering (sorusbay20@itu.edu.tr, mertcankaba@itu.edu.tr, muhaffel@itu.edu.tr, cimenogluh@itu.edu.tr)
[2]Koc University, College of Science, Department of Chemistry (msomer@pavezyum.com)

INTRODUCTION

Titanium and its alloys are preferred over stainless steel and CrCo alloys in dental and orthopaedic implant applications due to their low density, low modulus of elasticity, high corrosion resistance, and superior biocompatibility [1]. Among Ti-based biomaterials, Ti6Al4V alloy is the most favourable one, but due to the *in-vivo* release of alloying elements (i.e. Al and V) they may lead some health problems such as toxicity and allergic symptoms, which lately caused lost of popularity as an implant material. On the other hand, Ti–Nb-based alloys are emerging materials for biomedical applications owing to their excellent biocompatibility and lower elastic modulus, which is closer to that of the bone. Yet, the low wear resistance of Ti-based alloys restricts their wide range of use [2]. Boriding is widely used to overcome such drawbacks as low surface hardness, high coefficient of friction and low wear resistance [3]. The present study aims to investigate the effect of Nb addition on boride layers thickness, adhesion, hardness and wear resistance.

METHODS

Commercially available spherical powders of Ti and Nb (purity 99.5%, size ≤ 45 μm) were utilized to prepare the samples. The mixture of 80Ti–20Nb (in wt%) was milled by using a planetary ball mill in an argon atmosphere. The samples are referred to as CP-Ti (100 wt% Ti) and Ti20Nb hereafter. The powders were compacted into cylindrical bars under a pressure of 370 MPa. The green compacts were sintered in a tube furnace under argon atmosphere at 1400 °C for 1 h and then the furnace cooled to room temperature. Before boriding, sintered samples were ground and polished. Powder supplied from Pavezyum Technical Ceramics was used as boron source in the boriding process, which was carried out under vacuum at 1100 °C for 8 hours. The borided samples were characterised using a scanning electron microscope, an X-ray diffractometer, a Vickers microhardness tester and a reciprocating sliding wear tester in ball-on-flat configuration. Wear tests were run at room temperature against 6 mm diameter alumina ball under dry condition and a load of 3 N. The reciprocating motion amplitude (i.e. wear track length), total sliding distance, and sliding speed were set to 2 mm, 50 m, and 6 mm/s, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Results of the XRD analysis and cross-section examinations conducted on the borided samples are shown in Fig.1. Microstructural investigations showed that as-sintered CP-Ti is composed of fully alpha, while as-sintered Ti20Nb alloy is composed of alpha + beta phases. The cross-section SEM micrographs along with the EDS analysis revealed that the surface of the borided samples consisted of continuous TiB_2 layers, and the average thickness of the TiB_2 layers on the borided CP-Ti and Ti20Nb samples was measured as approximately 8.1 and 13.6 μm, respectively. The average surface hardness of the borided CP-Ti and Ti20Nb samples was found to be 2755 ± 194 $HV_{0.025}$ and 2644 ± 352 $HV_{0.025}$, respectively. Results of the wear tests

are depicted in Fig.2 After boriding, the wear resistance drastically increased when compared to the as-sintered samples.

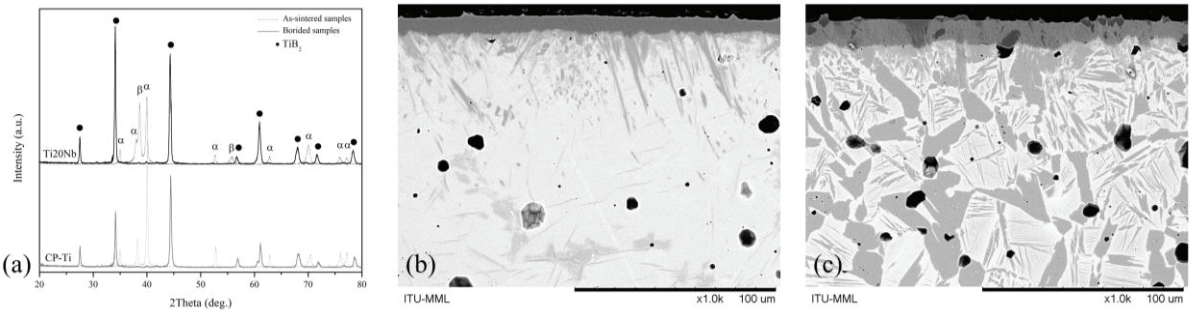


Fig. 1: (a) XRD spectrum of the as-sintered and borided samples, cross-sectional SEM images of (b) CP-Ti and (c) Ti20Nb.

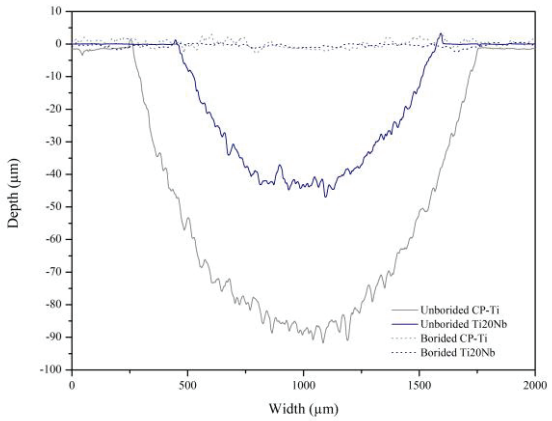


Fig. 2: 2-D profiles of wear tracks.

CONCLUSIONS

CP-Ti and Ti20Nb alloy were successfully borided with the paste boriding technique. Microstructure, hardness, wear and adhesion characteristics of borided layers of that alloy were evaluated. Boriding drastically increases the hardness and wear resistance of the samples. However, no significant difference was observed between wear resistances of the borided CP-Ti and Ti20Nb samples.

REFERENCES

Lin J, Zhang Y, Ma M. Preparation of porous Ti35Nb alloy and its mechanical properties under monotonic and cyclic loading. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2010; 20: 390–394.

Ibrahim MK, Kaba M, Muhaffel F, et al. Thermal oxidation of a porous Ti 23Nb alloy for wear related biomedical applications: Effect of oxidation duration. *Surface and Coatings Technology* 2022; 439: 128429.

Kara G, Purcek G. Growth kinetics and mechanical characterization of boride layers formed onβ-type Ti-45Nb alloy. *Surface and Coatings Technology* 2018; 352: 201–212.

Borlama Yöntemiyle Yüzeyi Sertleştirilmiş R260 Ray Çeliğinin Aşınma Davranışının İncelenmesi ve R350HT ile Karşılaştırılması

Ümit Yardım[1,4], Kadir Cihan Tekin[2], Oğuzcan Güzelipek[3], Onur Ertuğrul[4]

[1]TCDD 3. Bölge Müdürlüğü (umityardim@tcdd.gov.tr)
[2]Dokuz Eylül Üniversitesi (kadir.tekin@deu.edu.tr)
[3]Totomak A.Ş. (oguzelipek@totomak.com.tr)
[4]İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi (onur.ertugrul@ikc.edu.tr)

GİRİŞ

Demiryollarında farklı kalitede raylar kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan kolay üretilen, düşük maliyetli, yüksek aşınma direnci ve dayanıklılığı olan R260 kalite ray çeliğidir. Bu özelliklerine rağmen ani hızlanmalar ve kurplarda ray çelikleri farklı davranışlar sergilemekte, raylarda aşınmalar meydana gelmekte, aşınmalara bağlı olarak da ekartman hatası, ondülasyon, gergi kıskaçlarının kırılması, rayların kırılması gibi çeşitli üstyapı hataları görülmektedir. Üstyapıda meydana gelen hatalar tren trafiğini olumsuz etkilemekte, seyahat konforunu bozmakta, ciddi maliyetlere ve zaman kayıplarına neden olmaktadır. Aşınmanın azaltılması için çeşitli araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Bu araştırmalar üstyapıda iyileştirmeler ve alternatif ray malzemesi kullanımı üzerinedir. Bu çalışmada; R260 kalite ray çeliğinin yüzeyi, termokimyasal işlemlerden borlama (kutu borlama) ile sertleştirilmiş, metalografik yapısı ve aşınma davranışı incelenmiştir.

METOTLAR

Kutu borlama ile yüzey sertleştirme işlemi öncesinde R260 ray çeliği numuneleri 800 grit SiC'e kadar zımparalanarak borlama işlemi gerçekleştirildi. Borlama işlemi; Protherm PLF 120/10 fırında 900 ºC sıcaklıkta 2 – 4 – 6 saat bekleme süreleri ve 75 μm'nun altında elenen bor tozlarıyla kutu borlama yöntemi ile uygulandı. Borlanmış ve referans (R350HT ile R260 kalite ray çelikleri) numunelerinin karakterizasyonu yapıldı. SEM ve mikro sertlik analizleri gerçekleştirildi. Borür tabaka sertlikleri R350HT kalite ray çeliğinin sertlik değeriyle karşılaştırıldı. Aşındırıcı olarak ER7 kalite tren tekeri kullanılarak Plint and Partners LTD TE88/8915 cihazında Pin on Flat (düzlem üzeri çubuk) yöntemiyle aşınma deneyi sabit 50 N ve 100 N yükler altında, 3 Hz frekansında 200 m mesafesinde gerçekleştirildi. Tren tekeri pin olarak kullanıldı ve pin, borla kaplanan ray ile referans numunelerindeki aşınma durumları incelendi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Inpros Sinowon marka sertlik ölçüm cihazıyla 50 gr (0,05 N) yük altında gerçekleştirilen sertlik deneyinde altı farklı bölgeden ölçümler yapıldı. 900 ºC'de 2 saat borlanan numunenin borür tabakası sertlik değerleri 1795-1491 HV arasında iken geçiş bölgesi ve ana metal bölgesinin sertliği 523 HV – 271 HV, 4 saatlik numunenin borür tabakası 1765 HV – 1426 HV, ana metal bölgesi 341 HV - 291 HV, 6 saatlik numunenin borür tabakası 1648 HV – 1362 HV, ana metal bölgesi 294 HV – 286 HV arasında değişmektedir. R350HT kalite çeliğin sertlik değerleri 363 HV bulunmuştur.

SEM görüntüleri incelendiğinde dağlanmış numunede ana numunenin (R260 kalite ray çeliği) perlitik yapısı, borür tabakalarının geometrileri ve farklı faz yapıları görülmektedir. Borür yapılarında gri ve siyah fazlı yapılar görülmekte, bu yapılardan gri olan Fe_2B, siyah olan yapının ise FeB olduğu bilinmektedir.

Tablo 1. Aşınma deneyinde alt malzeme ve pinlerdeki aşınma miktarları

Alt Numune	Aşınma Miktarı (mm^3) (50 N yük altında)	Aşınma Miktarı (mm^3) (100 N yük altında)	ER7 Tren Tekeri Pin Aşınması (gr) (50 N yük altında)	ER7 Tren Tekeri Pin Aşınması (gr) (100 N yük altında)
900 ^oC 2 saat	0,5458	0,9268	0,0013	0,0042
900 ^oC 4 saat	0,6486	2,394	0,0010	0,0036
900 ^oC 6 saat	0,8138	0,8158	0,0013	0,0043
R350HT	6,8288	16,2352	0,0418	0,0711
R260	21,4522	50,7898	0,0444	0,0160

VARILAN SONUÇLAR

R260 kalite ray çeliğinin yüzeyinin bor tabakası ile kaplanması işleminde işlem süresi borür tabakasının yapısını ve sertliğini değiştirmekte, oluşan tabakanın ana metale göre daha sert yapıda olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, tren tekeri/ray ilişkisinde birbirine temas eden metallerin birbirine yapışmasıyla adhezif aşınma gösteren yapıların arasında kimyasal birleşmeyle oluşturulacak bir tabakanın (örneğin borür tabakası) her iki metalin aşınmasını ciddi düzeyde azaltacak bir davranış sergilediği görülmüştür. Rayın mantarını sertleştirmenin (R350HT) ray aşınmasını azaltsa da tren tekerini daha fazla aşındırdığı görülmüştür.

REFERANSLAR

Bhushan, B. Modern Tribology Handbook. Volume one. CRC Press; 2000

Kondul, B., Cetin, H.M. Increasing The Wear Resistance Of Railway Switches With Boron Coating And Analysis Of Tribological Performance By Anova Method. Elsevier, Wear: 488–489;2022

Bozkurt, F. Borlu Çeliklerin Ray Malzemesi Olarak Kullanım Olanaklarının Sürtünme ve Aşınma Özellikleri Açısından Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir: Osmangazi Üniversitesi; 2017

Onat, Ö. Mantarı Sertleştirilmiş R260 Kalite Rayların Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi. Karabük: Karabük Üniversitesi; 2012

TCDD Hat Bakım El Kitabı (Üstyapı)

Elektrokimyasal Borlanmış AISI H13 Sıcak İş Kalıp Çeliğinin Korozyon ve Tribokorozyon Davranışı

Ümmet Ayyıldız[1,2], Harun Mindivan[2]

[1]Prometal Ar-Ge Merkezi, Prometal Hafif Metaller Döküm San. ve Tic. Ltd. Şti., Bursa, Türkiye (ummetayyildiz@prometaltr.com)
[2]Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bilecik, Türkiye (harun.mindivan@bilecik.edu.tr)

GİRİŞ

Yüksek tokluk, temperleme ve ısı direnci nedeniyle en popüler sıcak iş kalıp çeliklerinden biri olan AISI H13 çeliği, ağırlıklı olarak agresif ortamlarda çalışan endüstriyel işlemlerde tercih edilmektedir. Örneğin, bu çelik poli(vinil klorür) (PVC) ekstrüzyonunda kullanılan zımbalama kalıpları, tel çekme kalıpları, eğme kalıpları, sıcak şekillendirme ve enjeksiyon kalıpları, dövme kalıpları, kalıp döküm, ekstrüzyon kalıpları, kabartma kalıpları, derin çekme ve darbeli ekstrüzyon gibi metal şekillendirme kalıplarında kullanılmaktadır. Özellikle PVC içeren malzemelerin yüksek sıcaklıkta işlenmesi sırasında korozyon ve aşınma hızını önemli oranda artıran C-Cl bağlarının kopmasından kaynaklanan ihmal edilemez serbest klorür türleri sebep olmaktadır [1]. Bu durum kalıpların kullanım ömrünün kısaltmakta ve üretim maliyetini ise artırmaktadır.

Bu çalışmada AISI H13 çeliğinin düşük korozyon ve aşınma direnci gibi zayıf yüzey özelliklerini iyileştirmek için, elektrokimyasal borlama ile homojen ve endüstriyel talepleri karşılayan borür tabakası oluşumu hedeflenmiştir. Kaplanmış numunelerin sertlik değerleri kesit boyunca ölçülmüş ve numunelerin korozyon ve tribokorozyon aşınma deneyi ise % 3,5 NaCl çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir.

METOTLAR

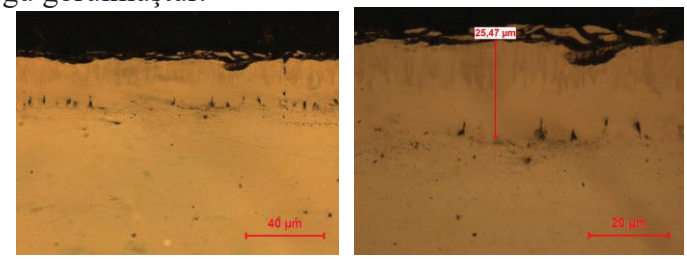
Altlık malzeme olarak AISI H13 kalite çelik kullanılmıştır. Elektroliz deneyleri elektrik direnç fırınında anot olarak bağlanmış olan grafit pota içerisinde elektrolit olarak çevresel ve geri dönüşüm olanakları dikkate alınarak optimize edilmiş % 90 boraks ($Na_2B_4O_7$) ve % 10 sodyum karbonat (Na_2CO_3) bileşimi kullanılmış ve AISI H13 çeliği de katot olarak polarize edilmiştir. FeB + Fe_2B katmanlı borür tabakasını yüzeyde elde etmek için elektrokimyasal borlama (EB) işlemi 15 dakika, 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, 950 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Daha sonra akım kesilerek (katot-anot polarizasyonu durdurulması) ve borlanmış AISI H13 çeliğe 950 °C sıcaklıktaki aynı elektrolitte 45 dakika bekletilmiştir.

Mikroyapı incelemeleri için kaplamanın kesiti standart metalografik yöntemle hazırlanmıştır. Kaplamaya ait mikroyapısal görünümler Nikon marka Eclipse LV150 model optik metal mikroskobundan (OM) elde edilmiştir. Borlanan AISI H13 çeliğin yüzeyine dik yönde kesit boyunca kesilip metalografik işlemlerle hazırlandıktan sonra Shimadzu HVM mikrosertlik cihazında ASTM E384 standardına göre Vickers batıcı uç kullanılarak 50 gram yük altında mikrosertlik ölçümü yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

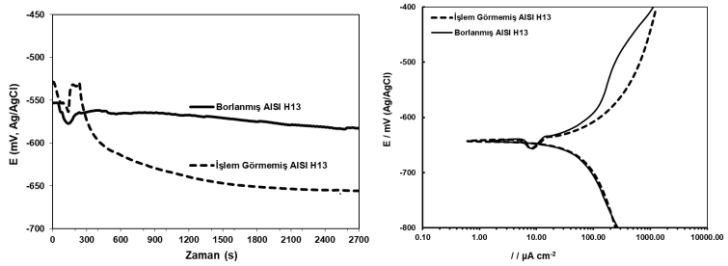
Elektrokimyasal borlanmış AISI H13 çeliğin yüzeyinde oluşan iki fazlı FeB + Fe_2B tabakasının mikroyapısı Şekil 1'de verilmiştir. Elde edilen iki fazlı kaplamanın kesit mikroyapı incelemelerinde, üst koyu renkli katmanın FeB fazı, daha açık renkli alt katmanın

ise Fe_2B fazından oluştuğu ve FeB tabakasının kalınlığı hemen hemen Fe_2B tabakasının kalınlığına eşit olduğu görülmüştür.



Şekil 1: Elektrokimyasal borlama (15 dakika EB ve 45 dakika bekleme) sonunda elde edilen kaplamanın düşük ve yüksek büyütmeli OM kesit görüntüleri.

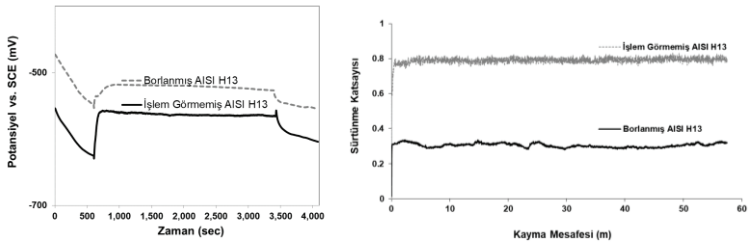
İşlem görmeyen ve borlanmış AISI H13 çeliklerin OCP ve potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 3'de verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 3: İşlem görmemiş ve borlanmış AISI H13 çeliğe ait (a) OCP ve (b) potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

İşlem görmemiş ve borlanmış AISI H13 çeliğe ait OCP ölçümü ile aynı anda yapılan aşınma deneylerinden elde edilen OCP değişimleri ve sürtünme katsayıları Şekil 4'de verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 4: İşlem görmemiş ve borlanmış AISI H13 çeliğin aşınma esnasındaki (a) OCP ve (b) sürtünme katsayısı eğrileri.

VARILAN SONUÇLAR

- Kesit mikroskop görüntüleri ve sertlik ölçümleri sonuçlarına göre, 950 °C'de bir saatte yüzeyde 1805 $HV_{0,05}$ sergileyen ~25 µm kalınlığında iki fazlı FeB + Fe_2B tabakasının oluştuğu tespit edilmiştir.
- Korozyon ve tribokorozyon deneylerinde borlanmış AISI H13 çeliğin korozyon direnci ve sertliğindeki artışa paralel olarak, işlem görmemiş AISI H13 çeliğe göre tribokorozyon performansı önemli ölçüde iyileşti.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2022-01.BŞEÜ.03-01 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

REFERANSLAR

[1] Basso R.L.O, Pastore H.O., Schmidt V., Baumvol I.J.R., Abarca S.A.C., Souza F.S., Spinelli A., Figueroa C.A., Giacomelli C., Microstructure and corrosion behaviour of pulsed plasma-nitrided AISI H13 tool steel, Corros. Sci. 52 3133–3139, 2010.

Akımsız Nikel Bor Kaplamanın Türkiye'deki Endüstriyel Uygulamaları

Fatih Kılıç[1], Mehmet Can Bulut[1], Aleyna Bayatlı[2], Mustafa Kocabaş[2]

[1]Bematek Malzeme Teknolojileri Ltd. Şti., Ar-Ge Depertmanı, Konya
(fkilic@bematek.com.tr, mcbulut@bematek.com.tr)
[2] Konya Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya
(abayatli@ktun.edu.tr, mkocabas@ktun.edu.tr)

GİRİŞ

Avrupa Birliği tarafından sert krom kaplamanın Eylül 2024 sonrası kullanımdan kaldırılması kararlaştırılmıştır [1,2]. Bu bağlamda bir çok sektörde alternatif kaplama teknolojileri arayışları başlamıştır. En olası alternatif çözümlerden biri olan akımsız nikel bor (Ni-B) kaplamalar özellikle Amerika Birleşik Devletleri'nde yaygın olarak kullanılmaktadır [3,4], ayrıca birçok araştırma grubu tarafından sert krom kaplamanın yerini alabilecek en iyi alternatif proses olarak gösterilmektedir [5–7]. Ancak ülkemizde endüstriyel kullanımı Bematek Malzeme Teknolojileri firmasının öncülüğünde 2021 yılı itibariyle başlamış bulunmaktadır.

METOTLAR

Bu çalışmada ülkemizde akımsız Ni-B kaplamanın mevcut ve potansiyel uygulamalarının incelenebilmesi için kaplama özelliklerinin geleneksel yöntemler ile karşılaştırılmasının yanı sıra kaplanmış parçaları kullanan firmaların geri bildirimleri ile elde edilen bulgular derlenecektir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Akımsız Ni-B kaplamalar karmaşık şekillerde bile her noktada homojen kaplanabilme, yüksek aşınma ve korozyon direnci, yüksek sertlik, aşırı ısıya karşı koruma, üstün yağlayıcılık gibi özelliklerinin yanı sıra sert krom kaplamaya çevre dostu bir alternatif olmasıyla da öne çıkmaktadır. Bu üstün özellikleriyle hali hazırda A.B.D. ordusuna ait 60 mm ve 81 mm havan namluları ile Blackhawk helikopter vinçlerinde kullanılmaktadır [3]. Ülkemizde ise endüstriyel ölçekte ilk olarak Konya-Beyşehir bölgesinde üretilen ateşli silahların iç ve dış namlu kaplamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Bu bağlamda yapılan atış testlerinde geleneksel sert krom kaplamaya göre akımsız Ni-B kaplama uygulanmış namluların yaklaşık %50 oranında daha az ısındığı gözlemlenmiştir. Bu durum silahın kullanım ömrünün yanı sıra çalışma verimini de arttırmaktadır.

Gerçekleştirilen MIL (TOP) 03-2-045A korozyon testinde sert krom kaplanmış parçalar 48 saat sonunda tamamen korozyona uğrarken akımsız Ni-B kaplanmış parçalarda korozyon gözlenmemiştir. Benzer şekilde ASTM B117 tuz püskürtme testinde ise 25 µm akımsız Ni-B kaplanmış parçalar 192 saat üzeri korozyon dayanımı göstermiştir. Isıl koruma ve korozyon dayanımın yanı sıra kaplama sonrası ortalama 750 ±25 $HV_{0.1}$ ve ısıl işlem sonrası ortalama 1050 ±30 $HV_{0.1}$ sertliğiyle de sert krom kaplamaya alternatiftir.

Bu üstün özellikleri dolayısıyla akımsız Ni-B kaplamalar ülkemizde 5,56 ve 7,62 mm yivli tüfek namlularında kullanılmakta ve 11 farklı ülkeye ihrac edilmektedir. Yine tabancalara ait kapak, gövde ve tetik gibi parçarda da kullanım alanı mevcuttur. Küçük parçalarda olduğu gibi bu kaplama türü büyük parçalarda da uygun bir kaplamadır. Örnek uygulama olarak

Konsantaş A.Ş. tarafından üretilen 305 dm^2 yüzeyalanına sahip hidrolik dağıtıcılara, grift şekilleri ve yüksek aşınma dayanımı talebi nedeniyle akımsız Ni-B kaplama uygulanmıştır. Bunların dışında başta ateşli silahlar sektörü olmak üzere bir çok alanda karşılıklı çalışan ve/veya aşınmaya maruz kalan iş parçalarında da denenmeler devam etmektedir.

Mevcut kullanımın yanı sıra otomotiv ve yedek parça sektörü başta olmak üzere firmaların alüminyum, polimer ve karbon fiber parçalar üzerine akımsız Ni-B kaplama talepleri bulunmaktadır. Ayrıca son zamanlarda pazardaki rekabetçiliğini arttırmayı hedefleyen firmalardan akımsız Ni-B kompozit ve alaşım kaplama talepleri de bulunmaktadır. Mevcut akımsız kaplamalara yapılacak bu tarz ilaveler daha üstün özelliklere ulaşılmasını sağlayacaktır.

VARILAN SONUÇLAR

Akımsız Ni-B kaplama, sağladığı üstün özelliklerin yanı sıra göreceli olarak düşük maliyet ve uygulama kolaylığı avantajlarıyla sert krom kaplamaya karşı en güçlü alternatiflerden biridir. Ülkemizde endüstriyel olarak yeni yeni kullanılmaya başlanmasına rağmen hızlı bir şekilde yayılmakta ve talep görmektedir.

Ülkemizdeki mevcut düşük kalibre silah namlusu, hidrolik parçalar ve küçük çaplı otomotiv sanayii uygulamalarına, A.B.D. örnek uygulamalara benzer şekilde orta kalibre namlular, silah mekanizmaları (BCG), testereler, civatalar, petrol-sondaj ekipmanları, gemi parçaları gibi uygulamalarında eklenebileceği açıktır. Bahsi geçen potansiyel uygulama alanları ile birlikte akımsız Ni-B kaplamanın ne kadar geniş bir alanda kullanılabileceği görülmektedir. Bu nedenle A.B.D.'de yaygın olarak kullanılan, Avrupa'da ise henüz yaygın kullanımı sınırlı olan bu kaplama yöntemini kullanan ve/veya uygulayan firmaların hızla artması bor zengini olan ülkemiz açısından büyük bir kazanım olacaktır.

REFERANSLAR

[1] Trivalent hard chromium, (n.d.). https://www.verbrugge-coatings.be/en/trivalent-hard-chromium/ (February 10, 2022).

[2] The „Must-Have" Of The Season From 2025 – Go Coating For Chromium-Free Electric Strip Coatings, (N.D.). https://www.rembrandtin.com/en/the-must-have-of-the-season-from-2025-chrome-free/ (February 10, 2022).

[3] Nickel Boron Plating | UCT Coatings, (n.d.). https://www.uctcoatings.com/capabilities/coatings/ (January 13, 2022).

[4] KC Jones Plating Company, Michigan / Indiana USA | Mexico, (n.d.). https://www.kcjplating.com/nickel-boron-plating/ (accessed January 13, 2022).

[5] V. Vitry, J. Hastir, A. Mégret, S. Yazdani, M. Yunacti, L. Bonin, Recent advances in electroless nickel-boron coatings, Surf. Coatings Technol. 429 (2022) 127937. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127937.

[6] U.S. Waware, A.M.S. Hamouda, N.P. Wasekar, Mechanical properties, thermal stability and corrosion behavior of electrodeposited Ni-B/AlN nanocomposite coating, Surf. Coatings Technol. 337 (2018) 335–341. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.028.

[7] ONR's Advanced Gun Barrel Technologies Program, (n.d.). https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2003/gun/heim.pdf (January 13, 2022).

Cam Elyaf Malzemelerin Akımsız Nikel Bor ile Kaplanması

Aleyna Bayatlı[1], Ahmet Yılmaz[2], Muhammet Uludağ[2], Mustafa Kocabaş[1]

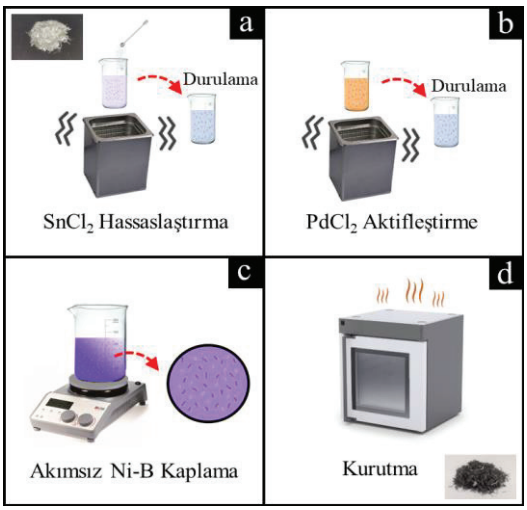
[1]Konya Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
(abayatli@ktun.edu.tr, mkocabas@ktun.edu.tr)
[2]Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
(ahmety16@gmail.com, muhammet.uludag@btu.edu.tr)

GİRİŞ

Cam elyaf malzemelerin kompozit malzemelere takviye edici olarak kullanılmaları yapıda dayanım, tokluk, korozyon ve aşınma direnci arttırıcı etki sağlamaktadır [1–4]. Öte yandan meydana gelen bu iyileştirici etkiler, elyaf ve matriks fazı arasındaki uyumla doğrudan ilişkilidir [5–7]. Bu çalışmada alüminyum matriksli kompozit malzeme üretiminde takviye elemanı olarak kullanılan cam elyaf malzemeler akımsız nikel bor (Ni-B) ile kaplanmıştır. Bu kaplama tekniği ile uygun ön işlemler yapılarak cam elyaf gibi iletken olmayan altlık malzemelerin de kaplanabildiği görülmüştür. Akımsız Ni-B kaplamaların karakteristik özellikleri ve karnabaharımsı morfolojisi arayüzey alanını arttırarak matriks-takviye arasında daha iyi bir tutunma oluşturmuştur.

METOTLAR

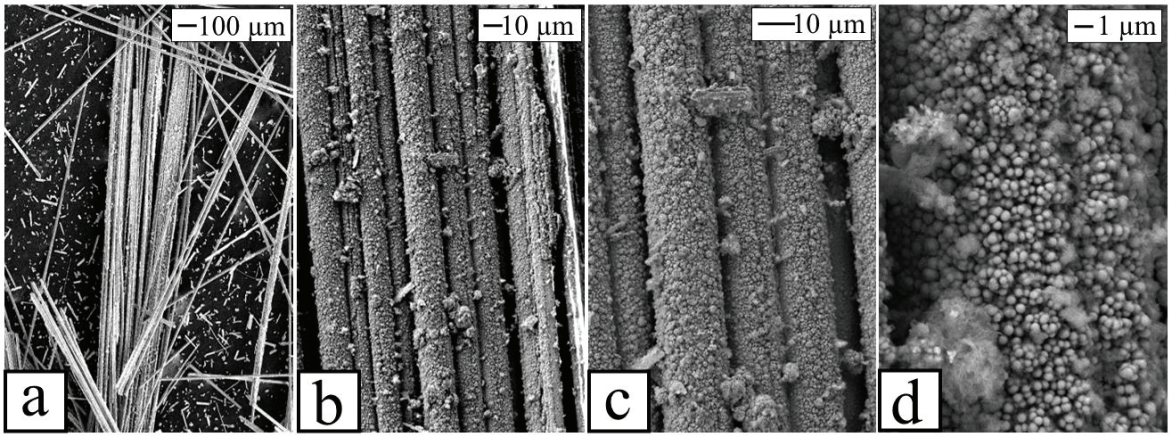
OMNİS firmasından temin edilen cam elyaflar akımsız Ni-B kaplama yapılmadan önce yüzeylerindeki parafinimsi ve organik bileşenlerin uzaklaştırılması için bazı ön işlemlere tabi tutulmuştur [8]. İlk olarak ultrasonik karıştırıcıda kalay klorür ($SnCl_2$) içeren çözeltide 10 dk. hassaslaştırma işlemi uygulanarak saf su ile durulanmıştır. Ardından yine ultrasonik karıştırıcıda 10 dk. paladyum klorür ($PdCl_2$) çözeltisi içerisinde cam elyafların yüzeyleri aktifleştirilip saf su ile durulandıktan sonra kaplanmaya hazır hale getirilmiştir. Bematek Malzeme Teknolojileri firmasından temin edilen akımsız Ni-B banyosunda gerçekleştirilen kaplamalar 90 ±2'de 1 dk. süreyle 500 rpm karıştırma hızında tamamlanmıştır. Kaplama işleminden sonra cam elyaflar saf su ile durulanarak birbirlerine yapışmaması ve işlemi hızlandırmak amacıyla etüvde kurutulmuştur. Şekil 1'de kaplama aşamalarının şematik gösterimi verilmiştir. Kaplama süresinin literatürdeki çalışmalardan nispeten kısa olması, kaplama maliyetlerini düşük tutmak ve böylece çıktıların endüstriye hızlı transferini sağlamak amacıyladır [9].



Şekil 1: Hassaslaştırma (a), aktifleştirme (b), akımsız Ni-B kaplama (c) ve etüvde kurutma (d) aşamalarının şematik gösterimi

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 2'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde cam elyaf üzerindeki akımsız Ni-B kaplamaya ait karakteristik karnabaharımsı yapılar oluştuğu ve homojen bir şekilde akımsız Ni-B kaplandığı görülmektedir [4, 9]. Oluşan bu karnabaharımsı yüzey, takviye elemanı olarak kullanılan cam elyafların matrikse daha iyi bir tutunmasını sağlamıştır. Bunun yanı sıra tek aşamada döküm içerisine homojen bir şekilde disperse olabilen ve iyi bir tutunma sağlayan bu işlemin endüstriyel uygulama açısından olumlu bir kazanım sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 2: Akımsız Ni-B kaplanmış cam elyafların 50X (a), 100X (b), 500X (c) ve 1kX (d) büyütmede SEM görüntüleri

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışmada pek çok sektörde yaygın bir şekilde kullanılan cam elyafların akımsız Ni-B yöntemle kaplanabildiği görülmüştür. Akımsız Ni-B kaplama akımlı kaplamaların aksine bir güç kaynağına gerek duymaksızın otokatalitik bir şekilde gerçekleşebilen bir proses olması nedeniyle cam elyaflar üzerine kaplanabilmesi yüzey ıslatabilirliğin arttırılması konusunda yapılan çalışmalara farklı bir bakış açısı kazandıracaktır [7,10].

REFERANSLAR

[1] A. Rahaman and K. K. Kar, E-Glass Fibers Coated with Nickel Phosphorous by Electroless Deposition Technique, Compos. Interfaces, 23, 689-699, 2016.

[2] S. Arulvel, D. Mallikarjuna Reddy, D. Dsilva Winfred Rufuss, and T. Akinaga, A Comprehensive Review on Mechanical and Surface Characteristics of Composites Reinforced with Coated Fibres, Surfaces and Interfaces, 27, 101449, 2021.

[3] N. June, B. Kim, W. Choi, H.S. Song, J. K. Park, J. Y. Lee, S. Park, Preparation and Characterization of Highly Conductive Nickel Coated Glass Fibers, 9,105-107, 2008.

[4] Y. Huang, K. Shi, Z. Liao, Y. Wang, L. Wang, and F. Zhu, Studies of Electroless Ni-Co-P Ternary Alloy on Glass Fibers, Mater. Lett., 61,1742-1746, 2007.

[5] H. Bisaria, M. K. Gupta, P. Shandilya, and R. K. Srivastava, Effect of Fibre Length on Mechanical Properties of Randomly Oriented Short Jute Fibre Reinforced Epoxy Composite, Mater. Today Proc., 2, 1193-1199, 2015.

[6] J. Gassan, Fatigue Behavior of Cross-Ply Glass-Fiber Epoxy Composites Including The Effect of Fiber-Matrix Interphase, Compos. Interfaces, 7, 287-299, 2000.

[7] J.N.Balaraju, P. Radhakrishnan, V. Ezhilselvi, A. A. Kumar, Z. Chen, and K. P. Surendran, Studies on Electroless Nickel Polyalloy Coatings over Carbon Fibers/CFRP Composites, Surf. Coatings Technol., 302, 389–397, 2016.

[8] R. E. Skokina and L. I. Voronchikhina, Cleansing Action of Synergistic Mixtures of Surfactants in Pretreatment of Glass Fibers Before Electroless Metal Plating, Russ. J. Appl. Chem., 75, 1990–1992, 2002.

[9] A. Yılmaz, Akımsız Ni-B Kaplı Cam Elyaf Takviyesi ile Alüminyum Matriksli Kompozit Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, 2021.

[10] S. Q. Jiang and R. H. Guo, Modification of Textile Surfaces Using Electroless Deposition.,Hong Kong, Woodhead Publishing, 2009.

[11] Y. Tai, H. Chen, C. Xu, and Y. Liu, Conductive Glass Fabrics@nickel Composites Prepared by a Facile Electroless Deposition Method, Mater. Lett.,171, 158-161, 2016.

Modification of Boron Powder for Polyurethane Based Solid Propellants: Agglomeration and Its Characterization

Seza Göker[1], Aslı Çetin[1,2], Başak Yiğitsoy Kamışlı

[1]Solid Propellant Departmant, Roketsan Missiles Inc.(e-mail: seza.goker@roketsan.com.tr)
[2]Departmant of Chemistry, Middle East Technical University(e-mail: asli.cetin@roketsan.com.tr)

INTRODUCTION

Amorphous boron powder is incompatible with alcohol comprising polymers due to the formation of acidic impurities (i.e. H_3BO_3 and B_2O_3 layers) on the surface of powder. Incomptability arises from crosslinking reaction between OH groups of polymers and acidic parts of amorphous boron powder. Hence processability and preparation of solid propellant would be very difficult due to crosslinking. Modification of boron powder like agglomeration could be a solution to this problem. Agglomerated boron powder provides enhanced boron content in the propellant and hence ballistic properties and the energy of the propellant could enormously be increased. [1,2]

In this study, the agglomeration of amorphous boron powder is conducted. The effects of different factors on the agglomerated boron particles are investigated, and thus the optimum process parameters for preparation of the agglomerated boron are found out. SEM (Scanning Electron Microscopy) analyses were used to investigate surface morphology of agglomerated particles. For further characterization, impact and friction sensitivity were tested. Also, thereotical estimation of density and true density were discussed.

METHODS

Agglomerated boron particles were prepared using polymer, curative, cure catalyst and amorphous boron powders which were added and mixed until a complete wetting in a flammable solvent. Process parameters were changed to obtain smaller size agglomerated particles for each mixing. The mixture was stirred gradually up to 80 rpm at 50°C. Finally, obtained agglomerated particles were dried in a foom hude to evaporate residual solvent at least for 3 days. Then, curing was achieved at 50°C for 3 days.

RESULTS AND DISCUSSION

Different sizes of particles were obtained via agglomeration. Factors affecting the particle size can be lined up mixing rate, the amount of solvent, temperature and curative/polymer ration. Curing can be achieved depending on the amount of solvent trapped in the particles since the residual solvent affects polyurethane reaction. The slower mixing rate resulted in week toughness of agglomerated particles due to residual solvent and hence curing was not succesful for all trials. In Figure 1, surface morphology of amorphous boron powder was shown. In Figure 2, surface morphology of agglomerated boron particles were revealed.

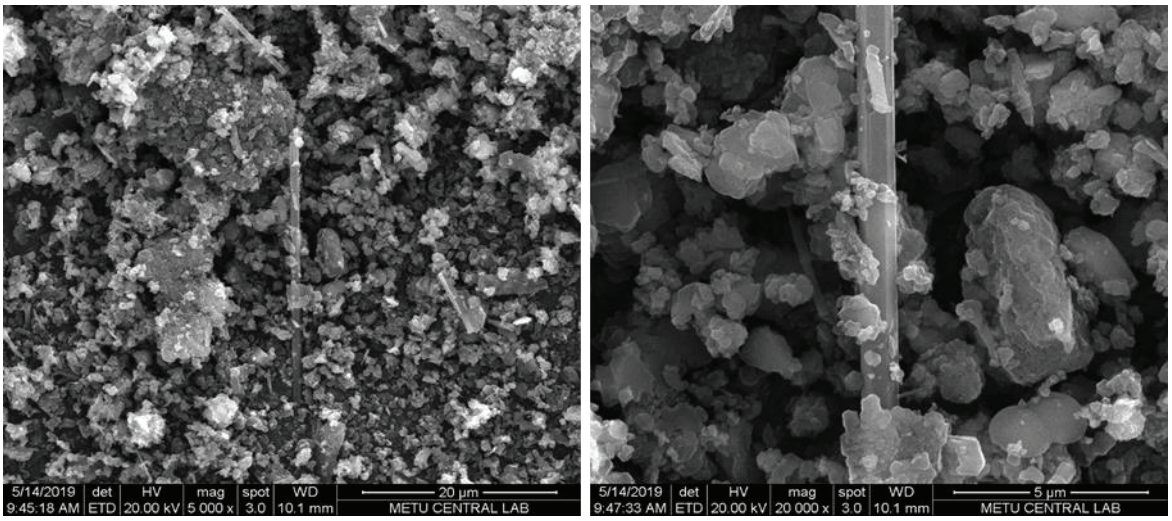


Fig. 1: SEM Images of Amorphous Boron

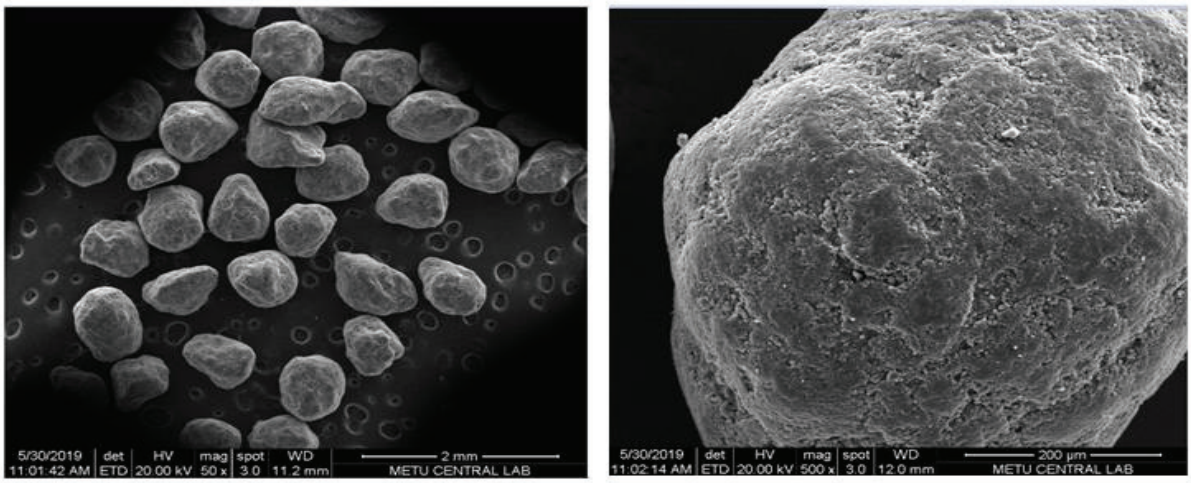


Fig. 2: SEM Images of Agglomerated Boron

CONCLUSIONS

SEM images of amorphous boron powder and agglomerated particles were obtained and compared to prove succesful agglomeration. Agglomerated particles were obtained and characterized in terms of impact and friction sensitivity, density and thermal properties. The particles will be used to observe the effect of boron content in the propellants for further studies.

REFERENCES

[1] Pang W., Fan X., Zhang W., Xu H., Li J., Li Y., Shi X., Li Y., Application of Amorphous Boron Granulated With Hydroxyl-Terminated Polybutadiene in Fuel-Rich Solid Propellant, Propellants Explos. Pyrotech. 2010, 35, 1 – 7

[2] Pang W.Q., Fan X. Z., Zhang J.-Q., Hu S.Q., Agglomerated Technology for Amorphous Boron Powder, Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31, 48-55

Poliaminoboran Sentezi ve Bor Nitrür Esaslı Seramik Kaplama Elde Edilmesinde Kullanılması

Mert Burak Şen[1], Tarık Eren[2], Müge Sarı Yılmaz[3]

[1,2,3]Yıldız Teknik Üniversitesi, 34220, Esenler / İSTANBUL (mertburak.sen@hotmail.com) (erentari@gmail.com) (mugesari@yildiz.edu.tr)

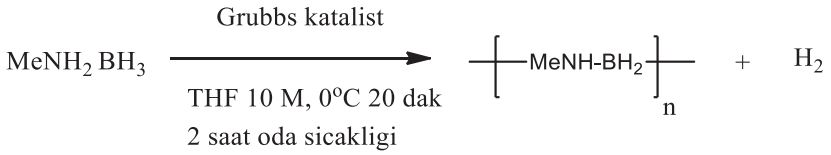
GİRİŞ

Poliolefinler, [RCH-CH_2]n, günümüzde en önemli sentetik polimer pazarlardan birini oluşturmaktadır. Poliaminoboranlar ise, poliolefinlerin inorganik analoğu olan polimerlerdir.(Manners et al., 2010) Poliaminoboranlar, seramik yapımında başlatıcı olarak veya bir seramik hazırlanmasında, bor nitrür (BN) üretiminde, dihidrojen depolanmasında ve/veya hidrojen pilleri veya enerjetik malzemeler olarak kullanılabilmektedir.(Corso et al., 2004) Bunun yanında B ve N sinerjistik etkisi ile kendiliğinden yanmaz özellikte olan polimerler içinde bir örnek teşkil edebilmektedir. Bu çalışmada polimetilaminoboran sentezi gerçekleştirilmiş ve bor nitrür karbon elyaf yüzeyi kaplanmıştır. Piroliz fırınında bor nitrür elde edilmiştir.

METOTLAR

Poliaminoboran sentezi

Poliaminoboran sentezi kapsamında aşağıdaki reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de poliaminoboran sentez şeması gösterilmektedir.

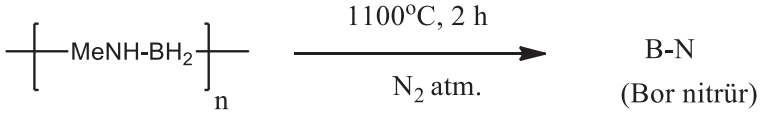


Şekil 1. Metilaminoborandan poliaminoboran sentezi

Metilaminoboran, THF içinde azot altında karıştırıldıktan sonra 0°C ye soğutuldu. Ayrı bir vialde, $C_{38}H_{40}Br_2Cl_2N_4Ru$ katalisti THF de çözüldükten sonra metilaminoboran solüsyonuna eklendi. Reaksiyon 0°C de 20 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi ve bu sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda reaksiyon kabına THF eklendikten sonra soğuk hekzan içinde çöktürültü, filtre edildi ve daha sonra vakumda kurutuldu. Toz şeklinde polimer elde edildi.

Bor nitrür sentezi ve Bor Kaplama Uygulamaları

Poliaminoborandan bor nitrür sentezi kapsamında yüksek sıcaklıkta kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Reaksiyon şematik olarak gösterilmektedir. Bor nitrür birleşiği THF içinde çözüldükten sonra karbon fiber daldırma yöntemiyle kaplandı.

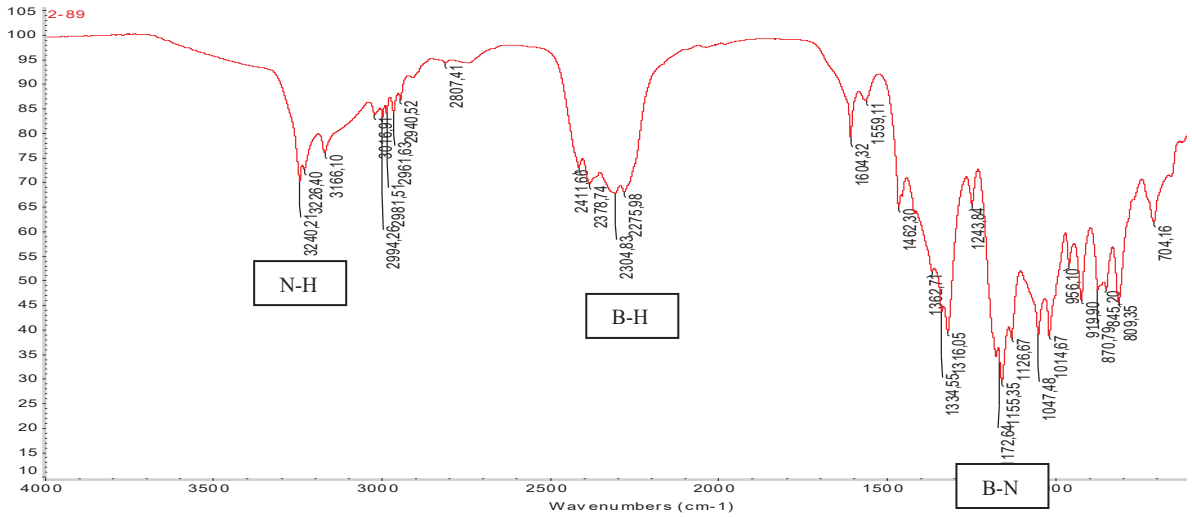


Şekil 2. Poliaminoborandan bor nitrür sentezi

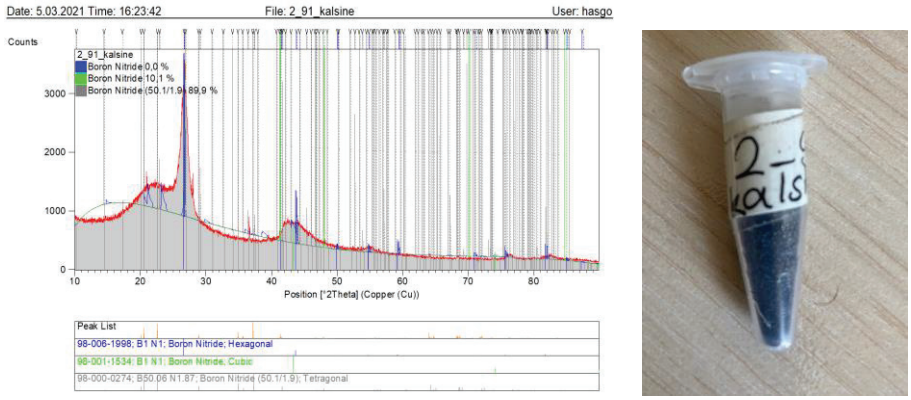
BULGULAR VE TARTIŞMA

FTIR ve NMR analizleriyle poliaminoboranların sentezlendiği ortaya konmuştur. 2276cm^{-1} B-H gerilme piki, 1172 cm^{-1}'de B-N eğilme piki ve N-H gerilme piki de 3240 cm^{-1}'de ortaya çıkmaktadır. Bor NMR'da da literatürdeki metilaminoboran'a benzer şekilde

poliaminoboran'ın -19.35cm^{-1}'de bor piki görülmüştür. XRD analizi poliaminoborandan tetragonal ve kübik yapıda kaplamada kullanılacak bor nitrür'ün sentezlediği gözlemlenmiştir. Elde edilen poliaminoboran yapıları termal özellikleri TGA cihazı ile 25-600 ºC aralığında azot altında incelenmiştir. Poliaminoboranlar 600ºC de %59-%69 karbon atığı (char yield) bırakmıştır. GPC analizinde de 4.908×10^3 moleküler ağırlığına sahip olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 3: FTIR analizleriyle poliaminoboranların sentezlendiği literatürle uyumlu bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4: XRD analizi poliaminoborandan tetragonal ve kübik yapıda boron nitrür'ün sentezlediğini ortaya koymuştur. Ayrıca elde edilen bor nitrür de görsel de görebilmektedir.

VARILAN SONUÇLAR

Poliaminoboran sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir ve yüksek sıcaklıklarda yapısı korunan bir kaplama elde edilmiştir. Poliaminoboranlardan sentezlenen bor nitrür havacılık, otomotiv, elektronik, yarı iletkenler, metal işleme dahil olmak üzere çeşitli endüstri dallarında farklı özellikler sergileyen ve üretilebilir bir malzeme haline gelme potansiyeline sahiptir. Poliaminoboranın THF, kloroform gibi genel çözücülerde çözülüyor olması uniform olmayan parçaların kaplanmasında (özellikle hava araçlarında kullanılan vida, somun gibi parçalar ve karbon fiber gibi elektroniklerde kullanılan malzemelerde) yararlı olacağı öngörülmektedir. Alev geciktirici özelliklerine ek olarak, fonksiyonel hale getirilen kübik bor nitrür (C-BN) ve altıgen bor nitrür(H-BN) kaplamalar sürtünme katsayısını azaltır.(Yu, J.,Zhao et al., 2018) Kübik bor nitrür kaplamalar yüksek aşınma direncine sahiptir ve altıgen bor nitrür kaplamalarda kendinden yağlamalı kompozit malzemelere imkan vermektedir. Bu konuda çalışmalarımız devam etmektedir.

REFERANSLAR

Manners I. 2010. “Catalytic Dehydrocoupling/Dehydrogenation of N -Methylamine-Borane and Ammonia-Borane: Synthesis and Characterization of High Molecular Weight Polyaminoboranes”, Journal of American Chemical Society, 132(38), 13332–13345,

Corso, M.; Auwa¨rter, W.; Muntwiler, M.; Tamai, A.; Greber, T.;Osterwalder, J. Science 2004, 303, 217.

Yu, J., Zhao, W., Wu, Y., Wang, D., & Feng, R. (2018). Tribological properties of epoxy composite coatings reinforced with functionalized C-BN and H-BN nanofillers. Applied Surface Science, 434, 1311–1320

The Effect of Stabilizer Concentration on Hardness of the Coating in Electroless Nickel-Boron (Ni-B) Baths

Süleyman Güney[1], Cihan Eseroğlu[1]

[1]Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency, Boron Research Institute (TENMAK-BOREN), Ankara, Türkiye (suleyman.guney@tenmak.gov.tr)

INTRODUCTION

Nickel-Boron (Ni-B) coatings are preferred in aerospace, textile, electronics, automotive, medical, energy, chemical, and defense industries due to their remarkable properties such as high hardness, natural lubricity, good wear resistance, and low friction coefficient (Delaunois et al., 2019). Ni-B coatings can be applied to the surface of substrates with electrodeposition and electroless techniques. Electroless Ni-B plating methods occupy a broader usage area. The electroless Ni-B plating not only reduces the tribological contact area in dry environments due to the columnar and cauliflower structure on the surface but also allows the lubricant to stick to the surface for a longer time when an oily surface is needed. The electroless Ni-B coating application with highly hard and wear resistant Ni_3B and Ni_2B crystal phases after the heat treatment is an environmentally friendly alternative to the hard chrome plating process. Moreover, it is extensively used in the U.S. defense industry for the coating of barrels and gun parts. The quality of the Ni-B deposition such as thickness, hardness, adhesion, friction coefficient, corrosion durability, and wear/abrasion resistance vary depending on the reductant and the other components of the bath, including complexing agent, stabilizer, nickel source, alkaline agent as well as pH (Anik et al., 2008; Bonin et al., 2018). In this study, the effects of stabilizer on the hardness of the Ni-B layer formed on the surface were investigated.

MATERIALS AND METHODS

For the deposition of the Ni-B layer, three samples of 1.2344 tool steel with dimensions of 7.5 cm × 2.5 cm x 0.25 cm were used as the substrate materials. These substrates were also applied with ECR (Electro-chemical rifling). In order for the coating to have effective adhesion, the parts underwent certain pretreatment processes at certain temperatures and immersion times. As there was a possibility of residuals such as grease, oil, etc., the samples were initially subjected to a 5% alkaline degreasing solution at 70 °C for 6 min. And then, at room temperature, the parts were exposed to acidic surface activation and etching treatments in 50% HCl solution for 1 minute and 5% sulfuric solution for 40 seconds, respectively. All samples were rinsed with distilled water before being immersed in these solutions. Subsequently, each substrate was immersed in three different Ni-B coating baths prepared with 15 mg/L, 26 mg/L and 32 mg/L stabilizer (lead (II) nitrate) concentrations at 92±1°C for an hour. The baths were operated at pH 13 and above. The electroless Ni-B coating solution (500 ml) was agitated with magnetic stirring (150 rpm). The make-up of used Ni-B baths is presented in Table 1. The parts were heat treated at 400°C for an hour in an inert atmosphere after Ni-B coating. Hardness measurements of the coatings were carried out in the "Anton Paar Nanoindentation (NHT3)" tool. The Berkovich-type tip was used for the measurements taken from the coating section and a 30 mN load was applied to the section for 10 seconds. Hardness values were determined by calculating the average of the 3 pieces with at least 5 measurements taken from the coatings of each cross section.

Table 1. Composition of the electroless Ni-B coating baths

Common chemicals (g/L)		Stabilizer (mg/L)	
$NiCl_2.6H_2O$ (nickel source)	20	$Pb(NO_3)_2$ (stabilizer)	15
NaOH (alkaline agent)	90		26
$NH_2CH_2CH_2NH_2$ (complexing agent)	100		32
$NaBH_4$ (reducer)	1		

RESULTS AND DISCUSSION

The hardness of the coatings obtained after heat treatment using different stabilizer concentrations in the coating bath is shown in Table 2. In this study, it was observed that an increase in $Pb(NO_3)_2$ concentration in the solution made the bath more stable, however this situation caused the decline in the coating hardness. Based on the literature, it's generally accepted that the amount of boron in the structure decreases as the amount of stabilizer in the solution rises. In addition, the decrease in the boron amount in the structure makes the coating hardness decline (Anik et al., 2008, Delaunois et al., 2019).

Table 2. The hardness of the coatings

Stabilizer (mg/L)		Hardness (HV)
$Pb(NO_3)_2$	15	1442±40
	26	1370±21
	32	1075±31

CONCLUSIONS

Three different stabilizer amounts of the electroless Ni-B coating solution were investigated in terms of hardness. The concentration of stabilizer in the bath affects the hardness of the plating highly. Even if there are articles examining the effects of different stabilizers on the electroless Ni-B plating, studies on the effect of varying amounts of $Pb(NO_3)_2$ on the coating hardness are relatively limited. Further investigations should be conducted to elucidate the effect of stabilizers on coating properties.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported within Turkish Energy, Nuclear and Mineral Research Agency, Boron Research Institute.

REFERENCES

Anik, M., Körpe, E., and Şen, E., Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel–boron films. Surface and Coatings Technology, 202(9), 1718-1727, 2008.

Bonin, L., Castro, C. C., Vitry, V., Hantson, A. L., and Delaunois, F., Optimization of electroless NiB deposition without stabilizer, based on surface roughness and plating rate. *Journal of Alloys and Compounds*, *767*, 276-284, 2018.

Delaunois, F., Vitry, V., & Bonin, L. (Eds.)., *Electroless nickel plating: fundamentals to applications*. CRC Press, 2019.

Effect of the Deposition Parameters on the Adhesion of Cubic Boron Nitride Films

Veysel Emre Özgüle[1]
[1]TENMAK Boron Research Institute (emre.ozgule@tenmak.gov.tr)

INTRODUCTION

For years, cubic boron nitride (c-BN) has attracted the researcher's attention among all polymorphs of boron nitride due to being stable thermodynamically at ambient conditions [1]. c-BN corresponds to the diamond in terms of structure [2]. Thanks to exhibiting excellent hardness (70 GPa) and thermal conductivity (13 W/cmK) like diamond, it has been preferred for use in harsh conditions such as hard coatings [3]. Methods such as magnetron sputtering, ion beam sputtering, and pulsed laser deposition methods have been utilized to obtain c-BN thin films. Mostly, either ion assistance or plasma assistance has been used for the deposition of c-BN. For all methods, the c-BN films suffer from compressive stress as well as poor quality due to the deposited layers. Thus, studies on the parameters that affect the quality of films have been in demand for the last few years [2]. In this extended summary, the effect of some deposition parameters on the adhesion of c-BN thin films will be reviewed.

IMPORTANT DEPOSITION PARAMETERS

The most important parameters that have been studied for years are the value of bias voltage and target power, heating the substrate, selection of sputtering gas, usage of interlayers and structural harmony between substrate and coating. There have been several studies that indicate the importance of negative bias voltage and target power. Some studies showed that reduced bias voltage up to a certain level affected the film quality in terms of adhesion positively [4][5]. According to some studies [6], an increase in target power up to a certain level also had a positive impact on film quality. In addition to that, researchers have tried to add extra steps in the deposition. It provided an opportunity to use different bias voltages and target power for nucleation and growth of c-BN. It is known that c-BN films can be obtained without heating the substrate. There is an approximate lower limit for chamber temperature of 150^0 C to nucleate the c-BN. There have been some studies that show the positive influence of deposition at elevated temperatures in terms of the adhesion of c-BN films [2].

The effect of the sputtering gases on the film quality has always been questionable. In various studies, argon has been used mostly as the main sputtering gas. However, high internal stress and poor adhesion have been generally obtained because of high ion bombardment while using argon gas. For this reason, some studies have been conducted by introducing different gases into the chamber to improve the c-BN film quality. Hydrogen was added to the argon gas because it can emerge in the sp^3 phase rather than the sp^2 [4]. For a few attempts, Oxygen was used as an addition to the argon [8]. Both gases dramatically improved the quality of the c-BN film. Using pure nitrogen as a sputtering gas has also been tried. Results of the studies showed that deposition on the pure N plasma caused a significant decrease in the internal stress and an increase in the adhesion of the c-BN films compared to deposition on the Ar-N plasma [5].

The selection of the substrate for the cubic boron nitride film has also been discussed in several studies. It is a fact that the lattice of the substrate and the film should be similar as much as possible to have great adhesion. In other words, the lattice mismatch should not be large. Therefore, c-BN films were tried to be deposited onto diamond substrates in early attempts because of the small lattice mismatch between these materials [5]. Recently, As for the substrate Si wafer, steel and some other metals have been chosen. In addition to the substrate material, improved adhesion can be obtained by adding layers between the substrate and the film. These

are called interlayers. Interlayers should have a similar lattice as the film and substrate. Boron carbon nitride(BCN), h-BN, some metal nitrides, and carbides have been used as interlayers to enhance the adhesion of c-BN films [8][9].

CONCLUSION

Cubic boron nitride is next to diamond in terms of mechanical properties. Thanks to magnificent physical and thermal properties, it has been utilized in challenging conditions as hard films and coatings. Deposition of c-BN films has been conducted mostly by PVD methods. But there has been continuous debate about the adhesion of these films. Researchers have tried to find ways that can enhance the adhesion of the c-BN films by a few attempts, such as optimizing target power and bias voltage, heating the substrate, utilizing different gases in the chamber, using interlayers and providing structural harmony between substrate and films. In addition to them, increasing the number of deposition steps has also been tried. According to the results of these studies, an improvement in adhesion has been obtained. However, they do not seem quite adequate to meet the perfect adhesion quality of these films. Currently, there are many ongoing research studies to deposit pristine quality c-BN films with regard to adhesion.

REFERENCES

[1] L. Li, J. Cervenka, K. Watanabe, T. Taniguchi and Y. Chen, "Strong Oxidation Resistance of Atomically Thin Boron Nitride Nanosheets", ACS Nano, vol. 8, no. 2, pp. 1457-1462, 2014.
[2] X. Zhang and J. Meng, "Recent progress of boron nitrides", Ultra-Wide Bandgap Semiconductor Materials, pp. 347-419, 2019.
[3] N. Izyumskaya, S. Das, Ü. Özgür and H. Morkoç, "Recent Development of Boron Nitride towards Electronic Applications", Advanced Electronic Materials, vol. 3, no. 5, p. 1600485, 2017.
[4] J. Ko, J. Park, W. Lee and Y. Baik, "The Parameter Space of Hydrogen Content Added to Ar–Nitrogen Sputtering Gas and Substrate Bias Voltage for the Formation of Cubic Boron Nitride Thin Film Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering Method", Surface and Coatings Technology, vol. 223, pp. 75-78, 2013.
[5] W. Gao, Y. Li, Y. Zhang and H. Yin, "Exploration of Growth Window for Phase-Pure Cubic Boron Nitride Films Prepared in a Pure N2 Plasma", Coatings, vol. 8, no. 2, p. 82, 2018.
[6] A. Keles and İ. Efeoglu, "Effect of Target Voltage on Tribological and Adhesive Properties of c-BN Films Coated with HiPIMS", in 2019 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics (RSM), 2019, pp. 112-115.
[7] J. Ye, S. Ulrich, C. Ziebert and M. Stüber, "Stress reduction of cubic boron nitride films by oxygen addition", Thin Solid Films, vol. 517, no. 3, pp. 1151-1155, 2008.
[8] W. Zhang, Y. Chong, I. Bello and S. Lee, "Nucleation, growth and characterization of cubic boron nitride (cBN) films", Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 40, no. 20, pp. 6159-6174, 2007.
[9] İ. Efeoğlu, Y. Totık, A. Keleş, G. Gülten, K. Ersoy and G. Durkaya, "The adhesion and tribological properties of c-BN films deposited by high power impulse magnetron sputtering", Ceramics International, vol. 45, no. 3, pp. 3000-3006, 2019.

Effect of Temperature on the Development of Zirconium Diboride (ZrB2) Coatings by Chemical Vapor Deposition (CVD)

Meltem Bolluk[1,2], Özden Kısacık[1], Hüseyin Doyuran[1], Eda Yıldız[1], F. Furkan Akpunar[1], Merve Bilge[1], Resul Biberoğlu[1] İsmail Duman[2]

[1]TENMAK Boron Research Institute, Ankara, Turkey (meltem.bolluk@tenmak.gov.tr)
[2]Istanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ), İstanbul, Turkey

INTRODUCTION

Refractory metal borides are classified as advanced technology boron products with their superior properties, such as high refractoriness, wear resistance, corrosion resistance, high hardness and high fracture toughness. ZrB_2 is one of the leading materials in this class with its various properties. It has applications in various fields, such as the aerospace, aerospace and metallurgical industries (Kauffman, 1965). It is one of the leading materials in the high temperature ceramics group with its high melting temperature, high thermal conductivity, thermal shock resistance, low thermal expansion coefficient, high-temperature resistance and stability in extreme environments. These features make ZrB_2 a potential candidate for critical systems requiring thermal protection, such as hypersonic flights, atmosphere entry system and rocket thrusters (Sonber, 2011). In the study, ZrB_2 coatings were produced on copper (Cu) substrates at different temperatures by using the specially developed CVD-based gas phase coating technique. CVD is a method used to synthesize pure products at low temperature compared to other coating and powder production methods. Chlorides and hydrogen gases are among the most preferred reducing agents in CVD systems. The gas phase reactants were selected as in Reaction 1 (Pierson, 1999).

$$ZrCl_4+2\ BCl_3+5\ H_2 \rightarrow ZrB_2+10\ HCl \quad (1)$$

In the present study, ZrB_2 refractory boride coatings were produced as a high purity coating from the gas phase using a specially developed reactor and process design (Bolluk, 2015). Phase analyzes of the samples were made with XRD, morphology and section analyzes were made with SEM-EDS.

METHODS

The raw materials used in the study and their properties are given in Table 1.

Tablo 1. Raw Materials and Properties

Materials	Purity (%)
$ZrCl_4$ (Alfa Easer)	99.5
BCl_3	99.999
H_2	99.995
Ar	99.999
N_2	99.998

BCl_3-H_2-Ar gas mixture is passed through mass flow meters, mixed in the gas mixer, preheated to 200°C and sent to the gas inlet end. The reductant mixture was fed to the CVD reactor together with $ZrCl_4$. In order to examine the effect of temperature, experiments were carried out at 850, 900 and 950 °C. Gas flow rates were determined as 150 ml/min BCl_3, 1500 ml/min H_2 and 2000 ml/min Ar during the experiments. The coatings were made on Cu substrate with a thickness of 0.05 mm and a length of 1.5 meters for 1 hour process time. X-ray Diffraction

(XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes were used to analyze the phases of the coatings obtained through the experiments.

RESULTS AND DISCUSSION

SEM images and XRD analyzes of ZrB_2 coatings obtained from the same substrate regions as a result of CVD experiments performed at different temperatures are given in Figure 1.

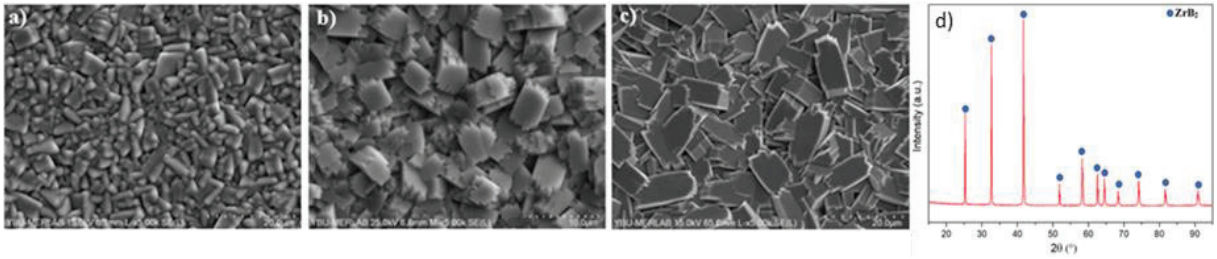


Figure. 1. a) 850°C, b) 900°C, c) SEM images of ZrB_2 coatings synthesized at 950°C, d) XRD analysis of ZrB_2 coatings.

According to the SEM analyzes, the grain size of the ZrB_2 coatings increase with increasing synthesis temperature and the number of grains in the cross-sectional area decreases. It is observed that annealing, which is effective at higher temperatures, influences the nucleation and grain growth processes from the gas phase. Therefore, an increase in grain size was observed. In XRD analysis, the same pattern was obtained for different process temperatures. It was observed that a multi-crystalline coating was obtained. With XRD peak data, pattern analysis was performed for ZrB_2 produced at different temperatures, and crystallite dimensions with stress-strain values were calculated.

CONCLUSION

ZrB_2, one of the high temperature ceramics groups, which stands out with its features such as high temperature resistance and extreme environment stability, is an important component in critical systems in the fields of advanced technology and defense industry. With the method developed in a specially designed CVD reactor, ZrB_2 coated on Cu substrate was produced by a series of reduction from the gas phase. Coatings were examined by structural analysis methods. According to the XRD results, high purity ZrB_2 polycrystalline coatings were obtained. The effects of reduction temperature on crystallite size and different reduction temperatures on nucleation, grain growth and morphology were investigated in qualitative analysis. The surface characterization, bond structure and elemental distribution analyzes of refractory boride coatings obtained at different reduction temperatures using X-ray photoelectron spectrometry (XPS) are in progress.

REFERENCES

Kaufman, L. and Clougherty E. V. 1965. Investigation of Boride Compounds for Very High Temperature Applications-Part II, DTIC Document.

Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.C., Subramanian, C., Kumar, S., Fotedar, R.K., ve Suri, A.K. 2011. Investigations on Synthesis of ZrB_2 and Development of New Composites With HfB_2 and $TiSi_2$, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29(1): p. 21-30.

Pierson, H.O. 1999. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications, Second Edition, Published in the United States of America by Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, Norwich, New York, U.S.A.

Bolluk, M. 2015. IVB Grubundan Zirkonyum ve VB Grubundan Niyobyumun CVD Yöntemiyle Serbest Partiküllü Borürlere Dönüştürülmesi ve Sinter Özelliklerinin İncelenmesi (Yükseklisans Tezi), İ.T.Ü., İstanbul, Türkiye.

BORLU BOYA ve YANMAZ MALZEMELER

BORON PAINT AND FLAME RETARDANCY OF BORON

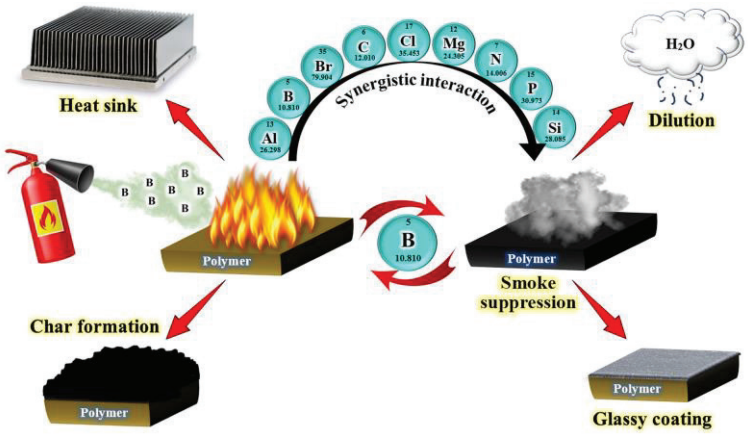
Bor İçeren Bileşiklerin Polimerik Malzemelerdeki Güç Tutuşurluk Etkisi

Mehmet Doğan

Erciyes Universitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü (mehmetd@erciyes.edu.tr)

GİRİŞ

Çevre ve sağlık nedenlerinden dolayı, bilimsel çalışmalar halojenli sistemler kadar etkili halojen içermeyen sistemlerin bulunmasına yoğunlaşmıştır. Bu gerçeklikler, güç tutuşurluk çalışmalarındaki ana motivasyonu oluşturmaktadır. Bor içeren bileşiklerin düşük toksik özellikleri, çeşitliliğinin fazla olması ve farklı güç tutuşur etkileri nedeni ile polimerik malzemelerde güç tutuşurluk katkı malzemesi olarak oldukça yüksek bir potansiyele sahiptir. Bor içeren bileşikler tek başlarına veya sinerjik etkileşim için mineral esaslı, şişebilen sistemler, fosfor, halojen, nitrojen, silion ve karbon içeren dolguarla birlikte kullanılmaktadır. Bu derleme çalışmasında, bor içeren bileşiklerin doğal polimerler, biyokompozit uygulamaları, termoplastikler, elastomerler, termoset polimerlerde tek başına ve/veya diğer güç tutuşurluk maddeleri ile birlikte kullanıldığında görülen güç tutuşurluk etkilere ve sinerjik etkileşimlere genel açıklamalar getirilmiştir. Aynı zamanda potansiyel çalışma konuları ve zorluklara yer verilmiştir.



Şekil 1 Bor içeren bileşiklerin genel güç tutuşurluk etki mekanizmaları

SONUÇLAR

Camsı yüzey oluşumu, kül oluşumundaki artış, seyreltik etki nedeni ile bor içeren bileşikler tek başlarına veya diğer katkı maddeleri ile birlikte selüloz esaslı malzemelerde etkili olduğu anlaşılmaktadır. Çeşitli bor içeren bileşikler fosil kaynaklı termoplastik, elastomer ve termoset polimerlerde de kullanılmaktadır. Çinko boratın polivinil klorürde oldukça etkili olduğu ve ticari olarak kullanıldığı anlaşılmaktadır. İnorganik bor içeren bileşiklerin büyük çoğunluğu endotermik olarak bozunmaktadır (ısı absorplama etkisi), su salması (gaz fazında seyreltik etki), camsı yüzey oluşturma kabiliyetine sahiptir. Bu güç tutuşurluk etki mekanizmaları alüminyum üç hidroksit, magnezyum hidroksit, huntit hidromagnezit gibi mineral esaslı dolgu

malzemelerinin güç tutuşurluk etki mekanizmaları ile benzerlik göstermektedir. Bu sebeple birçok farklı alanda bunların alternatifi olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Bor içeren bileşikler aynı zamanda halojen esaslı bileşikler, inorganik dolgular, şişebilen sistemler ve fosfor esaslı bileşikler ile sinerjik etki malzemesi olarak kullanılmaktadır. Sınırlı sayıdaki çalışmada ise silikon, nitrojen ve karbon içeren dolgular ile kullanılmaktadır. Bor içeren bileşikler mineral esaslı dolgularla, şişebilen sistemler ile, halojen, fosfor, karbon ve silikon içeren bileşikler ile sinerjik etkileşim göstermektedir. Genel olarak bor içeren bileşikler belirli bir oranda maksimum sinerjik etki gösterdiği, daha fazla ilave edilmesinin güç tutuşurluk özelliği bozduğu görülmektedir. Bor içeren bileşikler genel olarak kullanılan matris malzemesi ve beraber kullanıldığı bileşiğin cinsine bağlı olarak katı fazda güç tutuşurluk etki göstermektedir. Mineral esaslı dolgu malzemelerinde seramik esaslı kalıntının bütünlüğünün artması ve köpüğümsü yapı oluşturması, bor içeren bileşiklerin en çok ortaya konan sinerjik etki mekanizmaları olduğu anlaşılmaktadır. Mineral esaslı dolgu malzemesi ile borlu bileşiklerin reaksiyona girerek farklı metal boratların oluşumu da bariyer etkisinin artmasında etkili olduğu öne sürülmektedir. Şişebilen sistemlerde, bor içeren bileşikler şişebilen sistemin cinsine bağlı olarak kül oluşumunu artırarak ve külün bariyer etkisini artırarak sinerjik etki gösterdiğini ortaya koymaktadır. Fosfor esaslı güç tutuşurluk sistemlerinde kül oluşumunu ve külün bariyer etkisinin artırılması gözlemlenen ana sinerjik etkileşimdir. Bor içeren bileşikler Lewis asit karakterinden dolayı Lewis Baz karaktere sahip fosfor içeren bileşikler ile reaksiyona girerek ve su açığa çıkartarak daha fazla fosfor esaslı maddenin katı fazda kalmasını sağlamaktadır.

KAYNAKÇALAR

Dogan M, Dogan S.D., Savas LA, Ozcelik G, Tayfun U, Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials. Compos Part B Eng 222 109088, 2021.

Shen KK. Review of recent advances on the use of boron-based flame retardants. Polymer Green Flame Retardants: Elsevier; 2014. p. 367-88.

Boya Banyosunda Bor Bileşikleri Kullanarak Poliester Örgü Kumaşlara Güç Tutuşurluk Özelliğinin Kazandırılması

H.Kübra Kaynak[1], H.İbrahim Çelik[1], Nermin Ekiciler[1], Ecehan Aygül Gönül[2], Birgül Benli[3]

[1]Gaziantep Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Gaziantep/TÜRKİYE (tuluce@gantep.edu.tr, hcelik@gantep.edu.tr, nerminekiciler1996@gmail.com)
[2]Istanbul Teknik Üniversitesi, Bilim, Teknoloji ve Toplum Programı, Istanbul/ TÜRKİYE
[3]Istanbul Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Istanbul/ TÜRKİYE
(gonul21@itu.edu.tr, benli@itu.edu.tr)

GİRİŞ

Bor bileşiklerinin alev geciktirici oldukları, kullanıldıklarında çevre dostu oldukları, toksik gaz salınımına neden olmadıkları, düşük uçuculuk değerine sahip oldukları ve yanan malzemenin üzerini oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırdıkları bilinmektedir. Güç tutuşurluk özelliği sayesinde bor bileşiklerinin tekstil sanayinde yüksek kullanım potansiyeli mevcuttur (Ömeroğulları vd., 2012; Bilgiç vd., 2013; Szefer, 2016; Yenmez, 2009; Yılmaz Aydın, vd. 2016). Tekstilde güç tutuşurluk özelliği; bitim işlemleri, güç tutuşur lif kullanımı ve lif üretimi esnasında güç tutuşur katkı maddelerinin yapıya katılması şeklindedir (Çerkez, 2015). Diğer yandan, boya banyosunda kullanılacak bor bileşikleri ile poliester kumaşların yapısına bor bileşiklerinin kalıcı olarak katılması etkin bir yöntemdir. Poliester lifine uygulanan yüksek sıcaklıkta boyama (HT - High temperature) prensibinde, sıcaklığın poliesterin camsı geçiş sıcaklığının (Tg) üzerine çıkılmasıyla polimer zincirindeki amorf bölgelerin hareketliliği arttırılmakta ve boya moleküllerinin nüfuz edebileceği boşluklar oluşturulmaktadır. Böylelikle, boya moleküllerinin poliesterin polimer molekülleri arasında hapsedilmesi mümkün olmaktadır (Broadbent, 2001; Hunger, 2003; Yıldırım, 2015, Ferus-Comelo, 2011; Dirk & Mokbul, 2011; Koh, 2011; Bendak & Raslan, 2011; Mahapatra, 2016). Bu çalışma kapsamında boya molekülleri ile birlikte bor bileşiklerinin de poliesterin molekülleri arasına hapsedilebileceği ve böylelikle, yıkama ve aşınma gibi etkilere karşı kalıcılık sağlayacağı düşünülmektedir.

METOTLAR

Bu çalışmada; %100 poliester kesikli lif ipliğinden elde edilen örme kumaşlar, susuz disodyum tetraborat ve borik asit bileşiklerinin boya banyosuna farklı konsantrasyonlarda (30, 45, 60 g/L) katılmasıyla boyanmıştır. Boyamaların gerçekleştirilmesinin ardından elde edilen örme kumaşların kumaş kalınlığı (TS 7128 EN ISO 5048:1998), ilmek yoğunluğu (TS EN 14971:2006) ve ilmek iplik uzunluğu (TS EN 14970:2006) özellikleri belirlenmiştir. Yapılan boyamalarda elde edilen renk değerleri de spektrofotometre ile ölçülmüştür. Kumaşların mukavemet özelliklerinin belirlenmesi amacıyla patlama mukavemeti (TS EN ISO 13938-2), güç tutuşurluk özelliklerinin belirlenmesi amacıyla dikey yanmazlık (ASTM D6413–08) testi uygulanmıştır. Yüzey pürüzlülüğünün değişimi ile yapısal özelliklerinin değişiminin incelenmesi için profilometre yardımıyla yüzey topografyası çıkartılarak pürüzlülük verileri elde edilmiş, ardından goniometre yardımıyla temas açısı ölçümleriyle kumaşların ıslanma özellikleri tespit edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Numunelerin güç tutuşurluk özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, gerçekleştirilen dikey yanmazlık testi (ASTM D 6413) sonucunda numunelerin fotoğraflanan görünümleri Şekil 1 ve 2'de verilmiştir.

Katkısız numuneler	30 g/L katkılı	45 g/L katkılı	60 g/L katkılı
			

Şekil 1. Borik asit katkılı numunelerde dikey yanmazlık testi

Katkısız numuneler	30 g/L katkılı	45 g/L katkılı	60 g/L katkılı
			

Şekil 2. Susuz Disodyum Tetraborat katkılı numunelerde dikey yanmazlık testi

Örme kumaşların kumaş kalınlığı, ilmek yoğunluğu ve ilmek iplik uzunluğu belirlenmesinin ardından % 100 polyester kumaşlar ve borik asit ve susuz boraks katkılı kumaşların yapısal parametreleri, pürüzlülük değerleri ve ıslanma performansı arasındaki değişimler ilişkilendirilmiştir. Katkısız kumaşların belirgin bir etkisi görülmezken, katkıların ilavesiyle beklendiği gibi boraks oranı az miktarda arttığında temas açısı önemli ölçüde arttığı görülmüştür.

SONUÇLAR

Bor bileşiklerinin farklı konsantrasyonlarının uygulandığı çalışmada, katkısız numune ile kıyaslandığında borik asit ve susuz boraks katkılı numunelerin daha az yanma mesafesine sahip olduğu görülmektedir. Özellikle susuz boraksta 60 g/l konsantrasyonu için oldukça düşük yanma mesafesi gözlemlenmiştir. Katkılı numunelerdeki yüzey değişimlerinin boyamaya olumlu etkisinin olduğu, boya ve bor katkısının sinerjik etkisi güç tutuşurluk ve ıslanma performansıyla desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Nermin EKİCİLER "ULUSAL BOR ARAŞTIRMA ENSTİTÜSÜ"nün 2019 yılı "BOR BURSU PROGRAMI" kapsamında "2019-30-06-95-004" proje kodu ve "Boya Banyosunda Bor Bileşikleri Kullanarak Örgü Kumaşlarda Güç Tutuşurluk Özelliğinin Kazandırılması" proje başlığı ile burs almaya hak kazanmış ve 6 ay süresince burs almıştır.

Optimization of High-Volume Supercritical CO_2 Drying for Silica Aerogel

Eda Yıldız[1], Cennet Yıldırım[1,2], Muhammet Nasuh Arık[1], Sedat Sürdem[3] Merve Özkutlu Demirel[4]

[1]TENMAK – Boron Research Institute, Ankara, Türkiye (Eda.Turgut@tenmak.gov.tr)
[2]Istanbul Technical University, Istanbul, Türkiye, [3]Gazi University, Ankara, Türkiye
[4]TUSAS R&D Directorate,Ankara,Türkiye

INTRODUCTION

Aerogels are a group of materials with superior properties such as low density and low heat transmission coefficient, high surface area and high porosity, discovered by Kevin Kirstler in 1930 [1]. Aerogels can be utilized in many fields and applications such as insulation blankets, sports equipment, aerospace industry, electronic parts, paint industry, polymers, pharmaceutical industry, oil spill prevention [2]. The basis of silica aerogels production is composed of mainly in three stages. These are respectively, sol preparation and gelling by hydrolysis of a silica source such as tetraethylorthosilicate (TEOS), tetramethylorthosilicate (TMOS), methyltrimethoxysilane (MTMS), methyltriethoxysilane (MTES); the aging step to increase the cross-links of the resulting gel structure; and the drying of liquids in the pores of the gel. The drying process is carried out by three different methods: drying at atmospheric pressure, freeze drying and supercritical drying [3]. In this study, aerogel drying process was carried out with a large volume custom-made supercritical CO_2 (sCO_2) drying device. The drying parameters were determined, and the effect of drying parameters on aerogels were observed.

METHODS

The basic silica source TEOS was used for the production of aerogels by the sol-gel method. Silica solution was prepared using acidic and basic solutions. Firstly, TEOS, ethanol, HCl, and distilled water was mixed and refluxed at 110 °C for 5 minutes for the preparation of the acidic solution. Secondly, NH_4OH was added in ethanol and stirred approximately for one minute for the basic solution preparation. Subsequently, basic solution was added in acidic solution and poured in the plastic mold. Aging performed in ethanol bath at room temperatures. Conical cylinder samples with the dimensions of large diameter of 5 cm, small diameter of 3 cm, and length of 4 cm were prepared. 5L sCO_2 drying system was used for the drying of the all aged gel samples. As a supercritical fluid, CO_2 is preferred because it can transition to the supercritical phase at relatively low temperature and pressure (7.4 MPa and 31.1 °C). In addition, it is non-toxic, non-flammable, non-explosive, and cost-effective compared to alternatives. For the drying process, the dwell time (12 h), the filling and discharge rate (1 bar / min) were all kept constant. Drying process was achieved at different temperature and pressure values. The parameters that provides drying with optimum efficiency were determined based on physical appearances and weight losses after the sCO_2 drying step. The aerogels obtained with the most favorable sCO_2 drying parameters were characterized by FE-SEM, XRD, FTIR, and BET.

RESULTS AND DISCUSSION

All the experimental results and observations were listed in the below table 1. Adequate dryings were achieved at 32 °C 104 bar, 42 °C 104 - 114 bar, and 52 °C 114 - 134 bar. In some cases, samples were found to be vitrified at the end of the process. Especially, at relatively low pressures, vitrification and yellowish discoloration increased as the temperature increased. In

some of the unsuccessful runs severe cracking, disintegration occurred. In addition, some cases complete drying was not achieved. Among the successful runs, the most efficient drying parameters determined as 42 °C ,104 bar. At these parameters, the sample has been dried devoid of breaking with an opaque appearance (shown in Figure 1-a, b).

Table 1: Studies and observations made at different temperature and pressure parameters (-: not well dried, +: dried, o: vitrification, x: fracture, #: yellowish discoloration)

32 °C / bar	Weight Loss (%)	Observation	42 °C / bar	Weight Loss (%)	Observation	52 °C / bar	Weight Loss (%)	Observation
74	85	-/o	74	86	-/o/#	74	90	-/o/#
84	90	-/x	84	91	-/x	84	94	-/x
94	91	-/x	94	86	-/x	94	93	-/x
104	92	+	104	92	+	104	94	-/o/x
114	88	-/x	114	92	+	114	93	+/x
124	94	-/x	124	92	-/x	124	94	-/x
134	92	-/x	134	92	-/x	134	94	+/x

For the aerogel obtained with the most suitable parameters, BET surface area were determined to be approximately $8.3x10^5$ (m^2/kg). According to SEM observations, it is estimated that the average pore size is between 2 and 50 nm (illustrated in Figure 1-c).



Figure 1: Wet aerogel sample (a), aerogel sample dried at 42 °C , 104 bar (b), corresponding SEM image at 150k magnification (c)

CONCLUSIONS

Aerogels were successfully dried with the custom-designed high-volume sCO_2 reactor. It was determined that aerogel samples were effectively dried at 42 °C ,104 bar in a 5-liter reactor vessel. Cracking and fragmentation are observed at high pressure and temperature in aerogel samples. At low temperatures and pressures, a complete drying could not be achieved.

ACKNOWLEDGMENTS

This project was supported by SSB and TUSAŞ A.Ş. We would like to thank TENMAK-Boron Research Institute and their laboratory staff for their support during this research.

REFERENCES

[1] Aksu, R., & Saygi, B. (2019). Investigation of Silica Aerogels Effect on Paint Characteristics. European Journal of Engineering and Natural Sciences, 3(2), 139-146.
[2] Hrubesh, L. W. (1998). Aerogel applications. Journal of Non-Crystalline Solids, 225, 335-342.
[3] Wang, L., Guo, R., Ren, J., Song, G., Chen, G., Zhou, Z., & Li, Q. (2020). Preparation of superhydrophobic and flexible polysiloxane aerogel. Ceramics International, 46(8), 10362-10369.

Bor Akrilat İçeren Kopolimer Elde Edilmesi ve Yol Çizgi Boyalarında Kullanımı

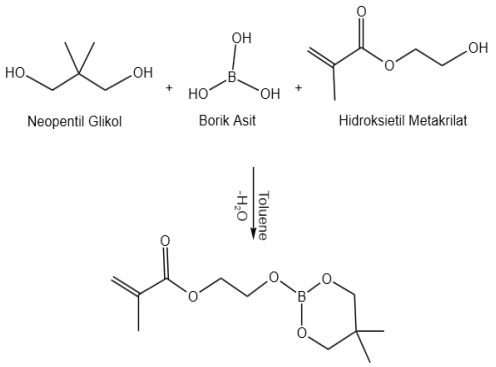
Samet Sarıca[1], Cemil Dizman[1]
[1]İzel Kimya Ar-Ge Merkezi, Kocaeli, Türkiye
(samet.sarica@izelkimya.com.tr; cemil.dizman@izelkimya.com.tr)

GİRİŞ

Boyalar binalarda estetik veya koruyucu amaçlarla yaygın kullanılan malzemelerdir. Bağlayıcı, çözücü, pigment, dolgu ve katkı maddeleri onların ana bileşenlerini oluşturur. Boyalar arası ana farklılık, bağlayıcı olarak kullanılan reçine veya polimerlerden kaynaklanır. Parlaklık, dayanım, kimyasallara ve suya karşı direnç gibi bazı özellikler akrilik reçinelerin tercih sebebidir. Akrilik reçineler; ahşap, metal, seramik ve beton gibi çok farklı yüzeylerde kullanım imkanı bulurlar. Katkı maddeleri; boya formülasyonunda düşük oranda bulunan, ancak boyanın özelliklerini önemli boyutta etkileyen bileşenlerdir. Katkı maddeleri basit inorganiklerden oluşabildiği gibi kompleks yapılı organo metalik bileşik benzeri çok farklı yapıları da içerebilmektedir. Kalınlaştırıcılar, bakterisitler, dispersiyon ajanları ve alev geciktiriciler katkı maddelerine örnek olarak verilebilir. Alev geciktirici katkılar, yanmayı önlemeyi veya en azından geciktirmeyi amaçlar. Boratlar inorganik esaslı katkılardan birisi olup, özellikle çinko borat bu amaçla yaygın kullanılmaktadır. Boratlar 290-450^{o}C arasındaki endotermik bozunmaları sonucu su, borik asit ve bor oksit oluşur. Bor oksit, 500^{o}C'nin yukarısında koruyucu bir tabaka oluşturur. Polimerin oksijen içermesi durumunda, borik asitin varlığı dehidrasyona sebep olur. Oluşan karbonize tabaka, polimeri ısı ve oksijen etkisinden korur. Alev geciktirme etkinliklerine ilave olarak, boratlar duman bastırma özelliğine de sahiptir. Mekanizmaları yeterince aydınlatılmamış olsa da; bazı bor bileşikleri bakteri, virüs, mantar ve küfe karşı da dirençlidir. Özellikle borik asite benzer yapılı olanların, bazı bakterilerin gelişimini engellediği bilinmektedir [1]. Bu çalışmada, Bor Akrilat monomerleri sentezlendi ve radikal polimerizasyonu ile diğer akrilik monomerler ile kopolimer yapımında kullanıldı. Bor akrilatlı akrilik polimerlerin molekül ağırlığı, camsı geçiş sıcaklığı ve vernik ve boya formüllerinde gösterdiği fiziksel özellikler(parlaklık, sertlik, dokunma kuruması, darbe(impact) direnci, yapışma(cross-cut), konik bükülmesi, sararması, aşınması, korozyon ve yumuşaması gibi) boyama özelliklerine bakıldı. Farklı miktarda (% 5, %10 ve %20) Boron akrilat içeren polimerik bağlayıcılar boya formulasyonlarında kullanıldı.

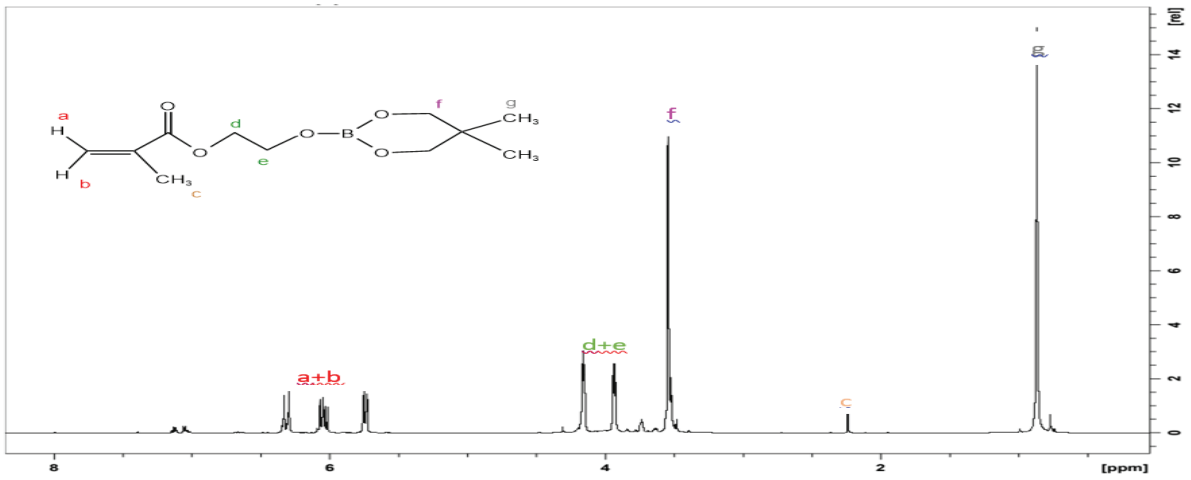
METOTLAR

Bor akrilat (BAc) monomeri, esterleştirme reaksiyonu sonucu sentezlendi. Borik asit, neopentil glikol ve 2-hidroksietil metakrilatın (HEMA) reaksiyona girmesi sonucunda bor içeren akrilik monomer elde edildi. Karakterizasyon FT-IR, ^{1}H NMR ve ^{11}B NMR ile takibi sağlandı. Sentezlenen Bor Akrilat monomeri farklı konsantrasyonlarda, akrilik asit esterlerinin sahip oldukları etilen çift bağı üzerinden serbest radikaller yardımı ile polimerleştilerek reçineler elde edildi. Elde edilen reçineler blank reçinesiyle karşılaştırılması yapıldı [2].

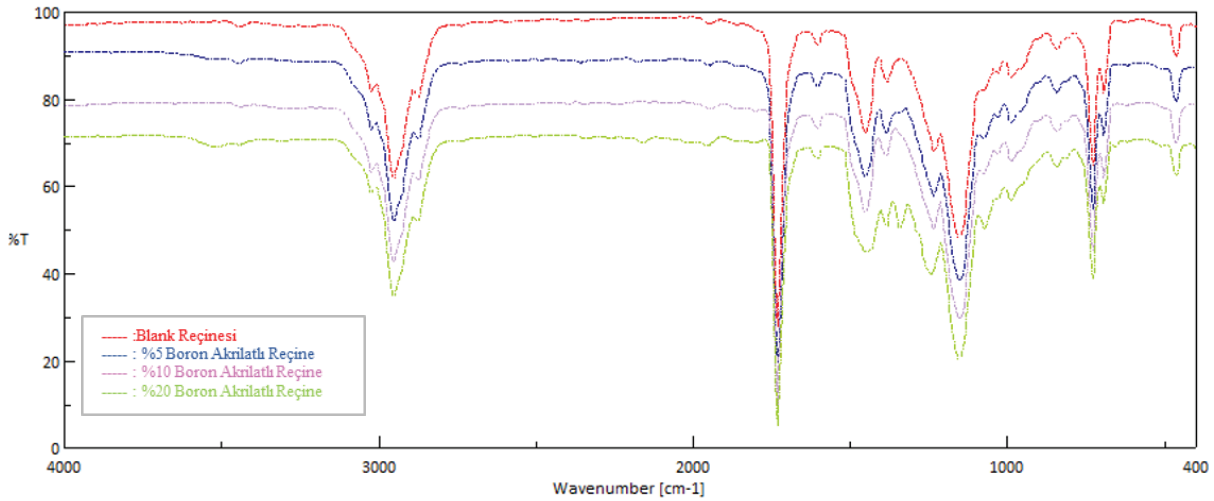


(Şekil 1. Bor Akrilat Sentezi)

BULGULAR VE TARTIŞMA



(Şekil 3. Boron akrilata ait ^{1}H-NMR Sonucu)



(Şekil 2. Blank reçinesi ve farklı konsantrasyonlara sahip boron akrilatlı polimerlere ait FTIR görüntüsü)

VARILAN SONUÇLAR

Yapılan camsı geçiş sıcaklığı, parlaklık, sertlik, kuruma, darbe(impact), yapışma(cross-cut), konik bükülme, sararma, aşınma, alev geciktirme, korezyon ve yumuşama analizleri sonucunda %10 miktarda boron akrilat içeren kopolimerlerinin vernik ve boya formüllerinde kullanıldığında üstün özellikler gösterdiği tespit edildi.

REFERANSLAR

1- Alicilar, A., Ökenek, F., Kayran, B., & Tutak, M. (2015). Bor Katkili Stiren Akrilik Boyalarin Alev Geciktirme, Duman Bastirma Ve Antibakteriyel Etkinlikleri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *30*(4).

2- Aliyeva, N., Canak, T. C., & Serhatlı, İ. E. (2021). Synthesis and characterization of boron-acrylate/Santa Barbara Amorphous-15 polymer composite. *Journal of Applied Polymer Science*, *138*(20), 50445.

Magnezyum Tetraborate(MTB)/Hidroksiapatit(HAp) Çekirdek/ Kabuk Yapısı Sentezi, Yapısal İncelemesi ve Poliüretan İçine Katkılanarak Alev Geçiktirici Özelliklerinin İncelenmesi

M. G. Çelik[1,2], A. Yılmaz[1,3]

[1] Kimya Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara
[2] Yakıt Teknolojileri Müdürlüğü, Roketsan, Ankara
[3] Mikro ve Nano Teknoloji Bölümü,Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara

GİRİŞ

Boratlar, alev geciktirici özelliklere sahip başka bir inorganik katkı maddesi ailesidir. Bunlar arasında 2ZnO.3B2O3.3.5H2O gibi çinko boratlar en sık kullanılanlardır. 290 ve 450 °C arasında endotermik bozunmaları (503 kJ/kg) su, borik asit ve bor oksit (B2O3) açığa çıkarır. Oluşan B2O3 350 °C'de erir ve 500 °C'nin üzerinde akışkan olarak koruyucu bir camsı tabaka oluşumuna yol açar. Oksijen atomları içeren polimerler söz konusu olduğunda, borik asidin varlığı dehidrasyona neden olarak karbonize bir tabaka oluşumuna yol açar. Bu tabaka polimeri ısı ve oksijenden korur. Yanıcı gazların salınımı böylece azaltılır. Bu bağlamda Magnezyum Borat(MTB) bileşikleri 200 °C altında endotermik bozunma gerçekleştirdikleri için benzer mekanizma oluşturdukları için alev geciktirici özellik sağlamaktadırlar[1].

Bor veya çekirdek kabuk yapısı ile katkılı Kalsiyum fosfatlar gibi inorganik Fosfor bileşikleri, poliüretan matrisler için alev geciktirici sinerjik ajanlar olarak kullanılabilir. Yapısında fosfat ve hidroksil grupları içermesi bakımından hidroksiapatit(Hap) bileşikleri bu kategoride değerlendirilebilir[2].

Bu çalışmanın amacı, poliüretan kompozitte saf HAp, MTB ve HAp ile kaplanmış MTB'nin alev geciktirici etkilerini karşılaştırmak ve polimerin mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesidir.

METOTLAR

Sentezlenen parçacıkların yapısal tanımlamasını sağlamak için Cu Ka radyasyonu (λ = 1.54Â) kullanılarak X-Işını Kırınımları (XRD) kullanıldı. Elde edilen malzemelerin kimyasal yapısını incelemek için 4000–600 cm-1 aralığında orta kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kaydedildi.

Hap, MTB ve MTB/HAp içeren TPU kompozitleri için Minimum Oksijen Konsantrasyonu Sınırlı Oksijen Odası (Qualitest) kullanılarak ölçüldü. Ayrıca, dikey konumda küçük bir aleve maruz kalan polimerik malzemelerin tutuşabilirliğini ve alev yayma özelliğini belirlemek için UL-94 testi kullanılmıştır. Ayrıca Termogravimetrik Analiz ile termal bozunma prosesleri incelenmiştir. Ayrıca, yanma sırasında ısı salınım oranını (HRR) izlemek için Kütle kaybı kalorimetresi kullanılır.TPU kompozitlerin mekanik özellikleri instron çekme cihazı ile test edildi.

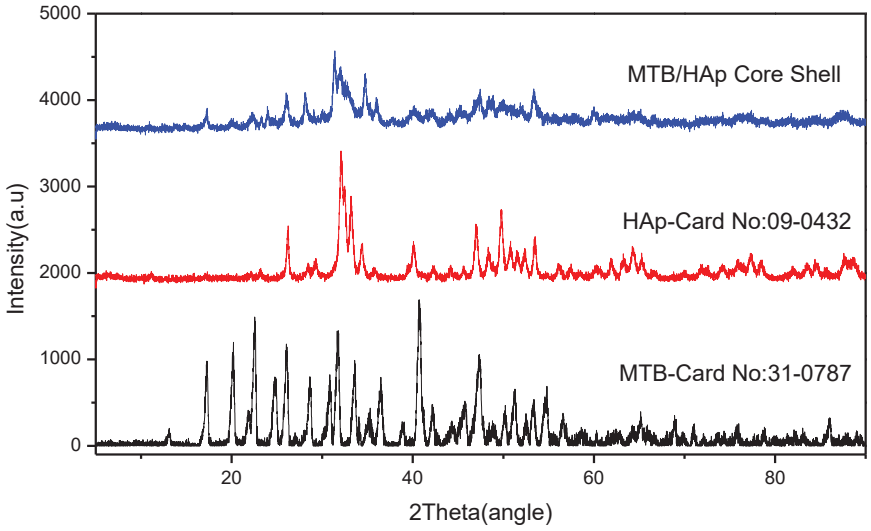
BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 1, MTB kaplı HAp için XRD desenlerini göstermektedir. Bu desenlerde, HAp'ın ana piklerinin şiddetleri daha düştüğü görülmüştür. Bu sonuçlar MTB, pozitif Kalsiyum iyonlarının bağlandığı negatif bir yüzeye sahip olduğundan dolayı MTB'nin HAp kabuğu ile kaplandığını

gösterir. Ayrıca, ana pik şiddetlerinin azalması ve aynı anda bazı Hap piklerinin kaybolması HAp'nin kristalliğinin azalmasını gösterir.

Tablo 1. HAp, MTB ve MTB/HAp içeren Poliüretan örneklerinin LOI Sonuçları

FR Info	Polymer Info		LOI
	FR%	Viscosity (kPosie)	%
Saf Polimer	0	0.18	22
HAP	5	0.2	24
MTB	5	0.25	24.5
MTB	10	0.31	25
Çekirdek-MTB,Kabuk-HAP	10	0.33	28



Şekil 1: Sentezlenen HAp, MTB ve HAp kaplı MTB örneklerine ait XRD desenleri.

VARILAN SONUÇLAR

Çekirdek kabuk yöntemi ile sentezlenen MTB/HAp örneklerifarklıoranlarda Poliüretana(PU) eklenerek yanmazlık özellikleri incelenmiştir. Tablo ‘de özellikle MTB/HAp örneği içeren PUdaha iyi bir LOI % göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Konik kalorimetre ölçümleri için Sayın Ümit Tayfun’a ve yanmazlık konusundaki katkıları için Sayın Prof. Dr. Mehmet Doğan’a teşekkür ederim.

REFERANSLAR

[1] S. M. Unlu, S. D. Dogan, and M. Dogan, “Comparative study of boron compounds and aluminum trihydroxide as flame retardant additives in epoxy resin,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 25, no. 8, pp. 769–776, 2014.

[2] J. Chen, “Self-assembly of hydroxyapatite with polyelectrolyte as a green flame retardant for poly(vinyl alcohol),” *J. Fire Sci.*, vol. 35, pp. 507–520, 2017.

BOR ve ENERJİ

BORON and ENERGY

New Developments in Clean Hydrogen Production

İbrahim Dinçer

Ontario Tech University & Yıldız Technical University (ibrahim.dincer@ontariotechu.ca)

Due to escalated local and global issues, ranging from energy to the environment and from economy to sustainable development, it has been a crucial requirement to develop carbon-free solutions which primarily dwell on hydrogen energy solutions and their efficient and effective deployment in all economic sectors, ranging from transportation to power generation/utility. As widely known, there are numerous electrical, thermal, chemical, electrochemical, photonic, physical, mechanical and biological methods for hydrogen production where the clean or green sources of electricity or heat or light or other sources are badly needed. Using fossil fuels for hydrogen production is no longer an option. Many countries have ultimately declared their goals in this regard to couple renewable energy sources with hydrogen production methods for clean/green hydrogen production. In this keynote presentation, the primary focus will be placed on local and global hydrogen initiatives, research, development, innovational and technological developments, new methods and processes in hydrogen energy systems and infrastructural requirements, performance assessments and improvements, deployment opportunities, and integrated systems coupling both renewables and hydrogen production systems. It will further discuss the future directions in clean hydrogen production and potential opportunities in offsetting the intermittent nature of renewables.

Hydrogen Boride Sheets and Boron Monosulfide Sheets

Takahiro Kondo [1, 2]

[1]Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba (takahiro@ims.tsukuba.ac.jp)
[2]Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University

Two-dimensional (2D) materials have unique properties, including large surface areas and novel electronic states, endowing them with great potential for many applications, with batteries, catalysts, and electronic devices as examples. In addition, combining 2D materials can result in new physical properties [1]. Hence, 2D materials are potential building blocks for creating new materials with desirable and controllable functionalities. Among these 2D materials, boron-related materials are of particular interest because of their polymorphism [2-4] and ability to easily form multi-center bonds [5]. Theoretically, boron exhibits a wide variety of stable 2D phases, including borophene [2, 6-8], hydrogenated 2D boron (borophane or hydrogen boride) [4], 2D boron monosulfide (BS) [9], 2D boron oxide [10], and 2D boron phosphide [11]. Hence, several building blocks can be obtained by tuning the bonding configurations of 2D boron nanomaterials.

As new 2D metal-free materials, we have reported boron monosulfide (BS) sheets [12] and hydrogen boride (HB) sheets (Fig. 1) [13]. The BS sheets are crystalline semiconductor and its bandgap was found to be tuned to a desired value by controlling the number of stacked 2D BS nanosheet [12]. HB sheets are composed of boron and hydrogen at a 1:1 stoichiometric ratio, which can be formed by an ion-exchange reaction between protons and magnesium cations in magnesium diboride with exfoliation [13]. In the HB sheets, boron atoms form a hexagonal 2D network, in which hydrogen atoms are bound to boron by three-center-two-electron bonds (B–H–B) and two-center-two-electron bonds (B–H) [14]. Experimental studies have clarified that HB sheets exhibit solid acid catalytic activity [15, 16], metal ion reducibility [17, 18], semimetal electronic properties [19], gas-sensor applicability [14], a light-responsive hydrogen release function [20], and chemical stability against water [21]. Furthermore, theoretical studies have revealed intriguing electronic [4], optical, and thermal properties [22, 23], as well as possible applications of HB sheets as rechargeable Li/Na ion battery electrodes [24, 25], hydrogen release [26, 27], reversible hydrogen storage [28], current limiting [29], photodetectors, individual identification of amino acids [30], and anodes for rechargeable potassium-ion batteries with a high capacity, low voltage, and desirable rate performance [31]. In this talk, the synthesis, evaluation, and application of HB and BS sheets will be presented.

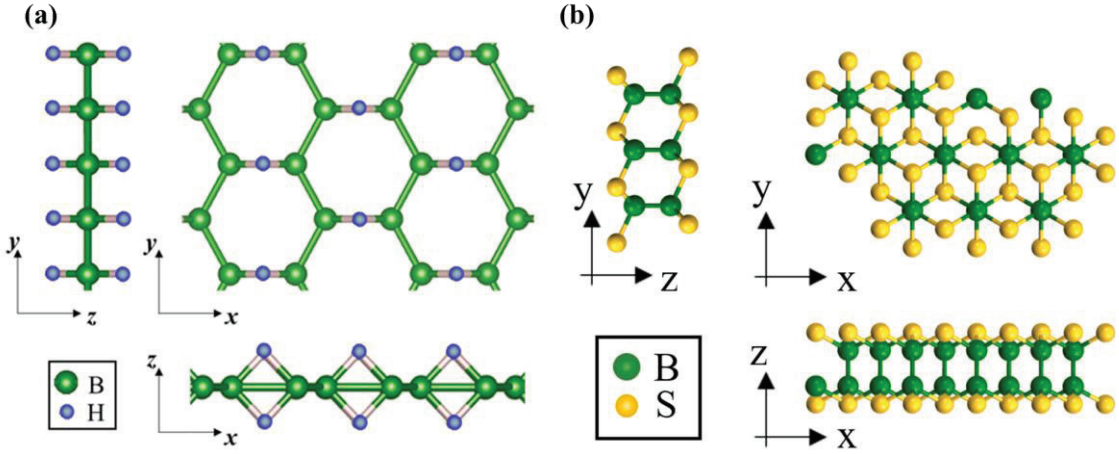


Fig. 1: Schematic image of (**a**) hydrogen boride sheet, and (**b**) boron monosulfide sheet.

ACKNOWLEDGEMENTS

These works were done with Mr. H. Nishino, Prof. T. Fujita, Dr. N. T. Cuong, Dr. S. Tominaka, Prof. M. Miyauchi, Dr. S. Iimura, Dr. A. Hirata, Dr. N. Umezawa, Prof. S. Okada, Prof. E. Nishibori, Mr. A. Fujino, Mr. R. Ishibiki, Mr. T. Goto, Mr. H. Kusaka, Dr. M. Toyoda, Prof. T. Tokunaga, Prof. A. Yamamoto, Dr. M. Miyakawa, Dr. K. Horiba, Prof. S. Saito, Dr. T. Taniguchi, Dr. K. Watanabe, Dr. S. Shinde, Ms. L. Li, Prof. T. Sakurai, Ms. M. Lima, Mr. K. Miyazaki, Mr. K. Matsushita, Dr. M. Masuda, Proi. I. Hamada, Prof. Y. Morikawa, Dr. A. Yamaguchi, Mr. R. Kawamura, Dr. S. Ito, Dr. Tateishi, Prof. Niibe, Prof. J. N. Kondo, Dr. T. Fujitani, Prof. I. Matsuda, Prof. J. Nakamura, and Prof. H. Hosono.

These works were supported by JSPS Kakenhi (Grant No. JP19H01823, JP19H02551, JP19H05046:A01, JP21H00015:B01, Hydrogenomics). This work was also financially supported by the MEXT Element Strategy Initiative to Form Core Research Center (JPMXP0112101001), Ogasawara Foundation for the Promotion of Science & Engineering, and MHI Innovation Accelerator LLC.

REFERENCES

[1] A. K. Geim, I. V. Grigorieva , Nature 499, 419 (2013).
[2] Z. Zhang, E. S. Penev, B. I. Yakobson, Chem. Soc. Rev. 46, 6746 (2017).
[3] T. Kondo, Sci. Technol. Adv. Mater. 18, 780 (2017).
[4] Y. Jiao, F. Ma, J. Bell, A. Bilic, A. Du, Angew. Chemie - Int. Ed. 55, 10292 (2016).
[5] A. R. Oganov, V. L. Solozhenko, J. Superhard Mater. 31, 285 (2009).
[6] I. Boustani, Surf. Sci. 370, 355 (1997).
[7] E. S. Penev, S. Bhowmick, A. Sadrzadeh, B. I. Yakobson, Nano Lett. 12, 2441 (2012).
[8] X. Wu, J. Dai, Y. Zhao, Z. Zhuo, J. Yang, X. C. Zeng, ACS Nano, 6, 7443 (2012).
[9] D. Fan, C. Yang, S. Lu, X. Hu, Appl. Phys. Lett. 117, 013103 (2020).
[10] F. M. Arnold, G. Seifert, J. Kunstmann, J. Phys. Commun. 4 , 031001 (2020).
[11] Z. Zhu, X. Cai, C. Niu, C. Wang, Y. Jia, Appl. Phys. Lett. 109, 153107 (2016).
[12] H. Kusaka, R. Ishibiki, M. Toyoda, et al., J. Mater. Chem. A, 9, 24631 (2021).
[13] H. Nishino, T. Fujita, N. T. Cuong, et al., J. Am. Chem. Soc. 139, 13761 (2017).
[14] S. Tominaka, R. Ishibiki, A. Fujino, K. Kawakami, et al., Chem 6, 406 (2020).
[15] A. Fujino, S. Ito, T. Goto, R. Ishibiki, et al., ACS Omega, 4, 14100 (2019).
[16] A. Fujino, S. Ito, T. Goto, R. Ishibiki, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 7724 (2021).
[17] S. I. Ito, T. Hirabayashi, R. Ishibiki, R. Kawamura, et al., Chem. Lett. 49, 789 (2020).
[18] S. Gao, Y. Zhang, J. Bi, B. Wang, C. Li, et al., J. Mater. Chem. A, 8, 18856 (2020).
[19] I. Tateishi, N. T. Cuong, C. A. S. Moura, et al. Phys. Rev. Mate. 3, 024004 (2019).
[20] R. Kawamura, N. Cuong, T. Fujita, R. Ishibiki, et al., Nat. Commun. 10, 4880 (2019).
[21] K.I.M. Rojas, N. T. Cuong, H. Nishino, et al.,Commun Mater 2, 81 (2021).
[22] B. Mortazavi, M. Makaremi, et al, Nanoscale 10, 3759 (2018).
[23] J. He, D. Li, Y. Ying, C. Feng, J. He, et al, NPJ Comput. Mater. 5, 47 (2019).
[24] V. Shukla, R. B. Araujo, et al,, Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 22008 (2018).
[25] M. Makaremi, B. Mortazavi, C. V. Singh, Mater. Today Energy 2018, 8, 22–28.
[26] T. A. Abtew, B. C. Shih, P. Dev, et al, Phys. Rev. B 83, 094108 (2011).
[27] T. A. Abtew, P. Zhang, Phys. Rev. B 84, 094303 (2011).
[28] L. Chen, X. Chen, C. Duan, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 30304 (2018).
[29] Y. An, Y. Hou, H. Wang, J. Li, R. Wu, et al., Phys. Rev. Appl. 11, 064031 (2019).
[30] R. L. Kumawat, et al., J. Phys. Chem. C 124, 27194 (2020).
[31] P. Xiang, X. Chen, B. Xiao, Z. M. Wang, ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 8115 (2019).

Exploring the Potential of Boron Based Materials for Energy and Hydrogen Generation: An Overview of Some Studies in Türkiye

İskender Gökalp[1], Fatma Gül Boyacı San[2], Hande Üstünel[3], Ahmet Alper Yontar[4], Jayaraman Kandasamy[1], Esra Eroğlu[5]

[1]METU Mechanical Eng. Dept. (igokalp@metu.edu.tr; jayarama@metu.edu.tr)
[2]TÜBİTAK MAM (fatmagul.boyaci@tubitak.gov.tr)
[3]METU Physics Dept. (ustunel@metu.edu.tr)
[4]Tarsus University, Mechanical Eng. Dept. (aayontar@tarsus.edu.tr)
[5]METU Mechanical Eng. & Physics Depts. (esraer@metu.edu.tr)

INTRODUCTION

This presentation will summarize the status of three R&D actions in Türkiye, as examples of energy and hydrogen generation efforts using Boron based materials. These examples, together with many others ongoing in other research settings, highlight the importance of Turkish potential to become a major actor in the Boron-Hydrogen-Energy nexus to accompany its privileged position in terms of Boron minerals reserves.

Natural reserves of any kind need indeed to be transformed into useful products or services to contribute to the sustainable development of the concerned country, to consolidate its position in the international arena and to contribute to the global world sustainability.

The three R&D areas we focus on are: (i) studies on sodium borohydride fuel cell development conducted at the TÜBİTAK Marmara Research Center; (ii) theoretical studies on the hydrolysis potential of Boron-based materials using the Density Functional Theory conducted at the Middle East Technical University; (iii) studies on droplet combustion characteristics of trimethyl borate and triethyl borate conducted at Tarsus University.

METHODS

TÜBİTAK Marmara Research Center is developing sodium borohydride fuel cell (SBHFC) studies since 2004. The main objective of the studies is to develop, manufacture and test the SBHFC module as well its main sub-elements, both for stationary and mobile systems. Two R&D axes are followed. One concerns the direct SBHFC studies and the other explores the hydrolysis route of SBH to generate hydrogen for fuel cells.

Physics and Mechanical Engineering Departments of METU are jointly developing theoretical modeling studies on the structural, electronic and water adsorption properties of different boron-based materials as α-boron (111) (reconstructed and unreconstructed forms), β-rhombohedral boron, and sodium borohydride ($NaBH_4$). The investigation aims to determine their hydrolysis potential, using density functional theory (DFT) calculations. The adsorption of water molecules on different Boron-based materials are studied by using first-principles methods.

Mechanical Engineering Department of Tarsus University is investigating the combustion characteristics of trimethyl borate and triethyl borate droplets including their ignition and burning times. The objective of the study is to determine the energetic and environmental advantages of boron derivatives or compounds in various combustion systems as pure or blended fuel.

RESULTS AND DISCUSSION

At TÜBİTAK Marmara Research Center, a 1 kW power DSBHYP system has been developed and tested, including the bipolar plate and the end plate, the electrocatalyst and the membrane electrode unit. Hydrogen PEM fuel cells, including the SBH hydrolysis system, are also developed for power ranges from 200 W to 10 kW. They are integrated to an electric car and an UAV as range extender, on which they are operated and optimized (1-3).

At METU, the optimum surface geometries for the absorption of water molecules on Boron-based materials were determined. This is followed by the computation of the activation energies of the intermediate steps of hydrolysis reactions using the nudged elastic bands (NEB) method. Finally, water adsorption properties of different Boron-based surfaces are investigated. The results indicate that $NaBH_4$(100) and defected α-boron(111) have the highest hydrolysis potentials.

At Tarsus University, a droplet burning experimental facility is developed and equipped with optical and other diagnostics. The analysis of droplet burning images show that trimethyl borate has a shorter burning time than triethyl borate. The highest flame temperature is observed for trimethyl borate. When Boron derivatives are mixed with diesel fuel, droplet burning time increased with increasing diesel fuel blending rate and the flame temperature decreased. With increasing trimethyl borate fraction in the blended fuel, droplet deformation and micro-explosion phenomena were observed.

CONCLUSIONS

The status of the R&D programs summarized in this presentation will show that an important research and technology development potential is building up in Türkiye on Boron related energy and hydrogen generation studies. This development should be continuously supported by the government agencies, universities, and the industry to consolidate this potential both for its academic research leg and for its transformation into innovative technologies.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank TÜBİTAK (projects 118C287/118C291) and BOREN for their support.

REFERENCES

1. Boyacı San FG, İyigün Karadag Ç, Okur O, Okumuş E. (2016). Optimization of the catalyst loading for the direct borohydride fuel cell. Energy, 114:214-224.
2. Türk BE, Sarul MH, Çengelci E, Karadağ CI , Boyacı San, FGB, Kılıç M, Okumuş E, Yazıcı MS, (2021). Integrated Process Control-Power Management System Design and Flight Performance Tests for Fuel Cell Powered Mini-Unmanned Aerial Vehicle. Energy Technology, 2021, 9, 2000879.
3. Eroğlu E, Üstünel H, Kandasamy J, Gökalp İ (2022). Water adsorption properties of α-boron (111) surfaces: a DFT study. Türk Fizik Derneği 38.Uluslararası Fizik Kongresi, 31 Ağustos - 04 Eylül 2022, Bodrum, Türkiye

KUBAM: Interdisciplinary Research on Boron-Based Advanced Energy Materials

Umut Aydemir[1,2]

[1] Koç University Boron and Advanced Materials Application and Research Center (KUBAM), Sariyer, Istanbul, 34450, Turkey (e-mail: uaydemir@ku.edu.tr)
[2] Department of Chemistry, Koç University, Sariyer, Istanbul, 34450, Turkey

INTRODUCTION

KUBAM was founded in 2017 to establish a scientific center with competence in advanced boron technologies and initiate the advancement of high-tech boron-based materials and related modern chemicals with the sole purpose of research excellence in science and technology in our country, which holds beyond 72% of global stocks of boron. The center devotes particular attention to building a bridge between academia and industry; likewise, integrating science and engineering through collaborative research and interdisciplinary projects. In conjunction with ongoing studies at the graduate level, undergraduate students from diverse educational backgrounds also participate in a wide variety of research activities. KUBAM's research objectives on boron and advanced materials can be stated as follows: (i) Designing novel high-tech boron-based materials for advanced application fields in energy, metallurgy, biomaterials, automotive, space, etc. (ii) Patenting materials with high potential for industrial applications and initiating pilot-scale production of these materials in collaboration with industry partners. (iii) Conducting groundbreaking interdisciplinary research in a broad spectrum of state-of-the-art materials (e.g., thermoelectrics, batteries, catalysts, hydrogen storage materials, superconductors, laser crystals, materials with unusual properties) by combining fundamental and applied concepts of chemistry, physics, materials science, and engineering. (iv) Publishing research articles that lead to high-impact outcomes in boron-related and other advanced materials.

During my talk, I will go through some research activities performed at KUBAM on e.g., Boosting the Thermoelectric Properties of Skutterudite (Co_4Sb_{12}) by Incorporating Carbon-Coated Boron and InSb at the Grain Boundaries, Ultrahigh Figure-of-merit of Cu_2Se Incorporated with Carbon-coated Boron Nanoparticles [1], 2D Metal-Organic Frameworks as Efficient Electrocatalysts for Electrochemical Water Splitting, and Evaluating Electrocatalytic Activity of Metal-Substituted Metal Diborides ($M_{1-x}TM_xB_2$; M = Hf, W, V, Zr, Mg, etc.; TM = Ni, Co, Fe, etc.) toward Water Splitting [2-4].

METHODS

Thermoelectric materials were prepared by solid-state or high-energy ball-milling processes (Fig. 1). Spark plasma sintering (SPS) was employed to consolidate the samples for transport measurements. The resulting pellets were then cut by a diamond wire saw in preferred geometries. Finally, the thermoelectric efficiency of samples was determined by combining the electronic and thermal transport data.

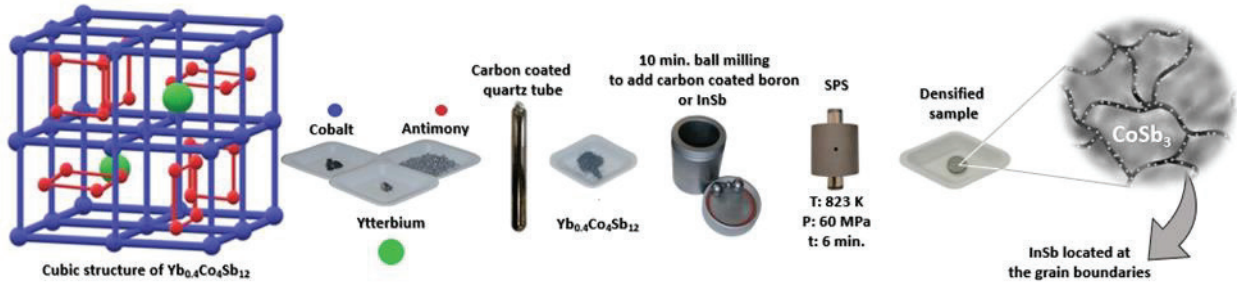


Fig. 1: Preparation of carbon-coated boron or InSb incorporated $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$ thermoelectric materials.

The catalysts were obtained either by carbothermal reduction (Fig. 2) or molten-salt methods. Stoichiometric amounts of the reactants were weighed according to the desired compositions in a glovebox under Ar atmosphere and transferred into a hardened stainless-steel vial or vertical furnace (for further heat treatment). All electrochemical experiments were carried out in a three-electrode configuration under 1M KOH basic conditions. The working electrodes were made on glassy carbon (GC) electrodes with a diameter of 3 mm. A scan rate of 5 mVs^{-1} was used for the linear sweep voltammetry (LSV) tests to estimate the performance for both hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction

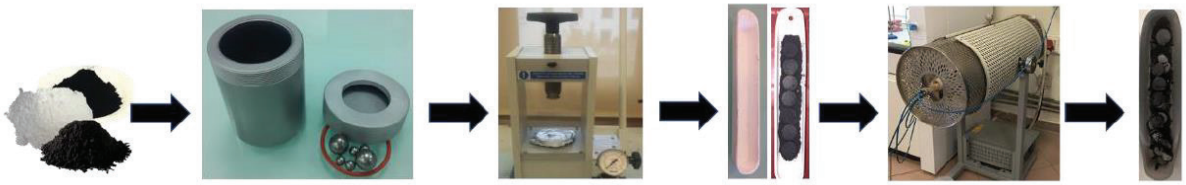


Fig. 2: A schematic representation of synthesis of transition metal diborides with alumina crucible.

RESULTS AND DISCUSSION

Considering many of the state-of-the-art thermoelectric materials contain toxic and expensive elements (such as Pb, Te), the production of thermoelectrics with environmentally friendly elements (which can be produced in Turkey) is prioritized. For skutterudites, materials' lattice thermal conductivity is reduced through microstructure engineering, including structure defects as well as nano and meso-dimensional microstructures (e.g., c-B and InSb). In this way, it becomes possible to achieve higher efficiencies in materials that are already known to have high efficiency.

As catalysts, we aim to synthesize layered metal diborides (MDbs) to take advantage of the presence of borophene subunits in its crystal structure. MDBs hold attractive features and have lately sparked a great deal of attention for electrocatalytic applications, especially as bifunctional materials under alkaline medium. For these reasons, our group is synthesizing magnesium diboride (MgB_2), vanadium diboride (VB_2), zirconium diboride (ZrB_2), hafnium diboride (HfB_2), tungsten diboride (WB_2), and molybdenum diboride (MoB_2) by adding substitutional transition metals (Ni, Co, and Fe). In the case of Ni-substituted MoB_2, $Mo_{0.9}Ni_{0.1}B_2$ afforded 10 mA cm^{-2} at a low overpotential of 222 mV toward HER (located very close to the commercial Pt/C). For VB_2, the incorporation of Co into the VB_2 structure caused a dramatic transformation in the morphology, resulting in a super low overpotential of 200 mV at 10 mA cm^{-2} for $V_{0.9}Co_{0.1}B_2$ and displaying much greater performance compared to the noble-metal catalyst RuO_2 (290 mV).

CONCLUSIONS

In KUBAM, by utilizing boron or related compounds, we develop high-efficiency thermoelectric materials for cooling and energy harvesting applications as well as high-performance electrocatalysts for HER and OER reactions.

REFERENCES

[1] M. Li, S.M.K.N. Islam, M. Yahyaoglu, D. Pan, X. Shi, L. Chen, U. Aydemir, X. Wang, Ultrahigh figure-of-merit of Cu_2Se incorporated with carbon coated boron nanoparticles, InfoMat, 1 (2019) 108-115.

[2] B. Mete, N.S. Peighambardoust, S. Aydin, E. Sadeghi, U. Aydemir, Metal-substituted zirconium diboride ($Zr_{1-x}TM_xB_2$; TM = Ni, Co, and Fe) as low-cost and high-performance bifunctional electrocatalyst for water splitting, Electrochimica Acta, 389 (2021) 138789.

[3] E. Sadeghi, N.S. Peighambardoust, U. Aydemir, Tailoring the Morphology of Cost-Effective Vanadium Diboride Through Cobalt Substitution for Highly Efficient Alkaline Water Oxidation, Inorganic Chemistry, 60 (2021) 19457-19466.

[4] N.S. Peighambardoust, E. Sadeghi, B. Mete, M. Baris Yagci, U. Aydemir, Evaluating electrocatalytic activity of metal-substituted hafnium diboride ($Hf_{1-x}TM_xB_2$; TM = Ni and Co) toward water splitting, Journal of Alloys and Compounds, 905 (2022) 164148.

Laser Ignition of Fusion Reactions of Hydrogen and Boron-11 Used For Energy Generation

Warren McKenzie[1], Jan Kirchhoff[2]

[1]UNSW, HB11 Energy (warren.mckenzie@hb11.energy)
[2]HB11 Energy (jan.kirchhoff@hb11.energy)

Boron, as a nuclear fusion fuel, is the most abundant source of energy on earth, with the potential to provide all of the world's energy supplies for many thousands of years.

HB11 Energy's mission is to realize large-scale electricity generation from the fusion of hydrogen with boron-11 (the HB11 reaction) without the environmental or safety problems normally associated with nuclear energy.

HB11 fusion using high-peak-power lasers was the pursuit of HB11 Energy Founder Prof Heinrich Hora's career as a theoretical physicist. In the 1980s, the invention of Chirped Pulse Amplification (CPA) of laser pulses by Donna Strickland and Gerard Mourou (Nobel Prize in physics 2018) enabled the possibility of experimentally validating Hora's approach.

Several experimental demonstrations of the HB11 reaction using CPA lasers inspired the establishment of HB11 Energy and with it, the possibility of realizing an aneutronic nuclear energy source with easily accessible and safe fuel resources that could last thousands of years.

Like all quests for fusion energy, there are significant scientific challenges remaining. HB11 Energy Holdings Pty Ltd, an Australian company, was established to co-ordinate a global collaborative research effort to address these challenges and build capacity to host large-scale public private partnerships, such as those now recommended by the US National Academies of Science, Engineering and Medicine (NASEM) to build the first fusion reactor [1].

HB11 Energy's concepts have many engineering benefits over traditional nuclear fission and fusion approaches that will see a dramatically simpler and safer reactor being produced. A technoeconomic assessment of such a reactor will be discussed which presents many engineering challenges that will need to be met before commercial HB11 fusion can be deployed on a large-scale quickly.

The hydrogen-boron 11 (HB11) fusion reaction produces three alpha-particles and 8.7 MeV of energy. This reaction is potentially the most promising candidate of all nuclear and chemical energy sources to replace fossil fuels as a large-scale energy source for several reasons:

• Boron is abundant, relative to other nuclear fuels with the required isotope boron-11 represents 80% of that found in nature.

Its energy density is about six orders of magnitude higher than regular chemical reactions.

• The currently known reserves of mineable Boron will be able to provide energy to the whole world for thousands of years.

• It is aneutronic (in its primary reaction), therefore it does not induce nuclear activation in materials and hence produces negligible radioactive waste. Thus, it does not present the environmental risks of other fission or fusion nuclear reactions.

• Its energy is contained in charged alpha particles which can in principle be converted directly to electricity, rather than through a thermal cycle.

• As compared to classical DT fuel, boron targets have the advantage of being at solid state at room temperature (no cryo technology required). This would be an important point for ICF schemes, especially when moving to high repetition rate operations. Also, the cost of the targets is likely to be much less since they do not involve the presence of a radioactive isotope such as Tritium, which does not exist in nature, must be produced, is hazardous, and cannot be stored for long time.

• The field of research is relatively young and still has a lot of potential of increasing reaction rates, which means higher energy gains.

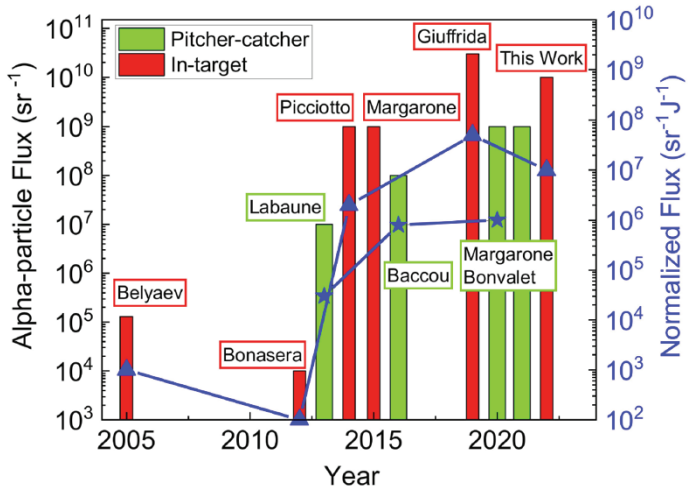


Fig. 1: Progress of experimental results on laser-driven proton-boron fusion [2]

REFERENCES

[1] E. National Academies of Sciences et al., Bringing Fusion to the U. S. Grid, Washington, D.C.: National Academies Press,, 2021, p. 1 online resource (125 pages).

[2] D. Margarone et al., "In-Target Proton–Boron Nuclear Fusion Using a PW-Class Laser," Applied Sciences, vol. 12, no. 3, p. 1444, 2022. [Online]. Available: https://www.mdpi.com/2076-3417/12/3/1444.

Strong Influence of Boron Precursor Powder on The Magnetic Levitation Force of Bulk MgB_2

Burcu Savaşkan[1], Sait Barış Güner[2], Kemal Öztürk[3]

[1]Energy Systems Engineering, Faculty of Technology, Karadeniz Technical University, Trabzon, Türkiye (bsavaskan@ktu.edu.tr)
[2]Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Recep Tayyip Erdogan University, Rize, Türkiye
[3]Department of Physics, Faculty of Science, Karadeniz Technical University, 61080 Trabzon, Türkiye

INTRODUCTION

Nowadays the industrial application of bulk superconductors can be clarified two main categories: Trapped field magnets (TFMs) and Magnetic levitation devices [1,2]. Bulk superconductors can trap magnetic fields of magnitude over ten times higher than the maximum field produced by conventional permanent magnets (PM), which is limited practically to rather less than 2 T. In addition, bulk superconductors can act like a strong diamagnet and stability of levitation is greatly enhanced by flux pinning centers hence a PM can stably levitate above a bulk superconductor. Since the discovery of superconductivity in MgB_2 at 39 K, enormous efforts have been made on processing, characterization and applications. MgB_2 compound consist of Mg and B, which are abundant elements in nature and also it has lower anisotropy, higher mechanical strength, shorter processing time, cheaper fabrication comparing with high temperature superconductors (HTS).Due to the ceramic nature of HTS materials, it could not be easily scalable to big sizes and different shapes as bulk, wire and tape as need in practical applications as a counterpart MgB_2 bulks can be produced with a priori no limitation on their dimensions and shape. MgB_2 material has the lowest density of 2.625 g/cm^3 in all superconducting materials, which make this material extremely beneficial many new applications like aerospace industry, all electric-cars or planes. These unique properties make MgB_2 suitable material for superconductor applications such as machines, electric motors, magnetically levitated transportation systems like Maglev and bulk magnets for MRI machines. In the present study, we report a detailed study of the effects of crystallinity, particle size distribution and purity of boron precursor powder on the superconducting properties of in-situ MgB_2 bulk samples manufactured by two-step sintering route. We also investigate the effect the nature of boron powder on magnetic levitation force performance for the possibility to use MgB_2 bulks for a superconducting transportation system like Maglev.

METHODS

Elemental Mg powder and nine different B powder (Pavezyum Turkish corporation) have been used in the MgB_2 bulk synthesis. The powders were rigorously mixed in an agate mortar for 30 min. Prior to sintering, the powder mixture was pressed into pellet with 20 mm in diameter and 3.5 mm in thickness at 250 °C for 10 minute using a hot pressing mould with a temperature controller to improve the pellet hardness. Following the pressing process, these pellets were wrapped in Ti foils and sintered at 775 °C for 2 h in a tube furnace in Ar atmosphere. The heating and cooling rates were used 10 °C/min.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 and 2 show the vertical levitation force (F_z) as a function of the vertical displacement (z) for the samples at 25 K under zero-field-cooled (ZFC) and field cooled (FC) regimes, respectively.

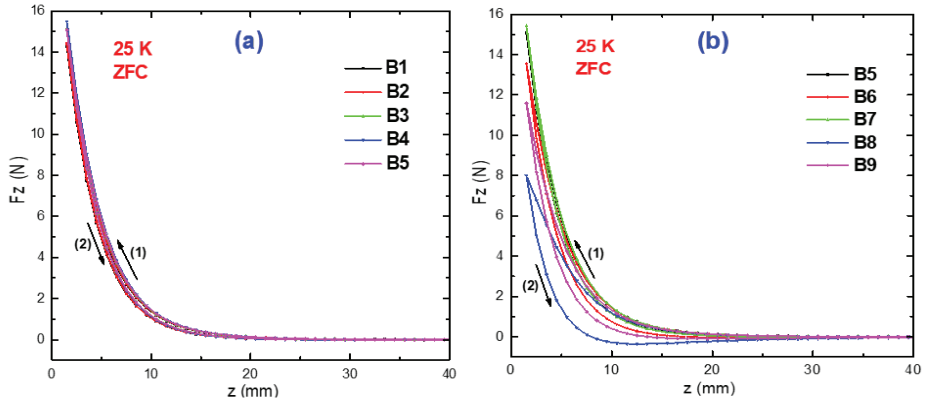


Fig. 1. The vertical levitation force (F_z) versus vertical distance (z) between the PM and the MgB_2 samples under ZFC regime at 25 K. The marks (1) and (2) indicate the movement of the PM toward to and away from the sample, respectively.

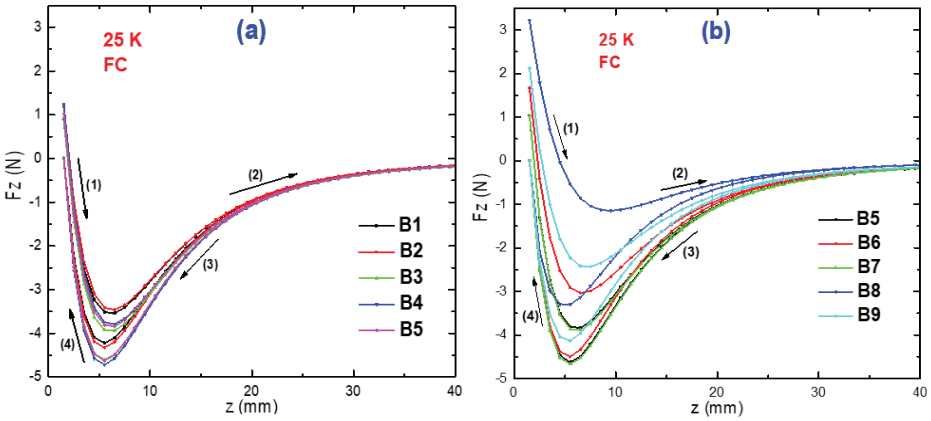


Fig. 2. The vertical levitation force (F_z) versus vertical distance (z) between the PM and the MgB_2 samples under FC regime at 25 K.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Energy, Nuclear and Mineral Research Council of Türkiye (TENMAK), with project no. 2020-31-07-20E-002.

REFERENCES

Savaskan B., Guner S. B., Yamamoto A., Ozturk K., Trapped magnetic field and levitation force properties of multi-seeded YBCO superconductors with different seed distance, Journal of Alloys and Compounds. 829 154400 2020

Yamamoto A., Ishihara A., Tomita M. and Kishio, K., Permanent magnet with MgB_2 bulk superconductor, Appl. Phys. Lett. 105, 032601 (2014).

Exploring the Hydrolysis Potential of Boron-Based Materials with the Density Functional Theory

E. Eroğlu[1,2], H. Toffoli[2], J. Kandasamy[1], İ. Gökalp[1]

[1] Middle East Technical University, Department of Mechanical Engineering, 06800, Ankara, Turkey
[2] Middle East Technical University, Department of Physics, 06800, Ankara, Turkey
(esraer@metu.edu.tr)

INTRODUCTION

Due to its high gravimetric energy content, various production sources and technologies, and zero emissions during energy conversion hydrogen is considered to be a clean energy carrier that could replace existing fossil fuels. As a potential approach for clean hydrogen generation and due to its low molecular weight and relatively high valence, boron is a promising candidate for hydrogen production by hydrolysis reactions [1-2].

In this study, the structural, electronic and water adsorption properties of different boron-based materials such as α-boron (111) (reconstructed and unreconstructed forms), β-rhombohedral boron, and sodium borohydride ($NaBH_4$) were investigated to determine their hydrolysis potential, using density functional theory (DFT). The adsorption characteristics of water molecules on different boron-based materials were calculated. Following geometry optimization, the activation energies of the intermediate steps of hydrolysis reactions were determined using the nudged elastic bands (NEB) method.

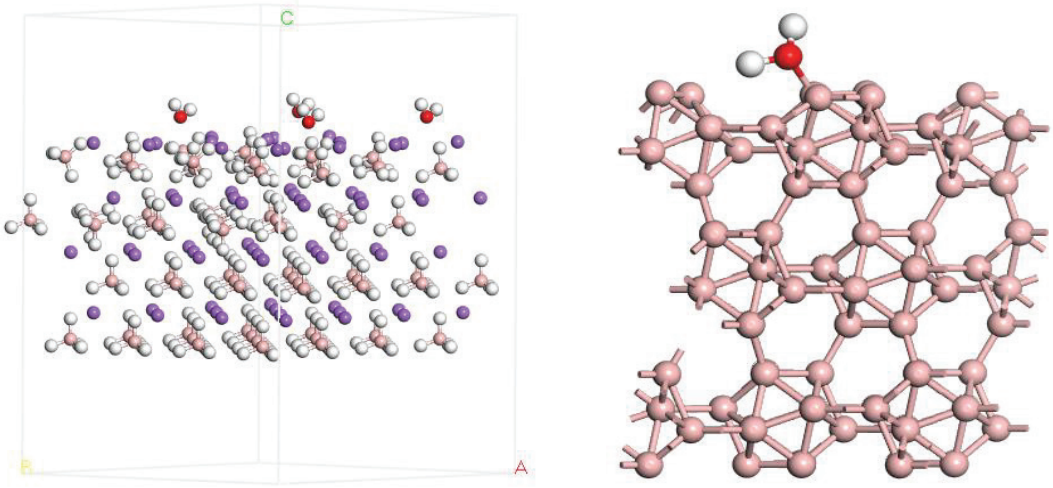
In this work, we will present our results, comparing the hydrolysis potential of different boron-based materials. Our results serve to provide a guide for future experimental studies.

METHODS

First-principles total energy calculations were carried out within a plane-wave, density functional theory (DFT) framework using Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [3] Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [4] approximation is used for the exchange-correlation potential. The interactions between nuclei and valance electrons were modeled using the projected augmented wave approximation. A kinetic cutoff energy of 500 eV was applied to truncate the plane-wave basis expansion. The geometric optimization was performed via a conjugate-gradient algorithm with energy and force thresholds of 10^{-6} eV and 10^{-4} eV/Å, respectively. Long-range attractive van der Waals (vdW) interactions were modeled using the DFT-D3 correction [5]. The calculations were performed with Brillouin zone sampling with a Monkhorst-Pack [6] grid 5x5x1, 3x3x1 points for α-boron (111), and $NaBH_4$ (100) surfaces, respectively. The α-boron (111) surface and the water adsorbed boron systems are modeled using a unit-cell containing 36 boron atoms of hexagonal α-boron. A vacuum distance of 15 Å was used along the direction perpendicular to the surface to prevent interactions between periodic images.

RESULTS AND DISCUSSION

The optimized geometries for (2x2x1 supercell) 1 H_2O adsorbed $NaBH_4$ (100) and α-boron (111) surfaces are given in Figure 1 (a) and (b). The results indicate that boron-based materials such as $NaBH_4$ (100) and unreconstructed α-boron (111) have higher hydrolysis potentials.



(a) (b)

Figure 1: Optimized geometries of (a) (2x2x1 supercell) 1 H_2O adsorbed $NaBH_4$ (100) surface, (b) 1 H_2O adsorbed defected α-boron (111) surface.

Different boron surfaces such as α-boron (111) (reconstructed and unreconstructed forms), β-rhombohedral boron, and sodium borohydride were designed and investigated for their water adsorption properties during the hydrolysis process. It was found that the unreconstructed α-boron (111) surfaces are more suitable than reconstructed ones for water adsorption with -0.75 eV adsorption energy.

ACKNOWLEDGEMENT

This work is financially supported by the Scientific and Technological Research Council of Türkiye (TÜBİTAK), Grants No:118C291 and 118C287.

REFERENCES

[1]Vishnevetsky, I., Epstein, M., Abu-Hamed, T., & Karni, J. (2008). Boron hydrolysis at moderate temperatures: first step to solar fuel cycle for transportation. Journal of solar energy engineering, 130(1).

[2]Li, P., Yu, L., Matthews, M. A., Saidi, W. A., & Johnson, J. K. (2013). Deliquescence of $NaBH_4$ from Density Functional Theory and Experiments. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(38), 13849-13861.

[3]Hafner, J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. J. Comput. Chem. 2008, 29, 2044-2078.

[4]Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865-3868.

[5]Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. The Journal of Chemical Physics 2010, 132, 154104.

[6]Monkhorst H. J.; Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. Phys. Rev. B 1976, 13, 5188-5192.

Development of Activated Carbon Supported Co-Ce-B Nanocatalysts for Hydrogen Production from the Hydrolysis of Ammonia Borane

Selina Küçükhasanoğlu[1], Özge Y. Garip[1], Ercan Özdemir[1]

[1]Gebze Technical University, Department of Chemical Engineering, Kocaeli, Türkiye
(s.kucukhasanoglu2017@gtu.edu.tr ; ozge.garip2017@gtu.edu.tr; e.ozdemir@gtu.edu.tr)

INTRODUCTION

In an era of increasing energy demand and global warming, hydrogen has the potential to be an energy carrier of the future as it is a clean, renewable and widely available fuel. Although hydrogen is excellent fuel, storage, production, and cost issues make its industrial applications difficult [1]. Therefore, innovative technological research is being carried out today to realize the potential of hydrogen as an energy carrier. Ammonia borane is preferred as solid hydrogen storage material as it is non-flammable and non-explosive, has a high solubility in water and other polar solvents, and contains 19.6% hydrogen by mass [2]. In the present study, Co-Ce-B nanocatalysts were developed by impregnation of cobalt and cerium onto activated carbon support material for ammonia borane catalytic hydrolysis. Effective hydrogen production in the catalytic hydrolysis of ammonia borane was aimed over Co-Ce-B/AC nanocatalyst. The optimization of hydrolysis efficiency and catalyst performance was examined by varying catalyst molarity, fuel molarity, and reaction temperature on catalytic activity.

METHODS

Five catalysts with different Co:Ce molar ratios were synthesized to observe the hydrogen production performances. All catalysts contain 10 wt% of total metal loading. First of all, activated carbon was put in an oven at 120 °C under a vacuum. To synthesize 200 mg of $Co_{98}Ce_2$, $Co_{95}Ce_5$, $Co_{90}Ce_{10}$, $Co_{80}Ce_{20}$, $Co_{70}Ce_{30}$ catalysts and Co-B catalyst supported on AC, 180 mg of AC was added to a beaker containing 20 ml of pure water and all beakers were left in an ultrasonic disperser for 15 minutes. Required amounts of the Co and Ce nitrate solutions were added and stirred vigorously for two hours. After that, the metal ions were reduced by dropwise addition of sodium borohydride solution under constant stirring in an ice bath. The molar ratio of Co:$NaBH_4$ was chosen as 1:12 for a complete reduction to obtain catalyst Co-Ce-B/AC. Once the hydrogen gas output was ceased, the catalysts were separated by filtration and dried under vacuum at 80°C overnight.

The performance tests of the catalysts were carried out taking into account the following conditions. The ratio of AB/H_2O was chosen as 1 mmol AB/5 mL H_2O. The thermostat was adjusted to the set temperature. After a while, when the system became thermally stable, the catalyst was weighed and placed in the reactor. Hydrogen volume was measured by the water displacement method at every 5 mL increment.

RESULTS AND DISCUSSION

The effect of catalyst composition on the hydrogen generation rate was examined using 70.4 mg of activated carbon supported Co-Ce-B catalysts containing 10 wt% of metal loading. Among all catalysts tested, $Co_{80}Ce_{20}$-B/AC gave the highest activity with a TOF value of 31.97 min^{-1}. To investigate the effect of temperature, the tests were carried out in the temperature range of 20 – 35 °C (Fig. 1). The increase in temperature also increases the hydrogen production rate. In addition, the linear increase in the hydrogen production rates tested at all temperatures

indicates that Co-Ce-B/AC catalyst has constant activity until the end of the reaction, or in other words, it has stability. The highest activity was achieved at 35 °C.
The activation energy was calculated with the help of the Arrhenius equation. In the graph plotted ln k vs. inverse temperature (1/T) shown in Fig. 1 (inset), the activation energy was calculated as 47.1 kJ/mol from the slope of this line.

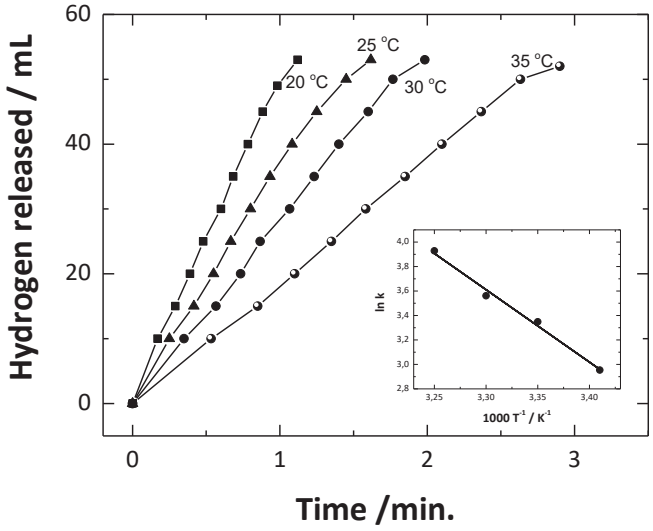


Fig. 1: Hydrogen generation curves obtained from hydrolysis of AB over Co-Ce-B/AC catalyst for varying reaction temperatures, and Arrhenius plot to determine the activation energy (inset).

CONCLUSIONS

In summary, activated carbon-supported Co-Ce-B and Co-B nanocatalysts were successfully synthesized and the highest catalytic activity for hydrogen generation upon hydrolysis of AB was achieved over $Co_{80}Ce_{20}$-B/AC with a TOF value of 31.97 min^{-1}. This study shows that the Co-Ce-B/AC nanocatalysts give higher activity than that of Co-B/AC and Co-Ce-B/AC is a favorable catalyst for hydrogen production from the hydrolysis of ammonia borane.

REFERENCES

1. Aziz, M., Liquid hydrogen: a review on liquefaction, storage, transportation, and safety. Energies. 14 5917, 2021.
2. Wahab, M. A., Zhao, H., Yao, X. D., Nano-confined ammonia borane for chemical hydrogen storage. Front. Chem. Sci. Eng. 6(1) 27–33, 2012.

Layered Metal Diborides as Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Water Splitting

Naeimeh Sadat Peighambardoust[1], Umut Aydemir[1,2]

[1]Koç University Boron and Advanced Materials Application and Research Center (KUBAM), Sariyer, Istanbul, 34450, Turkey (npeighambardoust@ku.edu.tr)
[2]Department of Chemistry, Koç University, Sariyer, Istanbul, 34450, Turkey (uaydemir@ku.edu.tr)

INTRODUCTION

At the moment, hydrogen energy—an ideal energy carrier by virtue of its attractive features and earth-abundance—is one of the most promising sources to overcome the galloping rate of energy demand, depleted fossil fuels, and environmental concerns. The electrochemical water splitting (EWS) offers a firm promise to generate hydrogen in a more viable, competent, and environment- oriented approach. The EWS involves two critical half- reactions, known as hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER), both of which demand highly robust electrocatalysts to render such an energy-consuming process. Recent research has attracted attentions to a new frontier of boride compounds known as metal diborides (MDbs). MDbs with layered structures—holding borophene subunits—offer a variety of distinctive features. Their higher density of active sites and greater electrical conductivity compared to other well-studied materials (e.g. metal disulfides) make them potential catalysts for both HER and OER [1, 2]. We herein report the electrocatalytic activities of Fe-, Ni- and Co-substituted MB2 (M: Zr, Hf) called $M_{(1-x)}TM_xB_2$ (TM: Fe, Co, Ni) for HER and OER under a 1 M KOH.

METHODS

To prepare crystalline substituted MB_2 (M: Zr, Hf) by carbothermal reduction method, stoichiometric amounts of reactants were weighed according to the theoretical reduction reaction given in Eq. (1).

$$MO_2(s)\ (M: Zr, Hf) + B_2O_3(s) + 5C\ (s) \rightarrow MB_2(s) + 5CO\ (g) \quad (1)$$

For the substitution experiments given in Eq. (2), reduced fine powder of iron, cobalt, and nickel were used individually (x = 0.05, 0.1, and 0.2 for ZrB_2 and x = 0.1, 0.2 and 0.3 for HfB_2).

$$(1-x)\ MO_2(s) + xTM\ (s) + B_2O_3(s) + (5-2x)C\ (s) \rightarrow Zr_{(1-x)}TM_xB_2(s) + (5-2x)CO\ (g)$$

Stoichiometric MO_2-B_2O_3-C powder batches were weighed in a glovebox under Ar atmosphere and transferred in a hardened stainless-steel vial. The powder mixture was mechanically activated by using high-energy ball milling for 3 h with 1400 rpm and then annealed using graphite crucible in a sealed tube furnace for 6 h at 1723 K with a 10 K/min heating rate under constant Ar flow against oxidation.

All electrochemical experiments were carried out in a three- electrode configuration under 1 M KOH basic conditions. The working electrodes were made on a glassy carbon (GC) electrode with a diameter of 3 mm. A scan rate of 5 mV s^{-1} was used for the linear sweep voltammetry (LSV) tests to estimate the performance for both OER and HER.

RESULTS and DISSCUSION

For Zrb_2, from Figure 1, the electrochemical measurements confirmed that the incorporation of Ni into the crystal structure of ZrB_2 in the $Zr_{0.8}Ni_{0.2}B_2$ sample led to an onset potential of 1.58 V in OER at a current density of 10 mA cm^{-2}. For the case of HER, $Zr_{0.8}Co_{0.2}B_2$ showed the best performance com- pared to other samples with an overpotential of 420 mV.

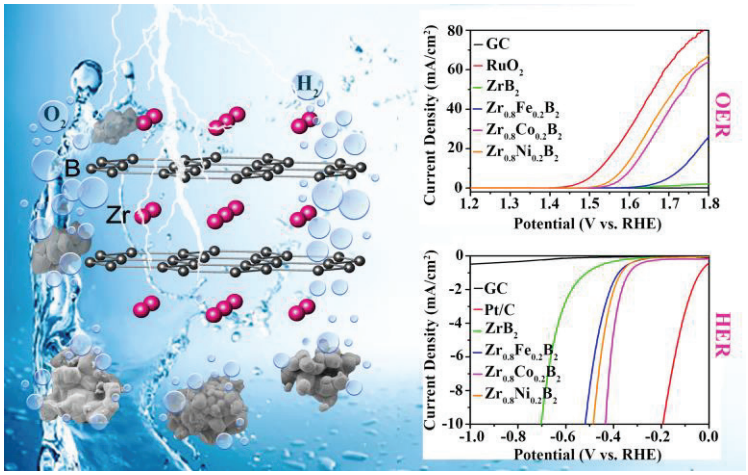


Figure 1: Left: Schematic illustration of the layered structure of ZrB_2 and Right: Electrochemical performance of unsubstituted and substituted ZrB_2 towards OER and HER.

For HfB_2, from Figure 2, it I confirmed that $Hf_{0.8}Ni_{0.2}B_2$ and $Hf_{0.8}Co_{0.2}B_2$ appeared to be the best OER and HER catalysts, generating the current density of 10 mA cm^{-2} at overpotentials of 320 and 430 mV, individually.

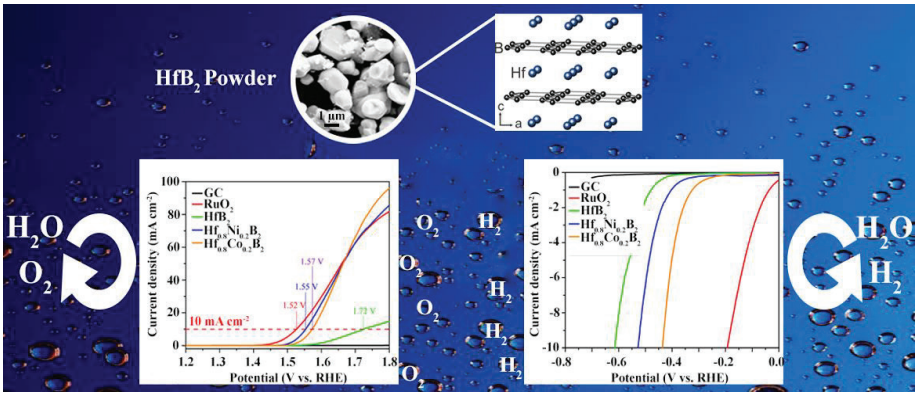


Figure 2: Schematic illustration of the layered structure of HfB_2 and electrochemical performance of unsubstituted and substituted HfB_2 towards OER and HER.

CONCLUSION

To sum up, electron transfer between the transition metal and B has a positive impact on both charge conduction during water reduction and catalytic resistance, favoring Co-containing samples more than others in the HER. On the contrary, for the case of OER, the presence of Ni-containing species on the catalyst surface modulates the binding energy of oxygen intermediates, leading to enhanced OER activity.

REFERENCES

[1] Mete, B., Peighambardoust, N. S., Aydin, S., Sadeghi, E., & Aydemir, U., Metal-substituted zirconium diboride ($Zr_{1-x}TM_xB_2$; TM= Ni, Co, and Fe) as low-cost and high-performance bifunctional electrocatalyst for water splitting. Electrochimica Acta, 389, 138789, 2021.

[2] Peighambardoust, N. S., Sadeghi, E., Mete, B., Yagci, M. B., & Aydemir, U., Evaluating electrocatalytic activity of metal-substituted hafnium diboride ($Hf_{1-x}TM_xB_2$; TM= Ni and Co) toward water splitting. Journal of Alloys and Compounds, 905, 164148, 2022.

MgB_2 and VB_2: Emerging Transition Metal Diborides for Electrochemical Water Splitting

Ebrahim Sadeghi[1,2], Umut Aydemir[1,3]

[1]Koç University Boron and Advanced Materials Application and Research Center (KUBAM), Sariyer, Istanbul, 34450, Turkey (esadeghi19@ku.edu.tr)
[2]Graduate School of Sciences and Engineering, Koç University, Sariyer, Istanbul, 34450, Turkey
[3]Department of Chemistry, Koç University, Sariyer, Istanbul, 34450, Turkey (uaydemir@ku.edu.tr)

INTRODUCTION

Growing environmental problems along with the galloping rate of population growth have raised an unprecedented challenge to look for an ever-lasting alternative source of energy for fossil fuels. The eternal quest for sustainable energy production strategies has culminated in the electrocatalytic water splitting process integrated with renewable energy resources. The successful accomplishment of this process is thoroughly subject to fabrication of highly efficient, earth-abundant, and cost-effective electrocatalysts to drive the oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER), preferably, in the same electrolyte. The present contribution has been dedicated to studying the synthesis, characterization, and electrochemical properties of two well-known newfangled transition metal diborides (TMDbs) with the formal compositions of $Mg_{1-x}Tm_xB_2$ (x = 0, 0.025, 0.05, and 0.1; *Tm* (transition metal) = Fe and Co) and $V_{1-x}Co_xB_2$ (x = 0, 0.05, 0.1, and 0.2) for electrochemical water splitting under 1 M KOH medium.

METHODS

To prepare the materials two different solid-state approaches were applied. For the metal-doped MgB_2 samples, a specified amount of magnesium powder (Mg, 99.8%; Alfa Aesar), cobalt powder (Co, 99.8%; Alfa Aesar), reduced fine powder of iron (Fe, ≥99%, Sigma-Aldrich), and amorphous nano boron (B, 98.5%; Pavezyum) were mixed in stoichiometric amounts in a glove box under Ar atmosphere and transferred into a steel tube. Afterward, the steel tube was sealed by arc melting under Ar. Then, the annealing process was applied at 850 °C for 6 h.
For the Co-substituted VB_2 materials, two stoichiometric reactions were employed:

$$V_2O_{5(s)} + 2B_2O_{3(s)} + 11C_{(s)} \rightarrow 2VB_{2(s)} + 11CO_{(g)} \quad (1)$$

$$1/2(1-x)\ V_2O_{5(s)} + xCo_{(s)} + B_2O_{3(s)} + 1/2(11-5x)C_{(s)} \rightarrow V_{(1-x)}Co_xB_{2(s)} + 1/2\ (11-5x)CO_{(g)} \quad (2)$$

Eq (1) and Eq (2) describe the precursors and products to obtain parent VB_2 and Co-substituted VB_2. For both reactions, the starting materials were transferred into a hardened stainless-steel vial under a protected atmosphere (Ar) in a glovebox. The solid mixture of powders was mechanically activated by using high-energy ball milling for 180 min with 1400 rpm. The resulting powder was heated from room temperature to 1723 K with a heating rate of 10 K/min and kept at that temperature for 360 min under constant Ar flow to restrain oxidation.

RESULTS and DISSCUSION

Figure 1 represents a schematic image of morphological studies, three-electrode cell configuration and HER polarization curves for metal-doped MgB_2. The electrochemical tests revealed that among all the metal-doped MgB_2 catalysts, $Mg_{0.95}Co_{0.05}B_2$ has the best HER

performance showing an overpotential of 470 mV at -10 mA cm^{-2} and a Tafel slope of 80 mV dec^{-1} on account of its high purity and fast electron transport [1].

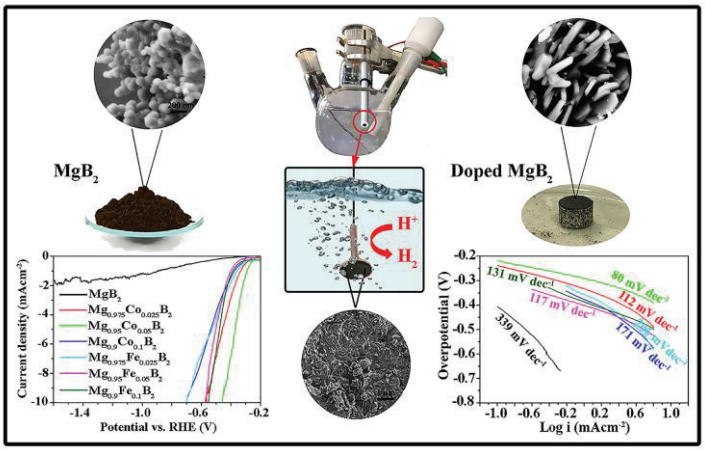


Figure 1. Schematic illustration of morphological studies, three-electrode cell configuration and HER polarization curves for metal-doped MgB_2.

For the case of VB_2, the incorporation of Co into the layered structure of VB_2 caused a dramatic transformation in the morphology (see Figure 2), resulting in a super low overpotential of 200 mV at 10 mA cm^{-2} (toward OER) for $V_{0.9}Co_{0.1}B_2$ and displaying much greater performance compared to the noble-metal catalyst RuO_2 (290 mV) [2].

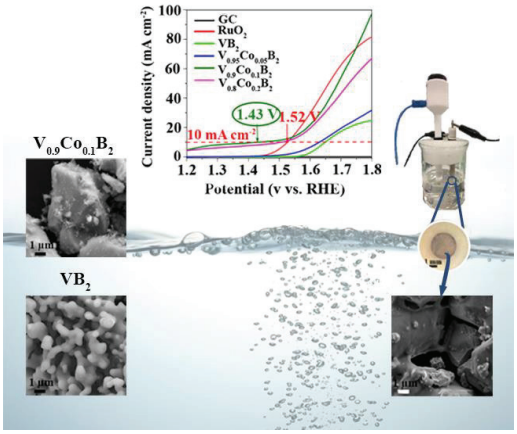


Figure 2. Schematic illustration of morphological studies, three-electrode cell configuration and OER polarization curves for Co-incorporated VB_2.

CONCLUSION

In brief, efficient charge transfer between transition metals and boron within the strructure of transition metal diboride, the optimal substitution of heteroatom into the structure, low charge transfer resistance, and abundant electrochemically active sites are the probable reasons behind the great performance of boride-based elecrocatalysts.

REFERENCES

[1] E. Sadeghi, N.S. Peighambardoust, M. Khatamian, U. Unal, U.J.S.R. Aydemir, Metal doped layered MgB 2 nanoparticles as novel electrocatalysts for water splitting, Scientific Reports, 11 1-13, 2021.

[2] E. Sadeghi, N.S. Peighambardoust, U.J.I.C. Aydemir, Tailoring the Morphology of Cost-Effective Vanadium Diboride Through Cobalt Substitution for Highly Efficient Alkaline Water Oxidation, Inorganic Chemistry, 60 19457-19466, 2021.

Sodyum Borhidrür Hidroliznde Ni-Cr-B Katalizörün Kullanılması

Selman Ağrak[1], Halil Demir[1], Ömer Şahin[2], Orhan Baytar[1*]

[1]Siirt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt

(namles-@hotmail.com; halildemir@siirt.edu.tr; orhanbaytar@siirt.edu.tr)

[2] İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendsiliği Bölümü

(omersahin@itu.edu.tr)

GİRİŞ

Bir ülkenin ekonomik ve sosyal gelişimi için en önemli faktörlerden bir tanesi enerjidir. Bir toplumun varlığının sürdürülmesi için mutlaka enerji kullanılmalıdır. Günümüzde kişi başı tüketilen enerji miktarı bir ulusun göstergesidir. Ekonomik gelişmeler ve bir toplumun refah düzeyinin artması için daha fazla enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Mevcut enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtlar bu enerji ihtiyacını karşılamamakta ve aynı zaman da çevreyi kirlettiğinden dolayı araştırmacıları yeni enerji kaynakların araştırılmasına yönlendirilmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları; rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, hidroelektrik, jeotermal enerji ve hidrojen enerjisi gibi kaynaklardan oluşmaktadır. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarından kolay uygulanabilirliği ve temin edilmesinden dolayı hidrojen enerjisi diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından daha avantajlıdır. Hidrojen; basınçlı tüpler, metal hidritler ve metal bor hidrürler şeklinde taşınmaktadır. Metal hidritlerden termal ayrışma ile hidrojen eldesi tersinir olduğundan dolayı avantajlı değildir. Hidrojen basınçlı tüplerde taşınması ve kullanılması yüksek maliyetinden dolayı avantajlı değildir. Metal borhidrürler çevreye zarar vermemesi ve çözeltilerinin yanmaması gibi birçok avantajı vardır. Sodyum metal borhidrürlerin sadece bir tanesidir. Sodyum borhidrür hidrolizinde elde edilen hidrojenin yarısı sudan gelmektedir. Sodyum borhidrür çözeltisi bazik ortamda kararlı olup hidrolizi sadece belli geçiş metal katalizörleri varlığında gerçekleşmektedir. Sodyum borhidrür hidrolizinde Ru, Pt, Co, Ni, NiB, CoB, CoCuB vb. gibi birçok katalizör kullanılmaktadır. Bu çalışmada sodyum borhidrür hidrolizinde Ni-Cr-B katalizörü kullanılmıştır. Sodyum borhidrürün hidroliz deneylerinde NaOH konsantrasyonu, NaBH4 konsantrasyonu, katalizör miktarı ve ortam sıcaklığı parametrelerin etkisi incelenmiştir.

METOT

Ni-Cr-B katalizörü NiCI2.6H2O, Cr(NO3)3.6H2O ve NaBH4 kimyasallarından kimyasal birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir.

NaBH4 hidrolizinde NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı, NaBH4 konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerin etkisi incelenmiştir. NaBH4 hidroliz kinetiği tespit edilmiştir.

SONUÇLAR

Ni-Cr-B katalizörünün mol franksiyonu Ni mol franksiyonuna göre 0,95 olduğu tespit edilmiştir. NaBH4 hidrolizinde Ni-Cr-B katalizörünü kullanıp NaBH4 etkisi incelendiğinde en iyi NaOH konsanrasyonu %1 olduğu belirlenmiştir. NaBH4 hidrolizinde Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığında katalizör miktarının artmasıyla H2 başlangıç üretim hızının arttığı belirlenmiştir. NaBH4 hidrolizinde Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığın da NaBH4 etkisi incelendiğinde artan NaBH4 konsantrasyonu ile birlikte H2 başlangıç üretim hızının azaldığı

tespit edilmiştir. NaBH4 hidrolizinde Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığın da NaBH4 etkisi incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte H2 başlangıç üretim hızının ciddi bir şekilde arttığı belirlenmiştir. NaBH4 hidrolizinde Ni-Cr-B katalizörü kullanıldığında NaBH4 hidrürün bozunması 0,5 derecede olduğu ve aktivasyon enerjisi 54.302 kj/mol olduğu belirlenmiş ve Ni-Cr-B karbon nanotüp oranının en iyi %2,5 olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR
Bu çalışma Siirt Üniversitesi Bilimsel Projeler Koordinatörlüğü (2017-SİÜFEB-27) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAK
Baytar, O., Izgi, M. S., Horoz, S., Sahin, O., & Nar, S. (2019). Al2O3 supported Co-Cu-B (Co-Cu-B/Al2O3) catalyst for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH4) solutions. *Dig J Nanomater Biostruct, 14*(3), 673-681.
Şahin, Ö., Baytar, O., Hansu, F., & Saka, C. (2014). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride with Ni (0) catalyst in dielectric barrier discharge method. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 36*(17), 1886-1894.

Transition Metal Boride Based Nanocatalysts for Sodiumborohydride Hydrolysis: Synthesis and Catalytic Performance Studies

Aybike Paksoy[1], Özge Balcı-Çağıran[1,2]

[1]Koç University Boron and Advanced Materials Application and Research Center, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer 34450, İstanbul, Turkey (apaksoy19@ku.edu.tr)
[2]Department of Chemistry, Koç University, Sarıyer 34450, İstanbul, Turkey (obalci@ku.edu.tr)

INTRODUCTION

High efficiency hydrogen release and storage methods are gaining worldwide attention. In the past few years, complex hydrides have been shown to be promising hydrogen sources for portable application. Among the hydrides, sodium borohydride ($NaBH_4$) is notable for its high theoretical hydrogen content and the excellent stability of its solution under high pH (ZHAO, 2007). The catalyst is the key factor affecting the hydrogen production performance from the hydrolysis of $NaBH_4$. Conventional catalysts developed for hydrogen production from $NaBH_4$ solution contain some precious metals; however, the high cost of valuable catalysts limits their wide or industrial application (FERNANDES, 2009).

There are studies in the literature on the use of Fe and Ni based binary and ternary metal boride compounds as catalysts in hydrogen storage and fuel cell technology. The catalytic effect of Fe-B, Ni-B, Fe-Ni-B compounds was revealed by the investigation of effective catalysts for the hydrolysis reaction of $NaBH_4$ solutions (SUN, 2018).

METHODS

Catalyst powders in this study are synthesized through a wet milling assisted mechanochemical synthesis method. In this technique, anhydrous metal chloride and sodium borohydride mixtures were used as precursor to perform the reactions at room or low temperatures. After mechanochemical synthesis and leaching, the purified powders were wet ball milled in ethanol. Wet ball milling enabled to distribute the agglomeration of the powders and obtain well-dispersed nanoparticles in the hydrolysis solution.

Phase analysis was conducted using a Rigaku™ Miniflex600 Series X-ray diffractometer (XRD) with CuK_α radiation. The powders were characterized microstructurally and morphologically using a Zeiss™ Ultra Plus field emission scanning electron microscope (FE-SEM) with a Bruker Xflash 5010 energy dispersive X-Ray spectrometer (EDS). Hydrodynamic sizes of particles were measured in ethanol by using a Malvern™ Nano-ZS dynamic light scattering (DLS) instrument. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis technique, using a Micrometrics Gemini VII BET device, was used to determine specific surface area of the powders. For surface analysis, X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed on a Thermo Scientific K-Alpha X-Ray photoelectron spectrometer with an Al K_α monochromator source.

The hydrogen production rates of the synthesized catalysts were compared, and the structural factors affecting their catalytic performances were investigated. The hydrolysis reaction was carried out at 25 °C for all catalyst particles. The linear part of the volume of produced H_2 versus reaction time graphs were used to calculate the specific hydrogen production rate (ml H_2 min^{-1} g_{cat}^{-1}). Furthermore, the selected samples were examined to evaluate the durability of the catalysts.

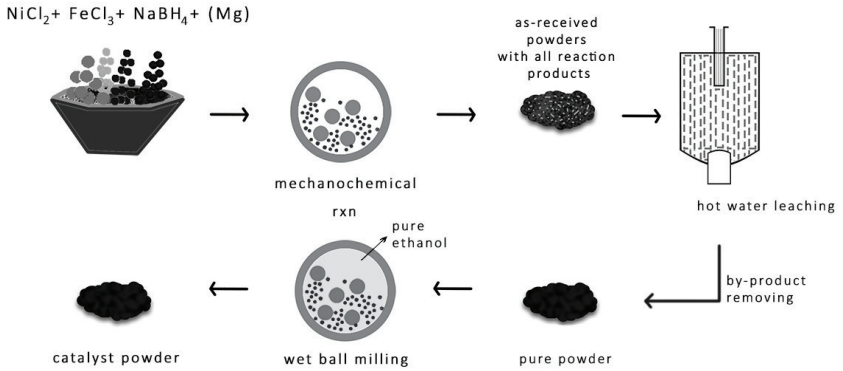


Fig. 1: Flowchart of the Fe-Ni-B based nanocatalysts synthesis method.

RESULTS AND DISCUSSION

Catalyst powders with varied mole ratios were synthesized using a mechanochemical method (followed by a wet milling step) in the Fe–Ni–B system. Utilized methods enabled to prepare the powders with nanoscale size and a uniform particle distribution, and pure composition. In the Fe–Ni–B system, the powder having Ni_3B and FeB semi-crystalline phases, homogenous shape, and 70 nm particle size displayed a remarkable catalytic performance in this direction. The availability of active iron, nickel and boron species on the surface was contributed to the enhancement of catalytic activity. It was able to produce 758 ml H_2 min^{-1} $gcat^{-1}$ of hydrogen at room temperature and reduce the activation energy of the reaction to 40.8 kJ/mol.

CONCLUSIONS

Fe–Ni–B containing metal boride nanocatalysts having different compositions (including the semi-crystalline FeB, Fe_3B, Fe_2B, Ni_2B, Ni_3B, Ni_4B_3 phases) were synthesized via a one-step direct reaction of $FeCl_3$–$NiCl_2$–$NaBH_4$ by mechanochemical synthesis followed by a wet milling step. This ternary system resulted in mixed compositions containing different binary compounds. It has been determined that the obtained phases become pure with the increase of the mole ratio of boron in the composition. It has been determined that the catalyst with pure FeB-Ni_3B phases exhibits the best performance and the reason for this is the consistency of the metal boride phases in its content.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by "The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK)" with the project number of 117F178.

REFERENCES

Fernandes R., Patel N., Miotello A., Filippi M., Studies on catalytic behavior of Co-Ni-B in hydrogen production by hydrolysis of $NaBH_4$, J. Mol. Catal. A Chem 298 1–6, 2009.

Sun H., Meng J., Jiao L., Cheng F., Chen J., A review of transition-metal boride/phosphide-based materials for catalytic hydrogen generation from hydrolysis of boron-hydrides, Inorg. Chem. Front. 5 760–772, 2018.

Zhao J., Ma H., Chen J., Improved hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution using carbon-supported Co-B as catalysts, Int. J. Hydrogen Energy 32 4711–4716, 2007.

Synthesis of Core-Shell Magnetite - Carbon Nanosphere Supported Cobalt Catalysts for Hydrolysis of Sodium Borohydride

Duygu Demirel[1], Eda Doğu[1], Ceyhun Yıldırım[2], Ercan Özdemir[3]

[1]Gebze Technical University, Chemical Engineering Department, Kocaeli, Türkiye (d.demirel2018@gtu.edu.tr; e.doğu2018@gtu.edu.tr)
[2]Gebze Technical University, Department of Physics, Kocaeli, Türkiye (cyildirim@gtu.edu.tr)
[3]Gebze Technical University, Chemical Engineering Department, Kocaeli, Türkiye (e.ozdemir@gtu.edu.tr)

INTRODUCTION

Nowadays, it is necessary to shift from fossil fuels to sustainable and clean energy sources that do not pollute the environment. Hydrogen has great potential to be used as an energy source in the future. The development of an industrially viable hydrogen production process is essential for eliminating transportation and storage problems and enabling the excessive use of hydrogen as an energy source. Regarding these problems, hydrogen storage in chemical compounds has been considered an alternative to storage in gas pressure vessels. Among these compounds, sodium borohydride, which has a hydrogen content of 10.8% by weight, is an ideal fuel, especially for portable applications [1]. This study aims to improve the catalytic activity of the hydrolysis reaction of sodium borohydride to meet the hydrogen fuel needs of PEM fuel cells for portable applications. In addition, the catalysts developed are expected to be used in multiple cycles without loss of material for being stable and can be easily separated from the reactor post-use due to their magnetic properties.

METHODS

A solution of iron chloride ($FeCl_3$) was prepared in a beaker. Triethylamine was added to this solution dropwise. The content was poured into a hydrothermal reactor and kept for 8 days at 110 ºC in an oven for the synthesis of hematite. After the separating of hematite nanoparticles, urea and formaldehyde was added and stirred for 2 hours. Afterward, formic acid was added dropwise. Urea-formaldehyde-covered hematite nanoparticles were separated by centrifuge and dried in a vacuum furnace. The carbonization process was carried out in a nitrogen atmosphere in the tube furnace, a magnetic carbon-magnetite nanocomposite was obtained and used as a catalyst support material. The support material was added to the cobalt nitrate aqueous solution corresponding to the convenient amount of metal loading. Once the hydrogen release from the solution ceased, the soluble impurities were removed by washing and the catalyst was separated. Catalysts were synthesized on the prepared carbon coated magnetite with the Co loading of 12 wt.%. The synthesized catalysts were tested to determine catalytic activity in the hydrolysis reaction of sodium borohydride.

RESULTS AND DISCUSSION

Firstly, different carbon coatings were applied on magnetite and tested. Support materials with low coating amounts adhered to the magnetic stirring bar due to their high magnetization and therefore showed low activity. When the loading amount was increased, the support materials lost their magnetic properties, although the catalytic activity increased. The support material with a coating ratio of 1-10 was chosen as optimum because its magnetization and

showed high catalytic activity. Fig. 1 shows the hydrogen generation rate over the Co-B/C@Fe_3O_4 catalyst with various C to Fe_3O_4 ratios.

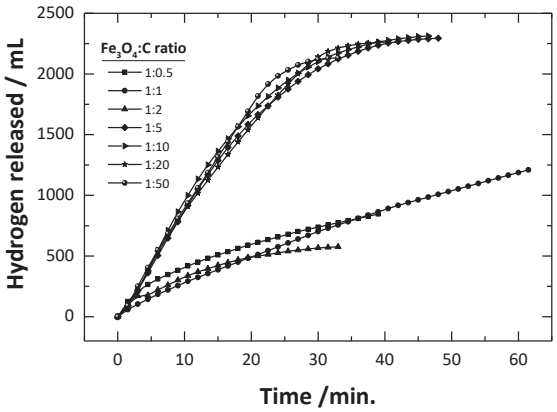


Fig. 1: The effect of core-shell (magnetite-carbon) ratio on the catalytic activity of the catalyst for $NaBH_4$ hydrolysis

After choosing the coating ratio, the catalysts were prepared by various cobalt loadings on the support materials and tested in the hydrolysis of sodium borohydride. Fig. 2 shows the effect of cobalt loadings of catalyst on hydrogen generation rate.

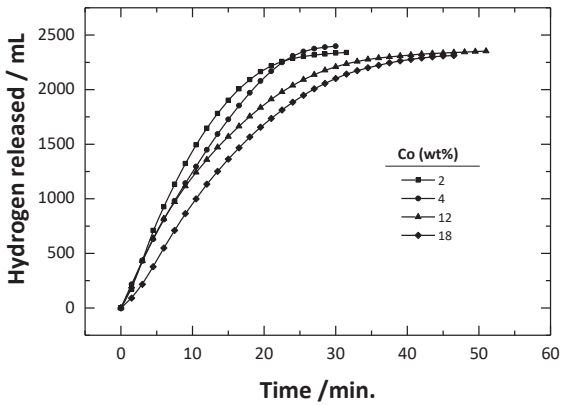


Fig. 2: The effect of Co loading (2 – 18 wt%) of the catalyst (Co-B/C@Fe_3O_4) for $NaBH_4$ hydrolysis.

CONCLUSIONS

Magnetically recyclable Co/C@Fe_3O_4 catalyst with core-shell structure was successfully synthesized. The carbon to Fe_3O_4 ratio of the support material and Co loading of the catalyst were optimized for a higher hydrogen generation rate in the $NaBH_4$ hydrolysis reaction.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the research fellowship support of the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) for undergraduate students.

REFERENCES

Kim, J. H., Lee, H., Han, S. C., Kim, H. S., Sang, M. S., and Lee, J. Y. (2004). Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance. Int. J. Hydrogen Energy, 29, 263-267.

Yüksek Basınçlı Döküm Yönteminde Kullanılan Potaların İç Yüzeylerinin Bor Katkılı Selüloz ile Kaplanarak Yeşil Dönüşüm İçin Enerji Maliyetinin Düşürülmesi

Ümmet Ayyıldız[1], Songül Kılınç[2]

[1]Prometal Ar-Ge Merkezi, Prometal Hafif Metaller Döküm San. ve Tic. Ltd. Şti., Bursa, Türkiye (ummetayyildiz@prometaltr.com)
[2]Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora, Bursa, Türkiye (songulklnc1@gmail.com)

GİRİŞ

Alüminyum alaşımları ağırlık/mukavemet özelliklerinden dolayı özellikle ağırlık azaltmanın oldukça önemli olduğu otomotiv, havacılık, beyaz eşya, hırdavat vb. sektöründe yaygın kullanım alanına sahiptir. Alüminyum alaşımlarının çeşitli üretim yöntemleriyle üretilmesinin yanı sıra yaygın olarak seri üretime uygunluğu açısından yüksek basınçlı döküm yöntemi (HPDC) tercih edilmektedir. Ergitme potası içerisinde ergitilen sıvı metal bekletme potasına alınarak sabit sıcaklık değerinde bekletilmesi sağlanmaktadır. İyi bilinen bir şey vardır ki aşınma, hafif metal eritme potasında kullanılan refrakter için en yaygın başarısızlıklardan biridir ve bu aşınan ve potadan kopan katı parçacıklar hızla hareket eden erimiş alüminyuma eklenir [1]. Pota içerisinde sıvı metalin bekletilmesi sırasında, pota yüzeylerindeki malzemelerin belli sıklıkla aşınmasıdır. En önemlisi potaların içindeki yüksek ısı transferidir. Bu fiziksel süreç, termodinamiğin ikinci yasası olarak tanımlanabilir. 1850 yılında Clausius bu kanunu, bir çevrim içinde çalışan ve soğuk bir cisimden yüksek bir cisme ısı transferinden başka bir etki yaratmayan bir cihaz yapmanın imkansız olduğunu ifade ederek tanımlamıştır [2]. Bu nedenle potadaki yüksek ısı transferinden dolayı ürün kalitesini etkileyecek problemlerin önüne geçebilmek için potanın sabit bir sıcaklıkta tutulması gerekmektedir. Otomotiv üretimi, hammaddenin kalitesini belirlemek için önemli miktarda enerji tüketen bir süreçtir. Rekabetçiliği sürdürmek için, otomotiv orijinal ekipman üreticilerinin (OEM'ler), üretim süreçlerini sürekli olarak iyileştirerek ve düşük karbon emisyonlarına ve gelişmiş sürdürülebilirliğe doğru ilerleyerek ürün kalitesinden daha iyi performans göstermeleri gerekir [3]. Bunun için fazla enerji harcanmaktadır. Harcanan bu fazla enerji ve buna bağlı maliyeti düşürülmesi istenmektedir. 2030 yılı hedefleri arasında yeralan sıfır karbon emisyonunun, başta Birleşmiş Milletler olmak üzere tüm ülkelerin gündemindedir [4,5]. Tüm dünya düzeninde var olabilmek ve ürünlerimizi tedariklerimizin belirlediği standartlarda oluşturabilmek için karbon emisyonlarımızı azaltmamız gerekmektedir. Gelecek nesiller için üzerimize düşen görevi yapmalıyız.

Bu çalışmada, sürdürebilirlik kapsamında karbon ayak izini düşürebilmek ve enerji giderlerini azaltabilmek amacıyla selüloz katkılı bor malzemesi ile pota içerisinde ara katman olarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Denemelerin yapılabilmesi için uygulamaların yapılabileceği boyutta pota yaptırılmıştır. Potanın iç yüzeyi kaplama malzemesi ile doldurulmuştur. Kaplama malzemesi, artık gazete kağıtlarının geri dönüşümünden elde edilen selüloz yünü ve tamamen yerli imkanlarla üretilen borun katkılarından oluşmaktadır. Kaplama malzemesi doğal, organik aynı zamanda ısı ve ses yalıtımı özelliğine sahiptir. Sıvı metal ile birebir temas etmediği sürece ısı yalıtımı ve yanıcılığı oldukça düşüktür. Aynı zamanda ses yalıtımı da sağlamaktadır. Düşük ısı iletim katsayısına sahip olmasının yanında yüksek ısı depolama kapasitesi ile iklimlendirilen

ortamların ısısını bünyesinde daha uzun süre tutarak yüksek verimli ısı yalıtımı gerçekleştirmektedir. Çalışma devam ederken özellikle sektörel tercih yönüyle değerlendirildiğinde özellikle sürdürebilirlik ve enerji maliyetleri yönünden önemli bir kazanç sağlayacağı düşünülmektedir.

METOTLAR

YALIBOR firmasından temin edilen selüloz katkılı bor malzemesinin ısı, ses, yangın ve döküm izolasyonunu aynı anda sağlayabilen döküm sektöründe ve endüstriyel olarak kullanımına yönelik çalışmalar yapılacaktır. Atık gazete kağıdının geri dönüşümünden elde edilen selüloz yünü ve tamamen yerli imkanlarla üretilen Bor katkı maddelerinden oluşmaktadır.

Deneyler yapmak ve ısı transferinin zamana bağlı değişimini gözlemlemek için bir pota tasarlanarak konstrüksiyon yapılmıştır (Şekil 1) Selüloz katkılı bor malzeme potanın dış ve iç kısımları arasına sıkıştırılmıştır. Isı transferi testi bu potada yapılacaktır.

Ses yalıtım testleri için bir sistem kurulmuş ve farklı kalınlıklarda yalıtım malzemeleri kullanılarak aynı koşullarda testler gerçekleştirilmiştir. Ses deneyi kapalı deney kutusunda 2.5cm, 5cm, 7cm ve 10cm kalınlığında ara blok oluşturularak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2).

VARILAN SONUÇLAR

Preslenmiş selüloz katkılı bor ile bariyer oluşturularak yapılan ses yutma ölçümlerinin, bariyersiz yapılan ölçümlere göre çok daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Selüloz katkılı bor tabakası ile ortam ses değeri %30 emilim sağlamıştır (Tbalo 1, Şekil 3)

Bu çalışmalar, 2030 yılı hedefleri arasında yer alan sıfır karbon hedefine ulaşmak, dünyadaki iklim krizini durdurmak ve karbon ayak izimizi en aza indirmek için gerçekleştirilmiştir.

Potalardaki bu sistem değişikliği ile 2022 yılı sonu için karbon ayak izi hedefimizi %25 azaltmayı planlıyoruz.

REFERANSLAR

[1] Ntakaburimvo, N., & Allaire, C. (2004). Abrasion wear of aluminosilicate refractories. *CIREP-CRNF, Ecole Polytechniqe, Montreal*.

[2] Zhao, K. H., & Luo, W. Y. (2002). Thermotics. Beijing: Higher Education Press, 1–222

[3] Vaz, C. R., Rauen, T. R. S., & Lezana, Á. G. R. (2017). Sustainability and innovation in the automotive sector: A structured content analysis. *Sustainability*, *9*(6), 880.

[4] Anderson, K., Broderick, J. F., & Stoddard, I. (2020). A factor of two: how the mitigation plans of 'climate progressive'nations fall far short of Paris-compliant pathways. *Climate Policy*, *20*(10), 1290-1304.

[5] Jackson, T. (2019). Zero Carbon Sooner—the case for an early zero carbon target for the UK. *CUSP Working Paper No. 18*.

Ani Gama Nötron Aktivasyon Analizi Yöntemi ile Eti Maden Kırka Bor İşletmesinde, Tinkal Cevheri ve Rafine Ürünlerindeki Bor ve Diğer Elementlerin Konsantrasyonun Ölçülmesi

Alborz Ebrahimi[1], Handan Yılmaz*[1,2], Ozan Deniz Gökduman[1], Bahadır Yücel[1], İskender Atilla Reyhancan[3]

[1]UniqueTech Mühendislik, Teknopark,Pendik,İstanbul,Türkiye
[2]İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen ve Edebiyat Fakültesi,Maslak, İstanbul,Türkiye
(*yilmazh20@itu.edu.tr)
[3]İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Maslak, İstanbul,Türkiye

GİRİŞ

PGNAA (Prompt Gama Neutron Activation Analisys) - Ani Gama Nötron Aktivasyon Analizi, element yapısını belirlemek için belirli bir malzeme örneğini nötron ışını ile ışınlayan temassız ve tahribatsız bir analiz tekniğidir. Kömür, çimento veya diğer endüstriyel ürünlerde, numune malzemesi konveyör bant boyunca hareket ederken, malzemenin bileşimi hakkında gerçek zamanlı bilgi elde etmek için kullanılır. PGNAA, numune malzemesini bombardıman etmek için nötron akışı oluşturmak adına güçlü bir nötron kaynağı (Cf-252 gibi) kullanır. Nötronlar ve numune arasındaki bu etkileşim, daha sonra yüksek çözünürlüklü bir gama ışını spektrometresi kullanılarak saptanan ve ölçülen ani gama ışınları üretir. Dedektör, stabilize olurken numunenin yaydığı enerji değerlerini ve yoğunluklarını alır. Numunedeki elementleri ve konsantrasyonları tanımlamasına izin verir. Her element nötron ışınlamasına farklı tepki vermektedir. PGNAA nötron bombardımanı sırasında malzemenin bir anlık görüntüsü olduğundan, materyalin algılanması sırasında gama ışınları üretmesi gerekir. PGNAA sisteminin ETİ Maden sahasında kullanılmasında; doğrudan ekstraksiyon sahasından alınan numunelerin temel bir analizini sağlayarak operatörlerin arzu edilen malzemelerin tortularını bulmasına olanak tanır. Numunenin alınmasından sonuçların alınmasına kadar 24 saate kadar sürebilen diğer malzeme analiz teknikleri ile karşılaştırıldığında PGNAA, sonuçları dakikalar içerisinde verir.

METOTLAR

PGNAA cihazı tasarımı maden sahasında analiz yapılacak element konsantrasyonu için önemlidir. Eti Maden sahasında element analiz noktası olarak Monte Carlo tabanlı GEANT4 kodu ile element konsantrasyonu verimliliği araştırılmıştır. Analiz yapılacak nokta PENTA-4 fabrikasında cevher yıkanma bölümüne gitmeden önce analiz yapılması yönünde olmuştur. Maden sahasında belirlenen bölgede alınan ölçüler ile çalışma ve cihaz sahası ölçüsü belirlenmiş olur, SolidWorks ile madene özel bir cihaz tasarımı yapıldı.

Sistem, bir taşıyıcı, bir nötron kaynağı, kaynak için bir kap ve kontrol panelinden oluşur. Numune materyali, nötron kaynağının numuneyi nötronlarla bombardıman ettiği analizöre iletilir. Numunedeki elementler nötronları emer ve stabilize olurken ikincil, hızlı gama ışınları yayar. Bu enerji, sodyum iyotlu bir kristal tarafından yakalanır ve bir spektrometre kullanılarak analiz edilir. Her element benzersiz bir enerji imzası ürettiğinden, numunede hangi elementlerin bulunduğunu belirlemek için emisyonlar analiz edilebilir. Her elementin konsantrasyonu, emisyonları sırasında gama ışınlarının yoğunluğunu analiz ederek tanımlanır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

GEANT4 programında dedektörlerin verimi ve kullanılan gölgeleme zırhı üzerine çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda gölge zırhın kaynağa zırh kutusuna ve detektörlere olan mesafeleri ölçümlendirilmiştir. Kullanılacak malzeme belirtilmiştir. Konveyör band üzerinde 2 adet konveyör bandı doğrudan gören 25^0 açı ile yerleştirilmiş. Aynı zamanda aynı düzlemde 335^0 değerlerle konumlandırılmıştır. Bu iki farklı konumlanma durumuna karşın; Gama Dedeksiyon Verimi ve Numune Üzerine Düşen Termal Nötron Akısı verileri sunulmaktadır.
Bu verilerimiz için tek tek her veri üzerinden değil toplam üzerinden hesaplama ile mutlak sayma verimi için %15.7075542 hesaplanmıştır. Element konsantrasyon ölçümü için 12 adet elementin analizi 52 adet tinkal cevher analiz verisine ile yapılmıştır. Laboratuvardan alınan element analizi verileri ile gama dedektörlerinden alınan veriler LS (Least Square) yöntemi ile analiz edilerek element yüzdeleri element kütüphanesi oluşturmuştur. LS element içeriğini bilmediğimiz bir tinkal cevher numunesini nötron aktivasyon temelli olarak anlık element içeriğini analiz etmiştir.

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışmada konveyör altına yerleştirilen nötron sayacı ile gönderilen nötron-konveyor altında sayılan nötron ilişkisi kurularak yakalanan termal nötronların tespiti yapılıp analiz verimliliği %25 artırılmıştır. Bu ürün yenilikçi yönle çalışan ilk cihaz olma özelliği taşımaktadır. Normalde PGNAA cihazları yapılırken nötron sayma işlemi yapılmamaktadır. Bor elementinin termal nötronları yakalama tesir kesitinin yüksek olmasından dolayı nötron sayma işlemi olmadan ölçüm almak çok doğru sonuç vermemektedir. Cihaz bor madenleri dışındaki tesislerde kullanılmaktadır. Bu çalışma ile nötron sayabildiğimiz için kendi geliştirdiğimiz algoritma yardımıyla bor madenlerinde kullanılması sağlandı.

TEŞEKKÜR

Yazarlar maddi destekleri için TENMAK BOREN Bor Araştırma Enstitüsü'ne teşekkür eder. (Proje numarası:2020-30-07-40-001)

REFERANSLAR

Radia, I. A. E. A., & Rep, Y. (2012). Neutron Generators for Analytical Purposes. *IAEA radiation technology reports series, ISSN*, 2225-8833.

Lam, Y., Wong, C. S., & Ratnavelu, K. (2010). Prompt gamma neutron activation analysis (PGNAA) of hydrocarbons: A monte carlo study with GEANT4. *Journal of Science and Technology in the Tropics*, *6*(1), 59-65.

Antcheva, I., Ballintijn, M., Bellenot, B., Biskup, M., Brun, R., Buncic, N., ... & Moneta, L. (2011). ROOT—A C++ framework for petabyte data storage, statistical analysis and visualization. *Computer Physics Communications*, *182*(6), 1384-1385.

Gardner, R. P., Sood, A., Wang, Y. Y., Liu, L., Guo, P., & Gehrke, R. J. (1997). Single peak versus library least-squares analysis methods for the PGNAA analysis of vitrified waste. *Applied radiation and isotopes*, *48*(10-12), 1331-1335.

Bor Katkılı Grafen Malzemesinin Li-iyon Pillerde Kullanımı

Sebile Gökçen Saraç[1], Ragıp Kızıltaş[1], Muhammet Nasuh Arık[2], Gökhan Özgenç[2], Emrah Demir[3]

[1]TENMAK Temiz Enerji Araştırma Enstitüsü, Ankara, Türkiye (ragip.kiziltas@tenmak.gov.tr)
[2]TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü, Ankara, Türkiye
[3]Gazi Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle beraber büyüyen enerji depolama ihtiyacı; yeni nesil enerji depolama teknolojilerine olan ilgiyi artırmıştır. Enerji depolama sistemleri içerisinde, piller, süper kapasitörler ve yakıt hücreleri önemli rol oynamaktadır (Capsoni ve ark., 2012). Yüksek miktarda enerji depolayabilmesi, kullanım açısından güvenli oluşu, uzun ömürlü olması, hızlı ve tekrar tekrar sorunsuz şarj edilebilmesi ve çevreye zarar vermemesi gibi üstün özellikleri nedeniyle lityum-iyon (Li-iyon) pillerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde ticari Li-iyon pillerin çoğunda negatif elektrot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Grafit şarj ve deşarj esnasında lityum ile interkalasyona izin veren bir malzemedir. Elektrotta şarj/deşarj boyunca yapısal bir değişiklik olmadığından grafit, uzun çevrim ömrü yaratır ve bu yüzden tercih edilmektedir (Huggins, 2014). Ancak düşük lityum iyon depolama kapasitesi (LiC_6, 372 $mAhg^{-1}$) ve sınırlı hız performansından dolayı grafit, günümüz uygulamaları için gerekli enerji ve güç yoğunluğunu karşılayamamaktadır. Bu sorunu aşmak için grafite alternatif olarak düşünülen grafen, şarj/deşarj esnasındaki hacimsel değişimler sırasındaki basınç etkilerini karşılayabilecek üstün mekanik özellikleri, kısa difüzyon mesafesi sağlayabilecek çok geniş yüzey alanına sahiptir. Grafen malzemesinin piller sağladığı kapasite artışlarına rağmen, yapılan çalışmalarda grafenin kattığı bu özelliklerin kalıcı olmadığı, daha uzun şarj-deşarj çevrimlerine sahip olabilmesi için yapısının değiştirilmesi gerektiği düşünülmektedir. Bu amaçla kullanılan elementlerden olan borun (B), Li atomlarının anot yüzeyine zayıf tutunması, anot üzerinde topaklanması gibi sorunları bertaraf edebilme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmanın amacı; yüksek elektrik iletkenliği, akım taşıma kapasitesi ve yüzey alanı özelliklerine sahip grafen malzemesiyle ülkemizin en önemli zenginliklerinden olan bor madeninin bir araya getirilerek, yüksek kapasiteli pil prototipleri geliştirmek ve bu sayede elde edilecek bilgi ve teknolojinin ülkemizin enerji sektörüne kazandırılmasıdır.

METOTLAR

Bu çalışma kapsamında, elementel bor, borik asit, hegzagonal bor nitrür, turbostatik bor nitrür ve sodyum borhidrür katkılanmış grafen anot malzemelerinin pil performansları elektrokimyasal testler yapılarak incelenmiş ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır. İlk olarak, ağırlıkça %78 aktif malzeme (bor katkılı grafen), %12 poliviniliden florür (PVDF) (bağlayıcı) ve %10 iletkenlik ajanı (karbon siyahı), N-metil pirolidon (NMP) içerisinde karıştırılarak çamur haline getirilmiştir. Bir sonraki aşamada, 18 mm çapında bakır folyo akım toplayıcı üzerine şerit döküm yöntemi ile kaplanarak vakumlu etüvde 60 °C'de sabit tartıma ulaşılıncaya kadar kurutulmuştur. Sonrasında pillerde kullanmak üzere 1 cm^2 daire olacak şekilde kesilmiştir. Çalışma elektrotundaki toplam aktif madde miktarı 2-8 mg/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Karşıt elektrot olarak ise lityum metal folyo kullanılmıştır. Polipropilen cam elyaf ise seperatör olarak kullanılmıştır. 1 M elektrolit, lityum hekzaflorofosfat ($LiPF_6$) $LiPF_6$'nın etilen karbonat (EC)/dietilen karbonat (DEC) (hacimce

eşit) içerisinde çözünmesiyle elde edilmiştir. Düğme tipi piller, argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kabin (glove box) içerisinde oluşturulmuştur. Galvanostatik şarj/deşarj ve kapasite ölçümleri (Biologic Battery Tester cihazında) 100, 200, 500 mA akım yoğunluklarında 0,01–3 V voltaj aralığında gerçekleştirilirken, döngüsel voltametre (CV) ölçümü (Biologic Battery Tester) 1 mVs^{-1} tarama hızında, 0,01– 3 V voltaj aralığında (Li/Li^{+}'a karşı) gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, çeşitli bor kaynakları katkılanmış grafenin, lityum iyon bataryaların anot tarafında kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Kullanılan anot malzemelerinin yarım hücre performans testleri, CV, çevrim performansı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bor katkılı grafen malzemelerinin, katkısız grafene kıyasla gerçekleştirilen düğme tipi pil sonuçlarına göre grafen-elementel bor ve grafen-hegzagonal bor nitrür numunelerinin şarj/deşarj kapasite değerleri beklenildiği gibi artış gösterememiştir. Bunun yanında, grafen-turbostatik bor nitrür numunesinin ilk çevrimdeki deşarj kapasitesi ise katkısız grafene göre yaklaşık %1 oranında bir artış göstermiştir. Ayrıca grafen-turbostatik bor nitrür numunesinin katkısız grafene göre yüksek akım yoğunluklarında daha yavaş (daha kararlı) kapasite düşüşü gösterdiği de belirlenmiştir. Bor katkılama işlemleri esnasında, grafen katmanlarının istiflenmeye (topaklanmaya) olan eğiliminin arttığı ve bu durumun kapasite değerlerindeki istenen artışın elde edilememesine neden olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple bu çalışma kapsamında, topaklanma problemini gidermek ve kapasite değerlerini iyileştirmek adına sentezlenen en iyi bor katkılı grafen ile birlikte tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) malzemesi kullanılması fikri doğmuştur. Yapılan denemelerde TDKNT elektrot hazırlanırken karbon siyahı ile birlikte iletkenlik ajanı olarak kütlece %0,6 oranında eklenerek kapasiteye olan etkisi incelenmiştir. TDKNT'nin iletkenlik ajanı olarak kullanılması sonrası grafen-turbostatik bor nitrür-TDKNT numunesinin ilk çevrimdeki deşarj kapasitesi katkısız grafene göre yaklaşık %31 oranında bir artış göstermiştir. Ek olarak, sentezlenen grafen-turbostatik bor nitrür-TDKNT numunesinin katkısız grafene göre yüksek akım yoğunluklarında daha yüksek kapasitelere ulaştığı ve kapasite düşüşü değerlerinin daha kararlı olduğu görülmüştür.

VARILAN SONUÇLAR

Bu araştırmada, farklı bor kaynakları ve grafen içeren malzemeler düğme tipi lityum iyon pillerde test edilmiştir. Üretilen bazı numunelerde katkısız grafen kaynaklarına göre kapasite değerleri ve her çevrimde gerçekleşen kapasite düşüş miktarları iyileştirilmiştir. Bir sonraki aşamada düğme tipi pillerde en iyi sonuç alınan (optimize edilen) malzemelerin miktarları (ölçek büyütme) arttırılarak farklı tipte pillerde (silindir, kese tipi) uygulamaları gerçekleştirilebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu Bor Araştırma Enstitüsü (TENMAK BOREN) bünyesinde yürütülmüş olan 2020-30-07-35-001 kodlu projenin bir bölümü olup yazarlar katkılarından dolayı TENMAK BOREN'e teşekkür eder.

REFERANSLAR

Capsoni, D., Bini, M., Ferrari, S., Quartarone, E., & Mustarelli, P. (2012). Recent advances in the development of Li–air batteries. *Journal of Power Sources*, *220*, 253–263.

Huggins, R. (2014). *Energy Storage* (2010th ed.). Springer.

Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Titanyum Diborit (TiB_2)

Sait Altun[1], Mustafa Tuncer[2], Hülya Biçer[3], Hasan Göçmez[2], Emre Erdem[4], Merve Buldu-Aktürk[4], Feray Bakan Mısırlıoğlu[4]

[1]Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi (sait.altun@dpu.edu.tr)
[2]Kütaya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü(mustafa.tuncer@dpu.edu.tr; hasan.gocmez@dpu.edu.tr)
[3]Kütaya Dumlupınar Üniversitesi, Bor Tabanlı İleri Teknoloji Seramik Araştırma ve Uygulama Merkezi(hulya.bicer@dpu.edu.tr)
[4]Sabancı Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nano Mühendislik (emre.erdem@sabanciuniv.edu; mervebuldu@sabanciuniv.edu ; feraybakan@sabanciuniv.edu)

GİRİŞ

TiB_2, P6/mmm boşluk grubuna sahip AlB_2 tipi borürün altıgen kristal yapısına sahiptir. TiB_2'nin kimyasal inertliği, yüksek sertliği ve düşük yoğunluğu, onu zırh uygulamaları, aşınma parçaları ve Cu, Zn ve Al dahil olmak üzere demir dışı metal eriyiklerinin işlenmesi için pota ve elektrot malzemeleri için umut verici bir malzeme yapar [1,2].

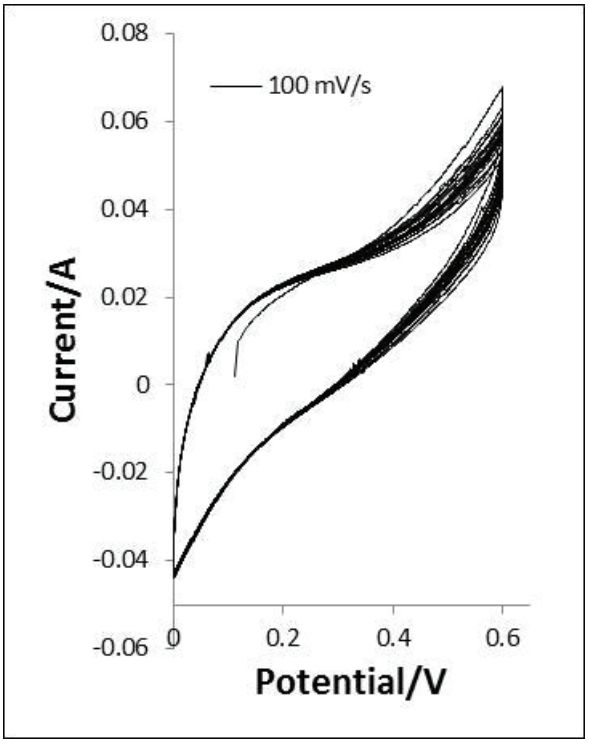
Bu çalışmada, çözelti bazlı sitrat jel tekniği ile üretilen TiB_2 tozlarının süper kapasitörler için elektrot malzemesi olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır.

METOTLAR

Üretilen TiB_2 tozlarının, yapısal hatalarını belirleyebilmek için Elektro Paramanyetik Rezonans analizi (EPR) ölçümü gerçekleştirilmiş ve bu analiz sonucunda var olan hataların karbon bazlı olup olmadığını görebilmek için Raman Analizi gerçekleştirilmiştir. Tozların elektrokimyasal analizi için ise bir potansiyostat yardımı ile Dönüşümlü Voltametri (CV), Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi(EIS), Galvanostatic Şarj/Deşarj(GCPL) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. TiB_2 tozunun simetrik olarak sisteme bağlanması ile hazırlanan cihazın sonuçları araştırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Simetrik cihazın CV sonucu ise Şekil 1 de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre TiB_2 tozunun süperkapasitör özelliği gösterdiği ve pil davranışı sergilediği görülmüştür.



Şekil 1: Simetrik Cihazın CV grafiği.

VARILAN SONUÇLAR

Elde edilen sonuçlara göre TiB_2 tozunun potansiyel olarak elektrot malzemesi olarak kullanabileceği belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Desteklerinden dolayı Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) Başkanlığına (2021 – 24 nolu proje) ve İleri Teknolojiler Tasarım Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi (İLTEM)'e teşekkür ederiz.

REFERANSLAR

[1] Williams, W. S. (1997). Transition metal carbides, nitrides, and borides for electronic applications. Jom, 49(3), 38-42.

[2] Saurabh,A., Meghana, C. M., Singh, P. K., & Verma, P. C. (2022). Titanium-based materials: synthesis, properties, and applications. *Materials Today: Proceedings*.

Batarya Hücrelerinin Bor Nitrür ile Kaplanarak Isıl İletkenliklerinin İyileştirilmesi

Semih Engün[1], Burak Tarhan[2], Benan Elmousa[3], Servet Turan[3], Hikmet Karakoç[4,5], Nuran Ay[3],

[1]Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (semihengun@beun.edu.tr)
[2]Eskişehir Teknik Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi / Havacılık Elektrik ve Elektroniği
[3]Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
[4] Eskişehir Teknik Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Uçak Gövde ve Motor
[5] İstanbul Ticaret Üniversitesi, Bilgi Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi

GİRİŞ

Elektrikli araçlar, fosil yakıtlara olan aşırı bağımlılığı azaltmak için yükselen yeşil ulaşım teknolojilerinden biri haline gelmiş olup araştırma çalışmalarında ve endüstride büyük ilgi görmektedir. Li-iyon bataryalar sahip oldukları enerji ve güç yoğunluğu potansiyalinden dolayı uzun menzilli elektrikli araçlar için en önde gelen aday malzemeler arasındadır. Ancak, Li-iyon bataryalar otomotiv ve havacılık uygulamalarında sahip oldukları üstün potansiyale rağmen, özellikle yüksek hızda şarj/deşarj performansının geliştirilmesinde halen ısıl ve güvenlik sorunları ile karşılaşılmaktadır. Şarj ve deşarj esnasında meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucu ortaya çıkan sıcaklık kontrol edilemediğinde batarya bileşenlerinin ömürlerinin kısalmasına, termal yaşlanmaya ve termal kaçaklara yol açmaktadır. Bu sebeple, bataryanın güvenilir bir şekilde çalışmasını sağlamak, çevrim ömrünü arttırmak ve batarya sağlığını kontrol altında tutmak amacıyla batarya içinde meydana gelen sıcaklıkların düzenli bir şekilde takip edilmesi ve kontrol altına alınması gerekmektedir [1].

Batarya hücreleri üzerinde kullanılan polimerik kaplamalar sahip oldukları yüksek dielektrik sabitinden dolayı oluşabilecek kısa devrelerin önüne geçmekte ve yalıtım malzemesi olarak kabul edilmektedirler. Ancak bu kaplamalar aynı zamanda sahip oldukları düşük ısıl iletim katsayılarından dolayı batarya üzerinde biriken ısıyı hızlı bir şekilde dış ortama aktaramamaktadırlar. Bu nedenle düşük elektriksel iletkenlik ve yüksek ısıl iletkenlik özelliklerine sahip yeni bir kaplama malzemesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Bor Nitrür, tabakalı kristal yapısı itibariyle iyi bir ısıl iletkenliğe, düşük dielektrik katsayısından dolayı ise iyi bir elektrik yalıtımına ve ısıl kararlılığa sahiptir [2].

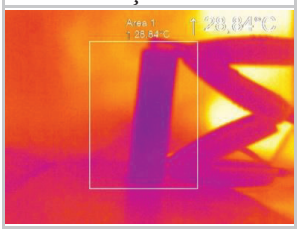
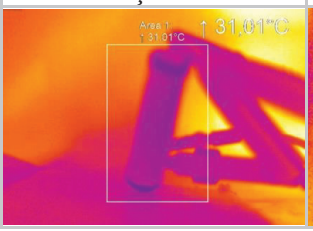
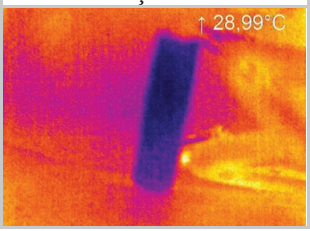
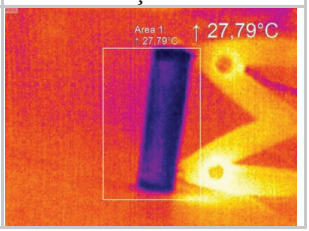
Bu çalışmada, Li-iyon 18650 tipi batarya hücre dış yüzeyinin bor nitrür ile kaplanarak şarj/deşarj esnasında batarya yüzeyinde meydana gelen ısıl değişimler incelenmiştir.

METOTLAR

Silindirik 18650VTC5 modeli ticari Li-iyon bataryasının polimerik dış yüzeyi soyulmadan ve soyulduktan sonra Bor nitrür spray (Bortek™) ile kaplanmıştır. Kaplanan batarya farklı akım yoğunluklarında sabit akım (CC) ve sabit voltaj (CV) yöntemleri ile şarj ve deşarj edilmiştir. Her bir test esnasında sıcaklık ölçümleri kayıt altına alınmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kaplamasız ve BN kaplamalı bataryalarda şarj/deşarj esnasında görülen sıcaklık değişimleri Şekil 1' de verilmiştir. Buna göre düşük şarj/deşarj hızında (1C) BN kaplamalı ve kaplamasız batarya sıcaklıkları arasında büyük bir değişim gözlenmemiştir. Deşarj hızı 10 C' ye çıktığında ise ambalajlı ve kaplamasız bataryanın maksimum dış sıcaklığı 34 °C; ambalajsız ve kaplamasız bataryanın 35 °C; ambalajlı ve BN kaplamalı 42 °C; ambalajsız ve BN kaplamalı 44 °C olarak ölçülmüştür. Özetle, okunan en yüksek dış sıcaklığın ambalajsız ve BN kaplı batarya yüzeyinde oluştuğu gözlenmiştir.

Ambalajlı ve Kaplamasız (1)	Ambalajsız ve Kaplamasız (2)	Ambalajlı ve BN Kaplamalı (3)	Ambalajsız ve BN Kaplamalı (4)
Maks Şarj Sıc.: 33 °C	Maks Şarj Sıc.: 33 °C	Maks Şarj Sıc.: 36 °C	Maks Şarj Sıc.: 39 °C
Maks Deş.Sıc: 34 °C	Maks Deş.Sıc: 35 °C	Maks Deş.Sıc: 42 °C	Maks Deş.Sıc: 44 °C
			

Şekil 1: Polimer ambalajlı, ambalajı sökülmüş ve ambalajı sökülmüş ve kaplanmış 18650 tipi Li-iyon pillere ait görüntüler.

VARILAN SONUÇLAR

1- Polimer ambalajın ısıl iletimi metal ve BN' ye göre daha düşük olduğundan dolayı ısı bataryanın iç kısmında hapsolmaktadır. Bu nedenle, ambalajlı bataryaların maksimum şarj ve deşarj sıcaklıkları ambalajsız bataryalara göre daha düşük değerdedir.

2- BN' nin ısıl iletimi metal kapsül ve polimer ambalaja göre daha yüksek olduğundan dolayı batarya içinde oluşan ısı hızlı bir şekilde dış yüzeye ulaşmaktadır. Bu nedenle, BN kaplı bataryanın maksimum şarj ve deşarj sıcaklıklarının BN kaplamasız olanlara göre daha yüksek değerdedir.

Batarya dış yüzeyine hızlı bir şekilde ulaştırılan ısının soğutma sistemi ile bataryadan tamamen uzaklaştırılması durumunda batarya içinde sıcaklığa bağlı oluşan iç direnç değişiminin azalacağı ve bataryanın yüksek şarj/deşarj hızlarında ve uzun çevrim sayılarında daha uzun ömürlü olacağı öngörülmektedir.

REFERANSLAR

[1] L. H. Saw, H. M. Poon, H. S. Thiam, Z. Cai, W. T. Chong, N. A. Pambudi, Y. J. King, *Appl. Energy* **2018**, *223*, 146.

[2] L. H. Saw, Y. Ye, A. A. O. Tay, *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *73*, 154.

Bor Karbür İçerikli Bileşiklerin Nötron Radyasyon Zırhlamasının MCNP6 Simülasyonu

B. Buyuk[1], M. Yasar[2], N. Yorulmaz[3], M. Kamislioglu[4]

[1]Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü (bbuyuk@bandirma.edu.tr)
[2]Harran Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü (muratyasar@harran.edu.tr)
[3]Harran Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü (nyorulmaz@harran.edu.tr)
[4]Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü (mkamislioglu@bandirma.edu.tr)

GİRİŞ

Radyasyonun zararlı etkilerinden korunmanın temel unsurlarından bir tanesi zırhlamadır. Özellikle nötronlar için moderatör veya zırhlama görevi gören yapıların oluşturulması nötron radyasyon zırhlayıcılığı için oldukça önemlidir. Nötronların doğası gereği nötr yüke sahip olması sebebiyle madde ile etkileşim açısından foton ve X-ışınlarından ayrılırlar. Bu yüzden nötronların karakteristiklerini belirleme çalışmaları giderek önemli bir konu haline gelmiştir. Nötronların madde ile etkileşimi, özellikle nötron enerjisine ve koruyucu malzemenin yoğunluğuna bağlıdır. Bu çalışmada; nükleer teknoloji, nano teknoloji ve uzay teknolojisi gibi çeşitli alanlarda kullanılan bor karbür içeren malzemeler için nötron radyasyon koruyuculuk etkisi MCNP6 programı kullanılarak incelenmiştir.100_B_4C, 8200, 7300 ve 6400 kodlu 4 farklı bor karbür içeriğinin İTÜ Triga Mark-II nükleer reaktöründe elde edilen nötronlar için [1] zırhlama özellikleri deneysel ve teorik kıyaslama yapılarak değerlendirilmiştir.

METOTLAR

MCNP6.2 programı sürekli enerjiye sahip, genelleştirilmiş-geometri kullanan, zamana bağlı, nötron, foton ve elektron etkileşimlerini sanal ortamda oluşturan genel amaçlı bir Monte Carlo transport kodudur. Nötron deteksiyon sistemi için öncelikle uygun zırh malzemesi ve daha sonra da bu zırh malzemesi için uygun zırhlama kalınlığının araştırılması önem arz eder. Oldukça maliyetli ve riskli olan bu prosedür için bu parçacık davranışlarının en iyi izleneceği simülasyon geometrileri oluşturmak oldukça pratik ve sağlıklıdır. Monte Carlo yöntemi ile radyasyon etkileşimlerinin gerçeğe uygun bir biçimde hesaplanması, hedef çekirdeğe ve gelen radyasyonun enerjisine bağlı olan tesir kesitinin doğru şekilde modellenebilmesine bağlıdır. Böyle gerçekçi bir modelleme için bilgisayar ortamında oluşturulmuş veri tabanlarına ihtiyaç vardır. MCNP, sürekli enerjiye sahip nükleer ve atomik veri kütüphanelerini kullanır [2].

BULGULAR VE TARTIŞMA

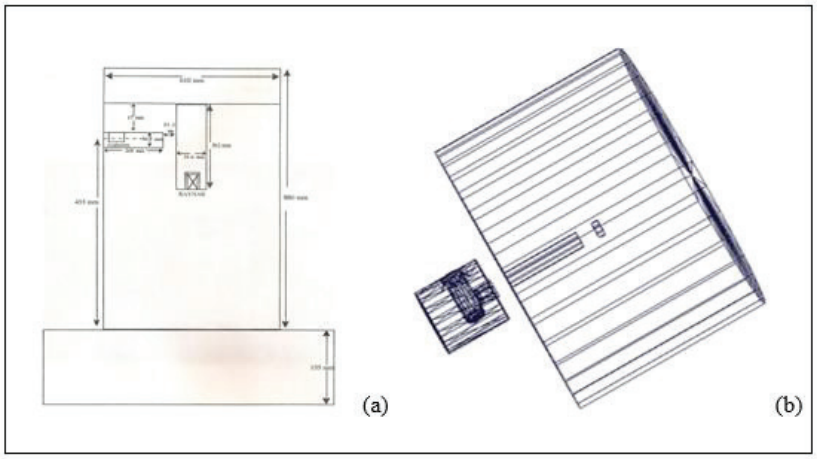
Elde edilen simülasyon sonuçlarının değerlendirilmesinde; deneyde kullanılan 100_B_4C, 8200, 7300 ve 6400 materyallerin, simülasyon geometrisinde homojen ve kusursuz kabul edilmesi ile birlikte oldukça önemlidir. Kullanılan malzemenin içerikleri Tablo 1'de verilmiştir. Bu malzemeye ait Büyük ve arkadaşları tarafından yapılan deneysel sonuçların MCNP6.2 simülasyonları Tablo 2'de verilmiştir. Kullanılan deney geometrisi ve MCNP6 simülasyon geometrisi Şekil 1 (a-b)'de gösterilmiştir.

Tablo 1. B_4C ve B_4C-SiC kompozit malzemelerin kütle fraksiyonları

	100_B_4C	8200	7300	6400
Yoğunluk	**2,177 (g/cm^3)**	**2,244 (g/cm^3)**	**2,373 (g/cm^3)**	**2,409 (g/cm^3)**
B	0,78263	0,6621	0,59714	0,52749
C	0,21737	0,23003	0,23685	0,24416
Si	0	0,10787	0,16601	0,22835

Tablo 2. B_4C ve B_4C-SiC kompozit malzemelerin Pu-Be nötron howitzer (NH-3) kaynağı için kalınlık-bağıl sayım değerlerinin MCNP6 ile karşılaştırılması

100_B_4C			8200			7300			6400		
Kalınlık	**Bağıl Sayım**	**MCNP**	**Kalınlık**	**Bağıl Sayım**	**MCNP**	**Kalınlık**	**Bağıl Sayım**	**MCNP**	**Kalınlık**	**Bağıl Sayım**	**MCNP**
0,5968	0,7335	8,95E-01	0,5968	0,7509	8,99E-01	0,611	0,7529	8,95E-01	0,5776	0,803	9,03E-01
1,1858	0,5849	8,02E-01	1,1858	0,6173	8,09E-01	1,2117	0,6597	8,02E-01	1,1284	0,6796	8,19E-01
1,7819	0,4845	7,18E-01	1,7819	0,5234	7,26E-01	1,813	0,557	7,19E-01	1,6775	0,6051	7,43E-01



Şekil 1: (a) Deney geometrisi (b) MCNP6 Pu-Be Howitzer kaynağının simülasyon geometrisi.

VARILAN SONUÇLAR

Mersin Akkuyu Nükleer santralinin kurulumuyla birlikte artık belirtilen tüm bu olasılıksal etkileşimlerin çıktılarına hazırlıklı olmak ve uygun zırh malzemesinin üretilmesi için simülasyonların gerçekleştirilmesi ülkenin kaynaklarının doğru kullanılmasını sağlayacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından BANU-BAP-21-1003-016 ve BANU-BAP-21-1003-017 numaralı projeler ile desteklenmiştir.

REFERANSLAR

[1] Buyuk B., Tugrul A. B., Demir E., Aktop S and. Ademir A. O., Boron Carbide Particle Size Effects on Thermal Neutron Attenuation Behavior of Boron Carbide-Titanium Diboride Composites, Physics, Chemistry and Application of Nanostructures 106-109, 2017.

[2] Martz, R. L. (2017). The MCNP6 Book on Unstructured Mesh Geometry: User's Guide for MCNP6. 2. *a) embee14 Results, Linear Elements(b) embee14 Uncertainties, Linear Elements*.

The Role of Boron in Magnesium Diboride Based Conductors Prepared by P.I.T. Ex-Situ Method

Andrea Tumino, Alberto Ansaldo, Tiziana Spina

ASG Superconductors S.p.a. – Colombus MgB_2 wire business unit
(tumino.andrea@as-g.it; ansaldo.alberto@as-g.it; spina.tiziana@as-g.it)

ASG superconductors S.p.a. is a worldwide leader manufacturer of superconducting devices and materials, including magnesium diboride, MgB_2, based conductors. The Columbus business unit is specialized in the production of conductors by the so called ex-situ process starting from the synthesis of MgB_2. A crucial role for the superconducting properties of diboride is played by boron. Over the years Columbus has carried out extensive research and development aimed at researching boron powders on the market that would meet the manufacturing specifications of MgB_2 based conductors. Characteristics such as crystalline grade, purity and grain size strongly influence the properties of the material. The Columbus R&D division is therefore always constantly looking for sources of boron that allow to improve the final characteristics of the conductors.

Development of Cylindirical Lithium Ion Cell Using Lithium Carbonate which Extracted from Boron Waste

Ahmet Altınay[1], Turan İlhan[1], Yasin Cengiz Çelik[1], Halis Gençer Kül[1]

[1]ASPİLSAN Enerji A.Ş. (ahmet.altinay@aspilsan.com, turan.ilhan@aspilsan.com, yasincengiz.celik@aspilsan.com, gencer.kul @aspilsan.com)

INTRODUCTION

Modern demand renewable & clean energy and energy efficient products Boron has been found to play an important role in energy-related research. Activation and synthesis of high-energy small molecules from chemical and electrical energy storage to electrical energy conversion glowing energy (Huang et al., 2020). Since Sony launched its first commercial lithium-ion cells, Lithium-ion battery technology is still attracting attention when promising energy storage technology for energy density, low discharge characteristics and long cycle life. This technology then became one of the technologies research topics in academia and in R&D institutions around the world.

In the recent years, lithium ion cell raw material sources are gaining importance because of the increase of electrical vehicle production. In the lithium ion cells, cathode materials are approximately 40% of cell cost and lithium carbonate/hydroxide is the one of the most critical raw material for cathode material production. World boron leader ETİ MADEN developed a process to extract lithium carbonate from boron waste and that development may meet some of the rising lithium carbonate/hydroxide demand.

In this work, Lithium Carbonate which is extracted from boron waste is used to synthesize NMC cathode material and synthesized material is used to produce 18650 cylindrical lithium ion cells.

METHODS

The type of active substance to be used in the project was determined $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ (NMC532). The material, Li_2CO_3 provided by ETİ MADEN was used as the lithium source for the synthesis. Other materials and subcomponents were selected from commercial products. Co-precipitation method was used as the material synthesis method.

In the co-precipitation method, lithium source and other metal salts were mixed in aqueous solution in the reactor. Then, the solution pH was brought to the appropriate value and the precipitation process was carried out (Mugumya et al., 2022). Before material production, many small-scale synthesis studies were carried out to optimize the reactor parameters. In this project, reactor temperature, reaction time, mixing regime, pH and metal molarity were optimized and determined.

After synthesizing of active material, cell design was made according to the requirements determined in the project and according to the characteristics of the powder. The cell design process is the design of the internal structure of the battery. In this project, the physical and electrochemical properties of the electrode, the mechanical properties of the jelly-roll formed by wrapping the electrodes and other mechanical designs of the battery via lab scale lithium ion cylindrical cell production line.

RESULTS AND DISCUSSION

In the project, excluding optimization studies, 5.1 kg of NMC532 material was produced and ~2 kg of Li_2CO_3 was used. Powders have 2 g/cm3 tap density and 140 mAh/g discharge capacity. Discharge capacity test results of different NMC532 lots is given in Figure 1.
Cell design is made for as-prepared NMC532 cathode material. After the cell design was completed, 128 cylindrical type cells were produced. Cell characteristics of produced 18650 cylindrical cells is given in the Table 1.

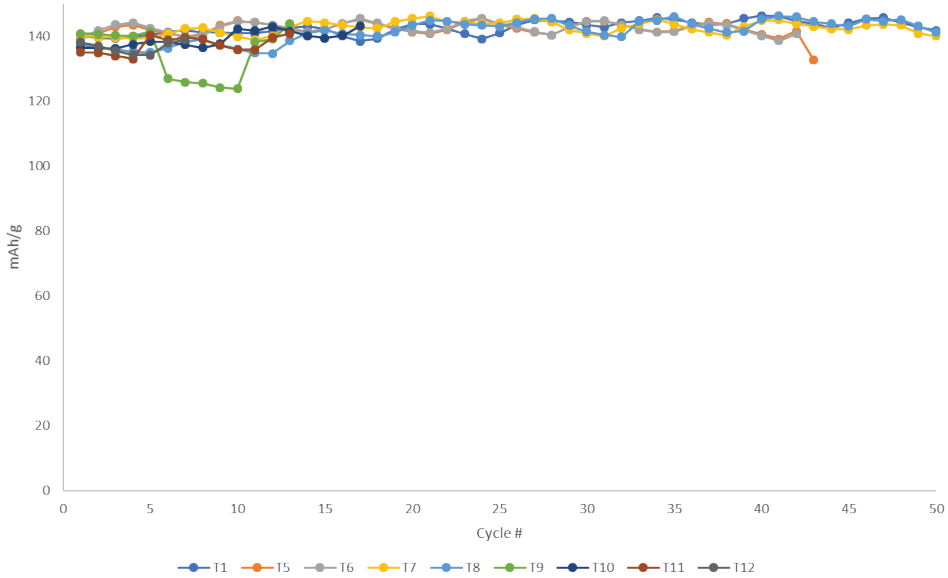


Figure 1. Discharge capacity test results of different NMC532 lots

Table 1. Cell characteristics of produced 18650 cylindrical cells

ITEM		CONDITION	SPECIFICATION
Nominal discharge capacity		0.5C	2000mAh(Nominal) 1800 mAh(Minimum)
Nominal voltage		Avg.	3.65V
Standard Charge		End Voltage	4.2V
		Std. Charge Current	400mA
Max. Charge		Max Charge Current	1000mA
Nominal Discharge		End Voltage	2.5V
		Current	400mA
Max. Discharge		Max. Continous Current	6000mA
Weight			≤ 55.0g
Operating temperature	Charge	Cell Surface Temperature	10°C / 45°C
	Discharge		0°C / 60°C

CONCLUSIONS

Due to the test results, no significant difference was observed between the Li_2CO_3 produced from boron wastes and the commercially produced Li_2CO_3 for the NMC532 cathode material synthesis.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks to Eti Mining Operations General Directorate-ETİ MADEN.

REFERENCES

Huang, Z., Wang, S., Dewhurst, R. D., Ignat'ev, N. V., Finze, M., & Braunschweig, H. (2020). Boron: Its role in energy-related processes and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, *59*(23), 8800–8816. https://doi.org/10.1002/anie.201911108

Mugumya, J. H., Rasche, M. L., Rafferty, R. F., Patel, A., Mallick, S., Mou, M., Bobb, J. A., Gupta, R. B., & Jiang, M. (2022). Synthesis and theoretical modeling of suitable co-precipitation conditions for producing NMC111 cathode material for lithium-ion batteries. *Energy & Fuels*. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01805

Yoshino, A. (2012). The birth of the lithium-ion battery. Angewandte Chemie International Edition, 51(24), 5798–5800. https://doi.org/10.1002/anie.201105006

Enhancement in Thermoelectric Efficiency of n-type Yb-Filled Co_4Sb_{12} via Incorporation of Carbon-Coated Nano Boron and InSb

İlayda Terzi[1], Umut Aydemir[2]

[1]Graduate School of Sciences and Engineering, Koç University, Istanbul-34450, Turkey.; Koç University Boron and Advanced Materials Application and Research Center, Istanbul-34450, Turkey. (iterzi19@ku.edu.tr)
[2]Koç University Boron and Advanced Materials Application and Research Center, Istanbul-34450, Turkey.; Department of Chemistry, Koç University, Sariyer, Istanbul, 34450, Turkey. (uaydemir@ku.edu.tr)

INTRODUCTION

Throughout the manufacturing processes, it has been found that a substantial amount of energy which is around 70 percent is lost as heat per year [1]. Thermoelectric (TE) materials which are able to convert waste heat into electricity at different temperature ranges without any pollution count as a promising energy conversion route. Owing to their advantages, TE generators have gained their place in harvesting waste heat from automobiles, fuel cells, engines. The efficiency of thermoelectric materials is calculated in terms of conversion efficiency, which is determined by the formula of the dimensionless figure of merit, $zT = [(\alpha^2 \cdot \sigma \cdot T)/\kappa]$. In this formula, α, σ, κ and T represent the Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity and absolute temperature, respectively.

The above parameters are interdependent and thus create a burden on optimizing the zT values. The main focus in the attempt to have a high zT material is to decrease the thermal conductivity with minor alterations in electronic transport properties. Increasing the complexity of the chemical structures, incorporating secondary phases or introducing different dimensional defects to enhance the phonon scattering in a wide frequency range provides lower thermal conductivity values [2, 3].

This study deals with n-type $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$. Up to now, zT value of 1 and beyond were reported for Yb-filled Co_4Sb_{12} at around 800 K [4]. Together along with Yb filling, incorporation of secondary phases such as carbon-coated nano boron (CnB) and InSb were examined throughout this study to achieve even lower thermal conductivity values to eventually reach higher zT values.

METHODS

Melt-quench-anneal steps was selected to obtain the main phase, $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$. Additions of CnB and InSb were done with high energy ball milling. To densify those CnB or InSb containing $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$ powders, spark plasma sintering (SPS) was employed. Post-SPS-annealing was applied to CnB containing $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$. Pellets were cut by diamond wire saw in preferred geometries for the transport measurements. Finally, thermoelectric efficiencies of samples were calculated by combining the data of transport measurements. Figure 1 summarizes the overall steps.

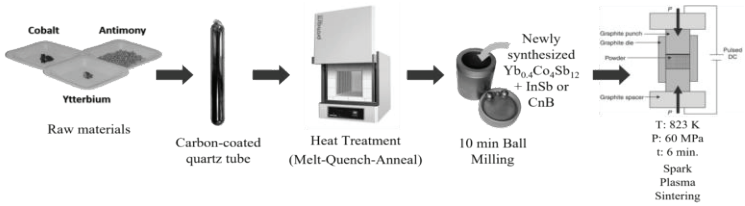


Figure 1: Preparation of CnB or InSb containing $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$ materials.

RESULTS AND DISCUSSION

The combined impact of Yb filling and secondary phase addition techniques dramatically lowered the thermal conductivity. For both of the additions, lower thermal conductivities with higher Seebeck coefficients than the undoped $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$ sample were obtained. Improvement in Seebeck coefficients of CnB or InSb added $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$ phase stems from charge carrier scattering at the matrix interfaces due to the formation of secondary phase inclusions. This situation only allows high-energy charge carriers to move by blocking low-energy charge carriers, resulting in a higher average effective mass of charge carriers which increases the absolute value of the Seebeck coefficient. As a result, the highest *zT* value around 1.3 was obtained for 0.1 wt.% CnB added $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$ sample and the highest zT value reaching to 1.5 was obtained for 1 wt.% InSb added $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$ samples. Besides the enhancement in *zT* values, mechanical properties were also enhanced with the additions of CnB and InSb to $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$ matrix.

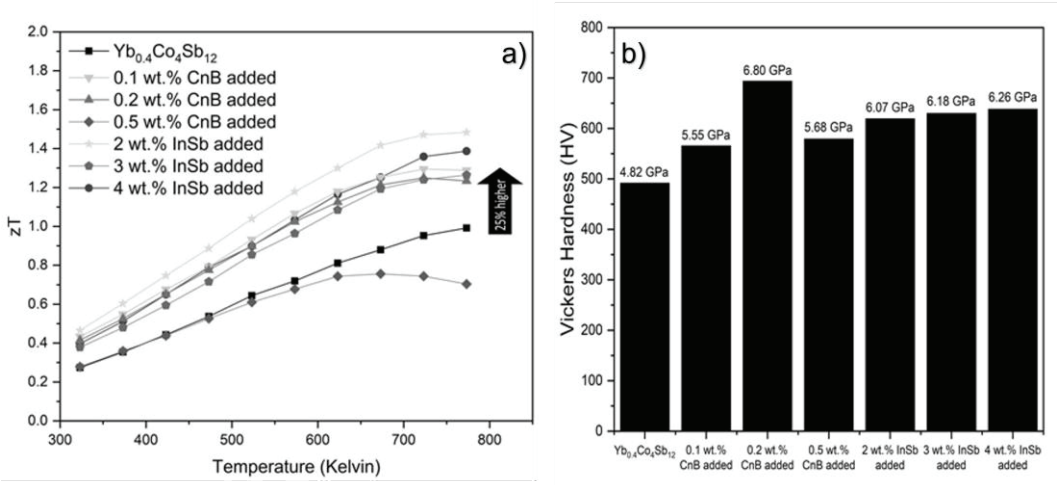


Figure 2: a) *zT* and b) Vickers hardness values of CnB or InSb incorporated samples.

CONCLUSIONS

With the application of post-SPS-annealing on CnB incorporated $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$, a small amount of porosity was introduced and even with those porosities, Vickers hardness values were enhanced for those samples. Increased microhardness values in both CnB or InSb incorporated $Yb_{0.4}Co_4Sb_{12}$, can directly enhance the chances of potential usage of these materials in thermoelectric modules due to the combination of the increased thermoelectric efficiency as well as increased mechanical stability.

REFERENCES

1. Forman, C., et al., *Estimating the global waste heat potential.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **57**: p. 1568-1579.

2. Wan, C., et al., *Development of novel thermoelectric materials by reduction of lattice thermal conductivity.* Science and Technology of Advanced Materials, 2010. **11**(4): p. 044306.
3. Kim, W., *Strategies for engineering phonon transport in thermoelectrics.* Journal of Materials Chemistry C, 2015. **3**(40): p. 10336-10348.
4. Zhou, Z., et al., *Microstructure and composition engineering Yb single-filled CoSb3 for high thermoelectric and mechanical performances.* Journal of Materiomics, 2019. **5**(4): p. 702-710.

PEM Yakıt Pilleri İçin Karbon Kuantum Noktaları Destekli Katalizör Geliştirme

Erhan Onat[1], Ömer Şahin[2], Sabit Horoz[3], Mehmet Sait İzgi[1*]

[1]Siirt Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Siirt, (saitizgi@siirt.edu.tr)
[2]İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, İstanbul, (omersahin@itu.edu.tr)
[3]Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Sivas (sabit.horoz@sivas.edu.tr)

GİRİŞ

Fosil kaynaklı yakıtların yol açtığı sorunların önüne, hidrojenin yakıt hücresinde enerjiye dönüşümü ile geçilebilir. Yakıt hücrelerinde enerjiye dönüşümü sağlanan hidrojen kullanımın önündeki en önemli engel taşınma ve depolanma sorunudur. Hidrojenin taşınma ve depolanma sorunu bor bileşiklerinde depolanmasıyla ortadan kalmaktadır. Bor bileşiklerinde depolanan hidrojenin geri kazanımı katalitik tepkimelerle gerçekleşmektedir (Dincer, 2002).

Katalitik tepkimelerin en önemli bileşeni katalizörlerdir. Termodinamik açıdan istemli bir olayın daha kısa sürede tamamlanmasını sağlayan katalizör, zaman ve enerji kaybını önlemektedir. Katalizör etkinliği, etkin yüzey alanı genişletilerek artırılabilir.

Hidrojen depolamada kullanılan önemli bor bileşiklerinden bir tanesi potasyum borhidrürdür. Potasyum borhidrürden hidrojen üretimi daha çok hidroliz tepkimesi ile gerçekleşmektedir (Xu ve ark., 2011).

Bu çalışmada potasyum borhidrürden hidrolizle hidrojen üretimini sağlamak üzere, karbon kuantum noktacıklarla desteklenerek etkinliği arttırılmış kobalt katalizör (Co@CQDs) yapısının sentezi, tanımlanması ve hidroliz parametrelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karbon Kuantum Noktaları, Hidrojen, Potasyum borhidrür

METOTLAR

Karbon kunatum noktacık sentezi ve metal yükleme işlemi laboratuvar ortamında hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca hidrotermal yöntemle elde edilen malzemenin etkinliği karşılaştırılmak üzere birlikte çöktürme ve emdirme yöntemleri uygulanmış katalizör yapılarının sentezi de sağlanmıştır. Katalizör üretimi gerekli yıkama, indirgenme ve kurutma işlemlerinden sonra tamamlanmıştır. Sentezlenen katalizör yapılarının aydınlatılması için TEM, BET, XRD, XPS, ICP-MS analizleri yapıldı.

Elde dilen katalizör yapıların etkinliğini belirlemek üzere su-gaz yer değişiminden faydalanılarak hidroliz tepkimleri gerçekleştirildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

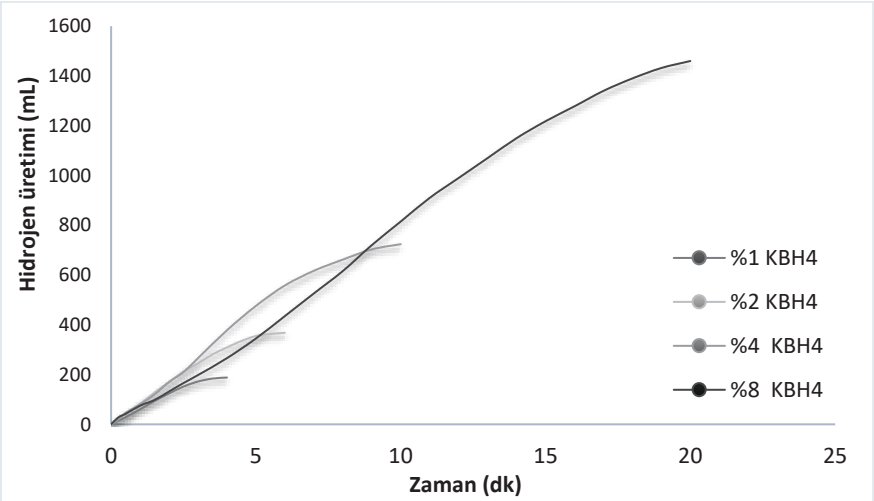
Çalışma kapsamında elde edilen karbon kuantum nokta yapıların varlığı UV ışığı ve UV Spektroskopisi ile test edilip, doğrulandı. Hidrotermal şartlar ve diğer yükleme yöntemleriyle elde edilen katalizör yapılarının karşılaştırılması sağlandı.

Tablo 1. Katalizör sentezinde farklı yükleme türlerine göre hidrojen üretim hızları

Katalizör yükleme türü	Katalizör Sembolü	Hidrojen Üretim Hızı (mL/g.dk.)
Birlikte çöktürme	Co(0)	2300
Emdirme	Co@Kafein	3450
Emdirme	Co@CQDs	4540
Hidrotermal yükleme	CoNP@CQDs	5060

Katalizör yükleme türüne bağlı elde edilen hidrojen üretim hızları Tablo 1' de verilmiştir. Tablo 1' de görüldüğü gibi karbon kuantum noktalarla desteklenmiş kobalt katalizör yapısının hidrolizle hidrojen üretim hızını artırma etkisi göstermesinin belirlenmesi ardından hidroliz verileri için optimum şartlar belirlendi.

Optimum verilen belirlenmesi için sırasıyla yapılan; çözücü ortamı etkisi, katalizör miktarı, hidrojen kaynağı konsantrasyonu deneysel uygulamaları sonucunda hidrojen üretim hızı 7740 mL/g.dk. olarak ölçülmüştür. En iyi şartlarda hidrojen üretiminin yakalandığı hidroliz verileri Şekil 1' de verilmiştir. Katalizörün 6. tekarlı kullanımı sonucunda bile %100 ürün verimi sağladığı belirlenmiştir.



Şekil 1: Potasyum borhidrür konsantrasyonuna bağlı hidrolizle hidrojen üretim verileri

VARILAN SONUÇLAR

Çalışma kapsamında karbon kuantum nokta sentezinin sağlandığı UV ışığı ve UV Spekroskopisi soğurmasıyla belirlenmiştir. Karbon kuantum noktacıklara kobalt metalinin başarılı bir şekilde yüklenmesi ve katalizör yapısı, UV, BET, TEM, XRD, XPS analizleriyle test edilmiştir.

Katalizörün etkinliğinin %100' ün üzerinde arttığı hidrolizle hidrojen üretimi deneyleriyle (Tablo 1) ölçülmüştür. Bu çalışma destekli yapıadaki benzer katalizör çalışmalarıyla karşılaştırıldığında, karbon kuantum nokta yüklenmiş katalizör yapısının yüksek etkinlik değerlerinde hidroliz tepkimesini katalizlediği görülecektir. Uygun maliyetli organik ürünlerden elde edilen karbon kuantum noktacıkların ileriki süreçte başta katalitik uygulamalr olmak üzere karşımıza çokça çıkması beklenmektedir.

REFERANSLAR

Dincer, İ., 2002, “Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems”, International journal of hydrogen energy, 27(3), 265-285.

Xu, D., Wang, H., Guo, Q., ve Ji, S., 2011, “Catalytic behavior of carbon supported Ni–B, Co–B and Co–Ni– B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH4”, Fuel processing technology, 92(8), 1606-1610.

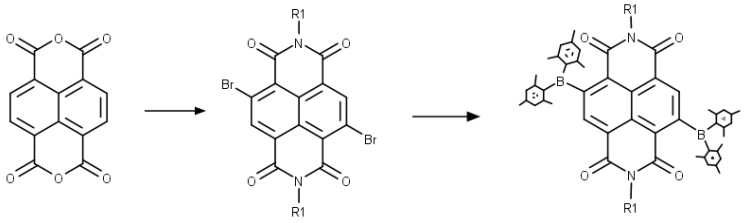
Bor İçeren Yarı İletken Molekülün Sentezi ve Uygulamaları

H. Arıcı[1], D. Cırak[1], B. Gultekin[1]

[1]Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, İzmir, Türkiye (haticearici09@gmail.com)

GİRİŞ

Merkez molekül olarak akseptör özellik gösteren Naftalendiimidler (NDI) sentezlenecektir. Naftaleniimid türevleri kullanılmasının nedenleri, yüksek elektron mobiliteleri p tipi polimerler için uygun enerji seviyelerine sahip olmalarıdır. Başka bir değişle p-tipi organik molekül yapılarında; güneş hücresi, uygulamalarında n-tipi yarıiletken tabaka olarak kullanılmaktadır. Naftalendiimidlerin elektriksel ve optiksel özellikleri istenilen şekilde değiştirilmektedir ve bu özelliğinden dolayı kullanımı yaygın hale gelmektedir.

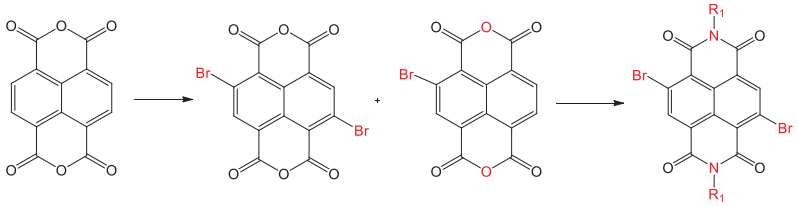


Resim1: Bor Temelli Naftalendiimid (NDI) Sentez Basamakları

Yenilenebilir enerjide, *Bor* elementinden yararlanarak yeni bir sentez çalışması gerçekleştirildi. Trikoordine bor merkezleri halinde, boş p-orbitallerinin komşu organik π-sistemi ile ya da heteroatom ile örtüşmesi, π-konjugasyonunun genişlemesi ve güçlü bir π-akseptörünün elde edilmesini sağlamıştır.

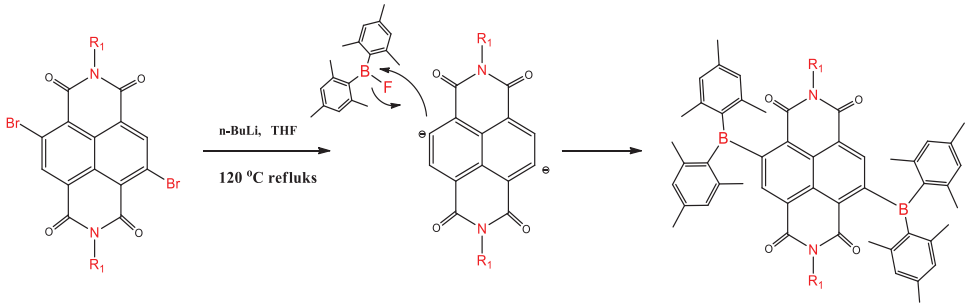
METOTLAR

Sentez aşaması 3 basamaktan oluşmaktadır. Akseptör molekül ilk olarak 2,6 pozisyonlarından Bromlanmıştır. 2 basamakta Azot (N) atomu üzerinden imidleme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



Resim 2: 1,4,5,8 Naftalen tetrakarboksilik asit dianidrit (NDA) den Dibromonaftalendiimid (NDI) Sentezi

3. Basamakta ise 2,6 karbon atomlarına bağlı bromlar ile n-bütillityum (n-BuLi) tuzu oluşturmuş daha sonra ortama akseptör özellikteki dimesitilfluoroboran eklenmiştir.



HA2

Resim 3: Bor Temelli Naftalendiimid (NDI) Sentezi

Güneş hücresi için tasarlanan molekülünün sentezlenmesinin ardından optik bant aralığı hesaplaması oldukça önemli olup touc plot hesaplamaları ile gerçekleştirilmiştir. Güneş hücresi mimarisinde PCBM alternatif bir elektron transfer tabakası sentezlemeyi hedeflediğimiz için optik bant aralığının PCBM bant aralığına yakın olması istenmektedir. PCBM yaklaşık bant aralığı 2.3 eV'dir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen moleküllerin yapısal karakterizasyonu ^{1}H NMR spektroskopisi, ^{13}C NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarının yorumlanmasıyla kimyasal yapılar doğrulanmıştır. Bor içerikli sentezlenen yapıların belirlenmesi için en ekonomik, hızlı ve güvenilir metot olarak görülen ^{11}B NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Moleküllerin kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesi amacıyla X-ray kırınım spektroskopisi kullanıldı.

Elde edilen moleküllerin optik ve elektrokimyasal karakterizasyonunu belirlemek için Absorpsiyon Spektroskopisi Emisyon Spektroskopisi ve Döngüsel Voltametri (CV) analizleri kullanılmıştır. absorpsiyon yaptığı dalga boyu aralığı ve gelen ışığı absorblama yeteneği UV ile belirlenmiştir. Sentezlenen moleküllere elektriksel potansiyel uygulayarak yükseltgenme ve indirgenme piklerini elde ederek bileşiklerin HOMO ve LUMO değerleri CV ile tespit edilmiştir.Perovskit katmanı ile üzerine kaplanan malzeme arasında yük transferi mekanizmasını aydınlatmak amacı ile Fotolüminesans Spektroskopisi kullanılmıştır.

Güneş Hücresi Karakterizasyonu

Güneş hücrelerinin akım gerilim (I-V) karakterizasyonları araştırılacaktır. Akım gerilim ölçümleri güneş ışığını simüle eden (solar simülatör) bir cihaz ile 100 mW/cm2 ışık şiddetinde ve AM 1.5 filtre kullanılarak gerçekleştirilecektir. Elde edilen I-V karakteristiğinden kısa devre akımı (JSC), açık devre voltajı (VOC) değeri, dolum faktörü (FF) ve güç dönüşüm verimi (PCE) değerleri elde edilecektir.

VARILAN SONUÇLAR

NDI akseptör molekülün sentezlenmesi ve dimesitil bor fonksiyonel grubunun takılması ile maksimum dalga boylarının yaklaşık 50-100 nm kırmızı bölgeye kaydırması sağlanmıştır. Aynı zamanda, bor ile fonksiyonlandirilmis NDI molekulunun, inverted (p-ı-n) güneş hücrelerinde elektron transfer/ akseptor malzemesi olarak uygulamaları yapılmıştır.

REFERANSLAR

Çelebi, O., Üzüm, Ç., Shahwan, T., Erten, H. N. 2007. "A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba2+ ions on nanoparticles of zero-valent iron". Journal of Hazardous Materials, *148*(3), 761–767.

de Vries, B. J. M., van Vuuren, D. P., Hoogwijk, M. M. 2007. "Renewable energy sources: Their global potential for the first-half of the 21st century at a global level: An integrated approach". Energy Policy, *35*(4), 2590–2610.

Entwistle, C. D., Marder, T. B. 2004. "Applications of three-coordinate organoboron compounds and polymers in optoelectronics". Chemistry of Materials, *16*(23), 4574–4585.

Holliday, S., Ashraf, R. S., Wadsworth, A., Baran, D., Yousaf, S. A., Nielsen, C. B., … McCulloch, I. 2016. "High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a

new non-fullerene acceptor". Nature Communications, *7*.

Jones, B. A., Facchetti, A., Wasielewski, M. R., Marks, T. J. 2007. "Tuning Orbital Energetics in Arylene Diimide Semiconductors . Materials Design for Ambient Stability of n-Type Charge Transport", *56*(12), 15259–15278.

Mikroyannidis, J. A., Kabanakis, A. N., Sharma, S. S., Sharma, G. D. 2011. "A simple and effective modification of PCBM for use as an electron acceptor in efficient bulk heterojunction solar cells". Advanced Functional Materials, *21*(4), 746–755.

Puneet, P., Vedarajan, R., Matsumi, N. 2016. "σ-p Conjugated copolymers via dehydrocoupling polymerization of phenylsilane and mesitylborane". Polymer Chemistry, *7*(25), 4182–4187.

Suzuki, H., Hoshino, S. 1996, Haziran 1. "Effects of doping dyes on the electroluminescent characteristics of multilayer organic light-emitting diodes". Journal of Applied Physics. American Institute of Physics Inc.

Tang, C. W. 1986. "Two-layer organic photovoltaic cell". Applied Physics Letters, *48*(2), 183–185.

Investigation of Boron Surface Area Effect on Boron Based Solid Propellants

Aslı Çetin[1,2], Başak Yiğitsoy Kamışlı[1]

[1]Roketsan Missile Inc., [2]Middle East Technical University (asli.cetin@roketsan.com.tr)
[1]Roketsan Missile Inc. (basak.yigitsoy@roketsan.com.tr)

INTRODUCTION

In recent years, boron has shown as the most important fuel candidate for polymer based composite solid propellant as it provides high combustion heat into combustion chamber of propulsion system.[1] Boron is compared with some metallic additives such as aluminum, magnesium it shows significant heat of oxidation, volumetric and gravimetric energy. However, this valuable semimetal cannot reveal all of the potentials due to agglomeration tendency, limited combustion efficiency, long ignition delay time. Additionally, boron causes some processing & casting in polyurethane based polymeric matrix.[2,3] The aim of these studies is understanding the effect of surface area of boron and aluminum on the polymer based composite propellants in terms of combustion and mechanical properties of propellants.

METHODS

Polyurethane based propellant samples were prepared using 1 gallon two blade vertical mixer. All of the samples involved ammonium perchlorate (AP) as oxidizer and the ratio between Al and B in the samples were has been fixed. Propellant compositions and surface area of boron particles were given in Table 1. Mixing was achieved at 30-40 °C and 20-30 rpm. All of the samples were curied at 70 °C for 5 days. The sample for tensile tesiting was prepared according to STANAG 4506. Mechanical tests of the prepererad samples were performed using Instron Tensile Testing Machine at a constant strain rate 50 mm/min at room temperature. Ballistic properties of the samples were done with acustic emmision linear burning rate instruments.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1. Composition of propellant samples and boron partcile surface area (m^2/g) results

Sample Name	Polyurethane (%)	AP (%)	B/Al (%)	Boron Suraface Area (m^2/g)
Prop-275	20	50	80/20	0.71
Prop-276	20	50	80/20	1.22
Prop-277	20	50	80/20	1.17

Boron particle surface area was changed from 0.71 to 1.22 m^2/g while their mean particle size was almost the same (~40 micron). In order to compare the effect of surface area on the ballistic performance of the propellant samples burning rate analysis were performed at 35/140 bar. The results showed that burning rate of propellant samples decreased at all pressure with decreasing surface area of the boron particles. Therefore, pressure exponent of the samples decreased drastically.

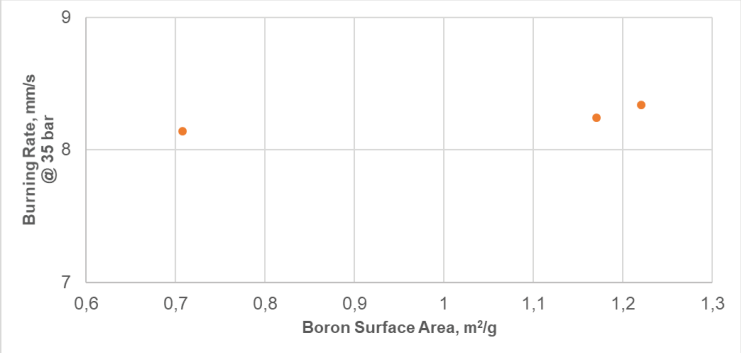


Fig. 1: Relationship between burning rate at 35 bar of propellant and boron surafe area

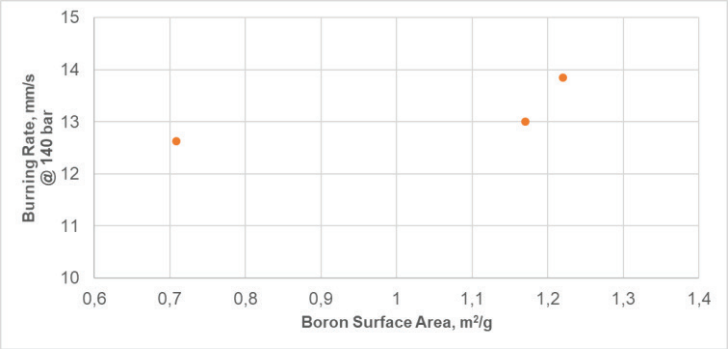


Fig. 2: Relationship between burning rate at 140 bar of propellant and boron surafe area

Mechanical properties of the samples were shown in Table 2. Rupture strain of the samples increased with increased surface area.

Table 2. Mechanical properties of propellant samples at room temperature, 50 mm/min

Sample Name	Rupture Stress (psi)	Rupture Strain (%)	Tangent Modulus (psi)	Boron Suraface Area (m^2/g)
Prop-275	89,1	29,9	1153,9	0.71
Prop-276	72,1	70,0	569,6	1.22
Prop-277	63,8	57,9	757,2	1.17

CONCLUSIONS

In this study, ballistic and mechanical properties of propellant with different boron surface area were investigated and all of results were compared to each other. Ballistic results showed that when surface area of particles increased burning rate of the propellants enhanced but pressure exponent decreased.

REFERENCES

Mi X., Goroshin S., Higgins, A.J., Stowe R., Ringuette S., Dual-stage igniton of boron particles agglomerates, Combust. Flame 160 2608-2618, 2013

Chintersingh K. L., Schoenitz M., Dreizin E. L., Combustion of boron and boron-iron composite paticles in different oxidizers., Combust. Flame 192 44-58, 2018

Hashim S. A., Karmakar S., Roy A., Effects of Ti and Mg particles on combustion characteristics of boron-HTPB based solid fuels for hybrid gas generator in ducted rocker applications, Acta Astronout 160 128-137, 2018

BORLU YAPI MALZEMELERİ ve BORLU EMPRENYE KİMYASALLARI

BORON BUILDING MATERIALS and BORON IMPREGNATION CHEMICALS

Borates in Remedial Treatments for Timber in Service

Jeffrey J. Morrell[1]

[1]Centre for Timber Durability and Design Life
University of the Sunshine Coast, Brisbane, Queensland Australia

INTRODUCTION

Wood is among the most durable cellulosic materials and remains among the most widely used natural materials for housing and infrastructure. However, a range of organisms have evolved to use wood as either a nutrient source or as habitat (Zabel and Morrell, 2020). The risk of damage from these organisms can be reduced by using either timbers with naturally durable heartwoods or, where that is not possible, applying supplemental preservatives to minimize the risk of attack. Preservative treatments can prolong the useful life of a timber from as little as 2 to 3 years in soil contact to over 80 years with proper maintenance. Eventually, however, these products can begin to experience degradation and must be either replaced or remedially retreated. Two general degradation patterns are observed in timber products, external and internal deterioration (Morrell, 2012). As the terms denote, external decay develops on the timber surface and gradually degrades inward. Internal damage can be either fungal or insect-related and, as the name implies, degrades the wood away from the surface. External decay is usually arrested by application of external preservative pastes that supplement the original treatment and there are numerous tests evaluating different systems. The pastes are applied to the exposed surface and covered with a kraft wrap to help contain the chemicals. Pastes can also be applied on prepared bandages. Most external preservatives contain a water-soluble component that can diffuse into the wood to arrest fungal growth and an oil soluble component that stays near the surface to limit renewed fungal attack. The most common water-soluble component is boron as either disodium octaborate tetrahydrate (DOT) or sodium tetraborate decahydrate. Boron is especially attractive as an external paste component because it is effective against both insects and most fungi, it has a low toxicity profile against non-target organisms and, most importantly, it has the ability to diffuse into wood with moisture. While most external pastes use boron with some copper compound, there is at least one boron-based paste that uses mixtures of boron compounds with differing degrees of water solubility. The premise is that the highly soluble components will rapidly diffuse from the paste into the wood but will also be more rapidly lost from the wood into the surrounding soil. The less water-soluble components will diffuse more slowly into the wood, but are less likely to leach into the surrounding soil. This makes it possible to design a boron-based paste that provides longer term protection and laboratory studies suggest that this is possible (Uysal et al., 2018). Arresting internal fungal attack poses a much greater challenge. The goal is to identify chemicals capable of moving through the liquid-impermeable heartwood at levels capable of inhibiting or killing fungi established in the wood. There are two general approaches to this problem; gases that can diffuse through the wood or water-soluble chemicals that can diffuse with liquid water. Gaseous reagents, termed fumigants, are widely used in North America for controlling internal decay in large timbers (Konkler et al., 2019). These chemicals are applied in solid or liquid form to steep-angled holes drilled into the timbers. Alternatively, boron has been used in several forms as an internal treatment. Boron-based treatments for large timbers and poles are applied in the same fashion as the fumigants. In all cases, the boron is presumed to be released and migrate through the wood as boric acid. Boron finds use in internal decay control in the form of water-based solutions, boron solutions amended with glycol or as solid rods that contain boron alone, boron with small amounts of copper or boron with sodium fluoride. In all cases,

the boron is applied through holes drilled into the timber. Boron solutions are typically produced using disodium octaborate tetrahydrate (DOT) since it has the highest water solubility of the commercially available systems. DOT can be used at solution strengths up to ~20 % boric acid equivalent with some heating. The major limitation with the use of DOT alone is that the amount of boron that can be applied is limited by the volume of the treatment holes and every hole drilled into a timber has the potential to reduce strength. Too little boron and the concentrations never reach inhibitory levels. Thus, water-based DOT solutions are limited to smaller timbers. Alternatively, boron can be produced in more concentrated rod form and three types of boron-based rods are used for remedial treatment. Molten boron can be poured into molds to produce glass-like rods that contain almost 100 % anhydrous DOT. These rods react with water to release boric acid which diffuses into the surrounding wood. These rods are available in two forms: a completely boron-based system and another containing boron plus a small amount of copper. Field trials indicate that both systems move at similar rates through the wood providing 7 to 10 years of protection to wood beneath the treatment site as there is very little upward diffusion. The third boron-based system contains a mixture of boron (~10 %) and fluoride (11 %) in a chalk-like rod. Fluoride also diffuses with water in the wood and the two chemicals are presumed to diffuse together and act synergistically. Field trials in softwoods have shown that the boron remains detectable for up to a decade after treatment, but the fluoride distribution is much more variable. These rods are also less concentrated than the fused boron/boron-copper systems, resulting in a lower overall dose. Field trials of fused boron rods and the boron/fluoride rods in softwood timbers indicate that both deliver effective levels of boron into the wood and provide protective periods consistent with the return cycle for inspection and retreatment.

CONCLUSIONS

Boron has an array of applications for arresting both external and internal fungal attack in large timbers. Field trials show that these materials can move well through wet wood and remain at protective levels for the long periods that correlate well with typical inspection cycles.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author acknowledges the organizing committee of Boron2022 Symposium for the invitation to attend the symposium.

REFERENCES

Zabel, R. A., Morrell J. J., Wood microbiology. Academic Press, Sand Diego, CA, 2020

Morrell J. J., Wood Pole Maintenance Manual, Research Contribution 51, Forest Research Laboratory, Oregon State University, Corvallis, OR, 46 pages, 2012

Uysal, S., Cappellazzi J., Morrell J. J., Potential for using borate mixtures as groundline preservative pastes. Journal of Boron 3(2) 71-78, 2018

Konkler, M., Freitag, C., Love C. S., Morrell J. J., Potential for migration of boron from fused boron rods used as internal remedial treatments of utility poles. International Research Group on Wood Protection Document No IRG/WP/14-50301. Stockholm, Sweden. 8 pages, 2014

An R&D Project on Manufacturing Boron-Based Preservative Paste for Supplemental Treatments of Wood Utility Poles

S. Nami Kartal[1], Tuba Buğdaycı Avşar[2], Mutlu Bektaş[2], Oğuz Kaan Atar[2], Mahir Erkılıç Kalkan[3], Hasan Basri Çoban[3], Mehmet Göz[4], Harun Köroğlu[5]

[1]Istanbul University-Cerrahpaşa, Faculty of Forestry, Türkiye (snkartal@iuc.edu.tr), [2]Yeşilirmak Electric Distribution Co., - Distribution Technology and R&D, Türkiye (tuba.avsar@yedas.com; mutlu.bektas@yedas.com ; oguz.atar@yedas.com), [3]H EFE Energy Electricity Electronics Informatics Trade Co. Ltd., Türkiye (kalkan@hefe.com.tr; basri@hefe.com.tr), [4]Akedaş Electricity Distribution Co., R&D Center, Türkiye (Mehmet.goz@akedasdagitim.com.tr) [5]Meram Electricity Distribution Co., R&D Center, Türkiye (harun.koroglu@meramedas.com.tr)

INTRODUCTION

Boron-based wood preservatives are widely used in wood protection because of their low toxic properties to the environment and mammals and high efficacy to biotic degradation factors such as fungi and insects. Supplemental wood preservatives can be used as being additional to existing preservative treatments of wood commodities. These preservatives are intended to provide supplemental protection to wood products that are already in service since they age in time. Such protective systems are available in various forms i.e. pastes, powders, liquids, rods or gels.

Boron compounds are one of the most common components to be used in the formulations for supplemental treatments due to their diffusion and mobility properties in wood. Borate preservatives are available in several forms, but the most common is disodium octaborate tetrahydrate (EtiDOT67 - $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$) which is also considered as the most used types of boron compound in remedial treatments (Freitag et al. 2011). EitDOT67 has higher water solubility than many other forms of borates, increasing the mobility of the borate through the wood. EtiDOT67 is generally used in water borne wood preservative systems against fungi and insects for structural timber protected from leaching and ground contact. Paste formulations for supplemental treatments usually contain at least one component that diffuses into the wood and at least one other component that is expected to provide long-term protection near the ap- plication. Among others, borates are the most common diffusible component in such systems. Pastes are generally used in the protection of the ground-line area of support utility poles, posts, or timbers as part of a wrap system.

We have been dealing with an R&D project that aims to develop new boron-based paste formulation for supplemental treatments of wood utility poles installed in Türkiye. The project has financially been supported by Republic of Türkiye Energy Market Regulatory Authority (EPDK) and the project partners are Yeşilırmak Electricity Distribution Inc. (YEDAŞ), AKEDAŞ Electricity Distribution Inc., MERAM Electricity Distribution Inc., and H EFE Energy Electricity Electronics Informatics Trade Co. Ltd. in Türkiye.

METHODS

In the project, before paste application onto the poles, the physical and mechanical properties and moisture contents of the poles installed in two test area, YEDAŞ and AKEDAŞ, were evaluated by Polux ® instrument as a non-destructive technology. For this purpose, 900 and 514 poles were inspected at YEDAŞ and AKEDAŞ test areas, respectively. The poles to be subjected to paste applications were selected based on their strength values, moisture content,

size, initial preservative type and retention, species, site and climate conditions. The poles without initial preservative treatments served as controls. At YEDAŞ test area, 23 poles were selected for paste applications; however, the prepared paste was applied onto 20 selected poles at AKEDAŞ test area. The project employed EtiDOT67 and $CuSO_4.5H_2O$ as preservative active components and inert ingredients to produce a boron-based paste formulation called "BorMAK". The produced paste was applied onto the surfaces of wood utility poles installed at the two test areas. In the applications, paste was applied by trowel to a thickness of 10 mm on poles. Typical pole application was from 10 cm above to 40 cm below groundline and the paste-applied area was then wrapped with a moisture barrier.

Our primary target is to evaluate boron and copper diffusion from the produced paste in wood utility poles. Thus, the diffusion ability of newly developed boron-based paste in a limited period of 12 months will be investigated. The study relied on producing native boron-resourced-pastes to cut the costs of production of commercial preservative pastes currently available. Another objective was to evaluate the potential use of the preservative paste to increase biological performance of wood utility poles in remedial treatments.

RESULTS

There are nearly 10 million wood utility poles in use currently in Türkiye according to Turkish Electricity Distribution Corporation. Despite large number of wood utility poles installed, there have been few studies on pole assessment and maintenance programs in the country (Gezer et al. 2015). Because of short service life of wood utility poles in particularly high-risk areas in the country, there is a need to protect poles by means of remedial treatments to increase their service life and develop cost-effective alternatives with native boron resources such as EtiDOT67. Research collaboration is essential to use boron-based preservative pastes in wood utility poles in service currently and to commercialize such pastes from domestic boron resources to protect wood utility poles. In the project, boron and copper diffusion in the poles will be evaluated one year after the paste application. The studies are currently in progress.

REFERENCES

Freitag C., Morrell J. J., Love C. S., Long-term performance of fused rods for limiting internal decay in Douglas-fir utility poles. Holzforschung 65, 429-434, 2011

Lebow S. T., Anthony R. W., Guide for use of wood preservatives in historic structures. General Technical Report FPL-GTR-217, USDA Forest Service Forest Products Laboratory, 2012.

Gezer E. D., Temiz A., Yüksek T., Inspection of wooden poles in electrical power distribution networks in Artvin, Turkey. Advances in Materials Science and Engineering. Volume 2015, Article ID 659818, 11 pages. 2015.

Sodium Borate, Decay & Wood Utility Poles in The United States

William Abbott[1], Stan Lebow[2]

[1]Copper Care Wood Preservatives, Inc. (bill@coppercare.com)
[2]USDA Forest Products Laboratory (retired)

INTRODUCTION

In the United States Sodium Borate was first used to treat standing, in-service, utility poles in the 1960s. Sodium Fluoride had successfully been used in conjunction with oil-borne preservatives, creosote and pentachlorophenol as a groundline paste and wrap since 1945. Sodium Fluoride became the dominant osmotic wood preserving salt. In 1963 research chemist, GB Fahlstrom, with the Osmose Wood Preserving Company of America, determined Sodium Borate (Sodium Tetraborate Decahydrate - Borax – $Na2B4O7{\cdot}10H2O$) was, in synergy with subthreshold creosote, able to control specific basidiomycota at half the concentration needed with sodium fluoride. Osmose's Osmoplastic-B and Chapman Chemical's Timpreg-B were produced and sold in the United States until the 1970s when registration expense caused the manufacturers to trim the number of wood preservative formulations offered for sale.

Sodium Borate was reintroduced in a remedial wood preservative sold as Cu-wrap 20, which contained the co-biocide Copper Naphthenate in 1991. . Michael West, drawing on his Cu-Wrap patents and research, formulated and patented Cu-Bor Wood Preservative in 1993 using Copper Hydroxide instead of Copper Naphthenate as the co-biocide. Copper Care Wood Preservatives, Inc. acquired the patents and EPA label for Cu-Bor Wood Preservative in 1995. Cu-Bor has been applied to millions of utility poles in the United States and Canada over the last twenty-seven years. In 1991 there were no commercial remedial/prophylactic wood preservative pastes for wood utility poles being used in North America that contained Boron. Now, in 2022, ninety-nine percent of external treatments used to protect the pole groundline use Sodium Borate as a principal biocide. MP500, CuB20, Cobra Wrap Gel are names of commercial Copper-Borate treatments in current use on poles in the North America.

METHODS

Strengths and Weaknesses - Sodium Borate and Sodium Fluoride, the principal osmotic salts historically used in wood preservation are not particularly effective against ascomycetes (soft rot fungi) - a major concern when in-situ poles need remedial protection. In the United States and Canada treating poles with these osmotic salts has always been supplemented with co-biocides. Historically in North America most utility poles have been treated with the oil-borne preservatives, creosote or pentachlorophenol, both of which are effective against ascomycetes. Sodium Borate has strong synergistic effectiveness when combined with the residual oil-borne preservatives that are present in the groundline area of standing utility poles. Additionally, Boron is a potent termiticide and insecticide. The osmotic transport of the sodium allows the borate and/or the fluoride molecule to migrate deep into the wood of even refractory species. This mobility also can be seen as a weakness because there is no way to turn off osmosis. The salts migrate out of the wood, just as easily as they diffuse. For this reason pole inspection and retreatment is reoccurring; retreatment cycles vary, based on decay hazard. Sodium Fluoride is somewhat less mobile than Sodium Borate. Sixty years ago, that was important, at least in commercial advocacy for Sodium Fluoride. Fluoride is no longer used in wood preservation in the US because of Fluoride's acute toxicity. Borax has an LD50 (2.66 grams/kg) that is slightly more toxic than table salt. Fluoride has an LD50 of 31 mg per kg, slightly more toxic than lead salts and slightly less toxic than arsenic. By weight, Sodium Fluoride is eighty-five

times more toxic than Sodium Borate. Toxicity is a weakness in Sodium Fluoride and a strength in Sodium Borates.

RESULTS AND DISCUSSION

It is assumed North America has over 150 million in-service wood utility poles. As these poles age in service, they are susceptible to biological degradation. Monopole design is prone to catastrophic failure if left to, "run to failure." The hazards that attend pole failures are acute. Pole inspection and treatment (PIT) has been used by power companies for over seventy years to reduce pole failures and extend their service life. Borates have evolved into a principal biocide in these specialized wood preservative pastes because they are effective biocides that deeply penetrate the wood, with minimal health and environmental risks.

CONCLUSIONS

Sodium Borate is an essential component in managing utility pole failure hazards and extending the service life of wood poles.

ACKNOWLEDGEMENTS

If needed, acknowledgement(s) is to be addressed here.

REFERENCES

Goldbach H. E., Wimmer M. A., Boron in plants and animals: is there a role beyond cell wall structure? J. Plant Nutr. Soil Sci. 170 39–48, 2007

Grimes R. N., Metal Interactions with Boron Clusters, 1st edition, Springer Science+Business Media, New York,1982.

Effect of Additives Used in Zinc Borate Synthesis For Wood Protection

C. M. Ibáñez [1]

[1] Instituto Superior de Estudios Forestales, Sede Tacuarembó
Cenur Noreste, Universidad de la República, Uruguay (marcela.ibanez@cut.edu.uy)

INTRODUCTION

Zinc borate (ZB) compounds are used in many fields, including the polymer industry (plastic, rubber, timber, composites, etc.) the pharmaceutical industry, ceramics, electrical insulation, wire, cement, paint and particularly as flame and fire retardants (Xu *et al*, 2013; Ersan *et al,* 2020). Also the synthesis of ZB has been widely studied (Eltepe *et al*, 2007; Çakal *et al*, 2020). The characteristics of the synthesized solid must attend to the requirements of its use. For wood protection, ZB must have a particle size small enough to distribute homogeneously through the ultrastructure of the wood when applied in depth, having to remain suspended as long as possible to facilitate impregnation. On the other hand, once applied to the wood, it must preserve its fungicidal capacity and remain inside the wood even in high humidity conditions. This work analyses the synthesis of ZB from commodities in a simple process in order to obtain micrometric particles which do not agglomerate nor decant and thus can be applied in depth to the wood. Both during the synthesis and later suspension in water, different additives were used, mostly added dispersants to keep solids in dispersion and to promote the formation of micrometric particles. The effect of the different synthesis over the fungicidal capacity of the synthetic compounds was evaluated.

METHODS

ZB was synthesized from commercial grade zinc oxide, boric acid and ammonium hydroxide, with a 1:4:1 molar ratio (Zn:B:N). Different additives at 1 % (w/w) were added, to which the solids in parentheses correspond: Acrimater 940 (A), hydroxy methyl cellulose (B), carboxymethyl cellulose (C), propylene glycol (D), and hexane and isopropanol in a 2:1 ratio (G) and a 1:2 ratio (F). The solid (E) has no added additives. The solids were analyzed with SEM (Jeol).

20 mm x 20 mm x 20 mm specimens of *Eucalyptus grandis* and *Pinus taeda* sapwood, dried at 103 °C for 24 hours, were impregnated by vacuum-vacuum with the aqueous ZB suspensions at 5% (w/w) (B, C, D, E y G). Retention (kg/m3) was calculated. Half the impregnated specimens were leached in accordance with the EN 84 (1997) standard, submerged in distilled water, changed daily for 14 days, at room temperature.

The untreated control specimens and the leached and non leached specimens were exposed to two fungi (EN 113 standard): *Trametes versicolor* (white rot) and *Gloephyllum trabeum* (brown rot). The specimens were finally cultured for 120 days at 22ºC and 75% HR, in order to evaluate mass loss.

RESULTS AND DISCUSSION

SEM analysis showed compound D had the smallest particle size and was more homogeneous than the other compounds, which presented big particles over 6 µm (Fig.1).

ZB compounds A and F were unable to impregnate the particles since they decanted as soon as stirring stopped, stratifying in the equipment. Average retention values for the remaining solids (B, C, D, and G) were 7,5 kg/m3 for *P. taeda* and 12,3 kg/m3 for E. grandis. Solid D on *P. taeda* was noteworthy, reaching 21.0 kg/m3.

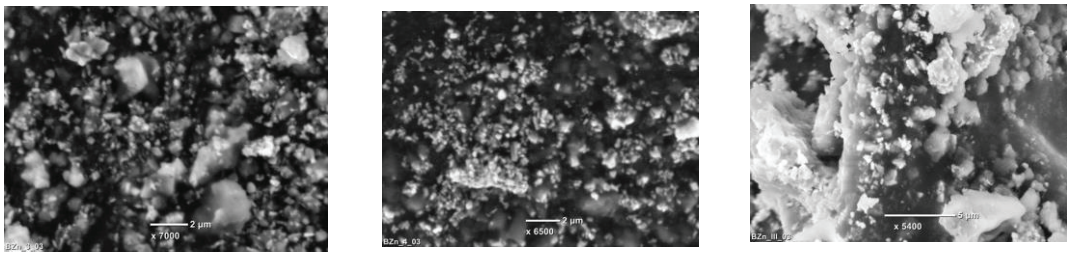


Fig. 1: The SEM sizes and morphologies of synthesized zinc borate compounds: (a) solid D, (b) solid E and (c) solid G.

Table 1. Mass losses (%) (mean values with their DV) for *P. taeda* specimens impregnated with solids B, C, D, E and G, after exposure to *T. versicolor* and *G. trabeum* for 120 days.

	P. taeda	B	C	D	E	G
T. versicolor	Non leached	3,36(0,72) ab	0,00(0,00) a	0,00(0,00) a	7,12(0,00) ab	0,00(0,00) a
	Leached	9,92(3,17)ab	16,49(3,91)b	9,92(4,50)ab	16,24(6,76)b	11,56(3,00) b
G. trabeum	Non leached	3,43(0,46) ab	0,62(0,65) b	0,16(0,32) a	5,00(0,00) a	0,00(0,00) a
	Leached	7,82(1,17) a	3,95(2,01) a	7,20(1,08) b	9,70(3,28) a	1,59(0,33) a

Different letters indicate significant differences ($p<0.10$).

CONCLUSIONS

ZB synthesis using different additives produce significant differences in the size and shape of the particles. Such differences greatly influence the impregnation process, but have negligible effects over the fungicidal properties of ZB.

ACKNOWLEDGEMENTS

Tania Rabinovich for text translation.

REFERENCES

Çakal G., Baltac B., Bayramb G., Özkarc S., Eroglu I., Synthesis of zinc borate using water soluble additives: Kinetics and product characterization. J. of Crystal Growth 533, 125461, 2020.

Eltepe H., Balköse D., Ülkü S., Effect of temperature and time on zinc borate species Formed from zinc oxide and boric acid in aqueous medium. Ind. Eng. Chem. Res. 46, 2367-2371, 2007.

Ersan A.C., Kipcak A., Ozen M.Y., Tugrul N., An accelerated and effective synthesis of zinc borate from zinc sulfate using sonochemistry. Main Group Met. Chem. 43: 7–14, 2020.

Xu X., Lee S.,Wu Y., Wu Q., (Borate-treated strand board from Southern wood species: resistance against decay and mold fungi. BioResources 8(1), 104-114, 2013.

Emprenyesi Güç Odunlarda Çeşitli Delme (İnsizing) Ön-İşlemlerinin Bor Alınımı ve Yıkanması Üzerindeki Etkileri

Davut Bakır[1]

[1]Artvin Çoruh Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü
(davut.bakir23@artvin.edu.tr)

GİRİŞ

Kullanım yeri risk sınıfına bağlı olarak ahşap malzemenin hizmet ömrünün artırılmasında, koruyucu maddelerin odun içerisine derin bir penetrasyonu ve homojen bir dağılım göstermesi arzu edilen bir durumdur. Bu yüzden özellikle emprenyesi güç ağaç türlerinde odunun permeabilitesini artırmak çok önemlidir. Bu amaçla yıllardır bakteriler, enzimler, mavi renk mantarları ve çeşitli odun çürüklük mantarları gibi biyolojik teknikler uygulanmaktadır. Bununla beraber asitle muamele, ekstraksiyon işlemi, mikrodalga işlemi, ön-basınç, ön-dondurma, ön-buharlama, basınç salınım metotları, çamaşır suyu (Sodyum hipoklorit (NaCIO)) ile muamele, mekanik delme ve lazer ile delme gibi biyolojik olmayan birbirinden farklı birçok uygulama da geliştirilmiştir.

Permeabiliteyi artırmak amacıyla kullanılan çok sayıda teknik olmasına rağmen bu tekniklerin faklı emprenyesi güç ağaç türlerinde özellikle bor esaslı koruyucu maddelerin odun içerisine alınması ve yıkanması üzerindeki karşılaştırmalı etkilerine yönelik çalışmaların sınırlı olduğu görülmüştür. Bu yüzden mevcut çalışmada bor esaslı koruyucularla emprenye edilen 2 farklı permeabilitesi düşük ağaç türü olan Doğu ladini ve Avrupa melezinde uygulanan mekanik, lazer ve biyolojik delme ön-işlemlerinin bor alınımı ve yıkanması üzerindeki etkileri incelenmiştir.

METOTLAR

Çalışmada kullanılan kusursuz, fırın kurusu diri odun örnekleri, Türkiye'nin Artvin ilinde yetişen Doğu ladini (*Picea orientalis* L. Link) ve Rusya'nın Krasnoyarskiy Kray bölgesinde Karabula'da yetişen Avrupa melezinden (*Larix decidua* Mill.) elde edilmiştir. Tüm odun örmekleri 120 mm × 30 mm × 30 mm (uzunluk × genişlik × yükseklik) boyutlarında kesilmiştir. Her bir ağaç türünden toplam 24 adet örnek (6 adet kontrol, 6 adet mekanik delme, 6 adet lazer delme, 6 adet biyolojik delme) kullanılmıştır.

Biyolojik delme, mekanik delme ve lazer delme ön-işlemleri: Bu çalışmada Doğu ladini ve Avrupa melezi odun örnekleri üzerinde uygulanan tüm delme ön-işlemleri Bakır (2022)'de belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.

Emprenye işlemleri: Deney örneklerinin emprenyesinde kullanılan borik asit çözeltisi (% 5) ETİBANK Bandırma Boraks ve Asit Fabrikaları İşletmesi'nden temin edilmiştir. Emprenye işlemlerinde BS EN 113-1 (2020) standardına göre vakum yöntemleri (40 dk, 40 mbar) uygulanmıştır. Örneklerin enine kesitleri aşırı emprenye madde alınımını engellemek amacıyla poliüretan esaslı bir boya ile kapatılmıştır. Koruyucu ile emprenye edilmiş örnekler daha sonra emprenye maddesinin iyi bir şekilde fikse olabilmesi için 2 hafta boyunca 20 °C'de bekletilmiştir.

Alınan ve yıkanan bor miktarının tespiti (ppm): Farklı delme ön-işlemleri öncesi (kontrol) ve sonrası koruyucu işleme tabi tutulmuş olan her bir gruptaki örneklerin yarısı AWPA E11 (1997) standardına göre yıkanma işlemine tabi tutulmuştur. Buradaki odun unları, odun içerisinde alınan emprenye madde miktarının belirlenmesi ve yıkanan bor miktarının

uygulanan farklı delme ön-işlemlerine göre nasıl değiştiğini de görebilmek amacıyla odun örneklerinin hem en dış kısımlarından hem de orta-merkez kısımlarından alınan 1 cm kalınlığındaki çıtalardan elde edilmiştir. Daha sonra kontrol örnekleri de dâhil olmak üzere faklı gruplara ait odun örneklerine ait çıtalar ayrı ayrı bir laboratuvar tipi değirmende (Retsch, MM 200) öğütülerek odun unu haline getirilerek nitrik asitle yakma işlemine uğratılmıştır (AWPA A7-12, 2012). Nitrik asit tarafından yakma-parçalama işlemine maruz bırakılan yıkanma öncesi ve sonrası gruplara ait odun unu örnekleri içerisindeki bor retensiyon miktarının tespiti ise Perkin-Elmer Optima 8000 ICP-OES cihazında yapılan ölçümler neticesinde belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 1. Farklı delme ön-işlemleri uygulanan emprenyeli ladin ve melez odun örneklerinde yıkanma öncesi ve sonrası tespit edilen bor miktarları.

Odun türleri	Ön-işlem tipi	Yıkanma öncesi (ppm)	Yıkanma sonrası (ppm)
Doğu ladini	Kontrol (ön-işlemsiz ve emprenyeli)	3689.62*(588.28)fg*	3573.09*(432.92)fgh*
	Biyolojik delme	4495.03*(426.03)ef*	2219.50*(529.18)h*
	Mekanik delme	8909.94*(713.13)a*	7715.18*(999.74)ab*
	Lazer delme	8035.17*(308.57)ab*	5820.62*(842.69)de*
Avrupa melezi	Kontrol (ön-işlemsiz ve emprenyeli)	2842.89*(337.45)gh*	2621.86*(329.31)gh*
	Biyolojik delme	4350.40*(296.11)f*	2769.23*(407.08)gh*
	Mekanik delme	7392.80*(669.80)bc*	7122.29*(657.95)bcd*
	Lazer delme	7416.60*(588.87)bc*	6021.49*(515.96)cd*

Parantez içindeki değerler standart sapmalardır. Her sütunda aynı harfler Tukey testine göre örnekler arasında istatistiksel bir fark olmadığını göstermektedir ($p \leq 0.05$).

VARILAN SONUÇLAR

Yıkanma öncesi elde edilen sonuçlara göre uygulanan ön-işlemlerin tümünün her iki odun türünde de bor alınımını artırdığı belirlenmiştir. Dahası, ladin ve melez odun türlerinin kontrol örneklerinde yıkanma öncesi ve sonrası bor retensiyon miktarları arasında fark olmamasına rağmen biyolojik delme ön-işlemi uygulanan ladin ve melez örneklerinden yıkanan bor miktarları arasında fark bulunmuştur. Bununla beraber özellikle ladin lazer ön-işleminde de yıkanmanın arttığı görülmüştür. Diğer taraftan ise mekanik delme ön-işlemi uygulanan ladin ve melez örnekleri arasında ise fark bulunamamıştır. Bu durumunda lazer ve biyolojik delme ön-işlemlerinin bor alınımını artırmakla beraber odunun kimyasal yapısında değişiklikler meydana getirerek ağır metallerin tutunma yerleri olan fonksiyonel lignin gruplarını bozundurmalarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Mekanik delme ön-işlemlerinin ise odunun kimyasal yapısında herhangi bir bozunmaya neden olmamasından dolayı yıkanmada bir artış meydana getirmediği düşünülmüştür.

REFERANSLAR

AWPA Standards E-11, Standard method of determining the leachability of wood Preservatives, 1997.

AWPA Standards A7-12, Standard wet ashing procedures preparing wood for chemical Analysis, 2012.

Bakır, D., Effects of different incising pretreatments in improving permeability in two refractory wood species, Bioresources 17(3), 5021-5037, 2022.

BS EN 113-1, Durability of wood and wood-based products. Test method against wood destroying basidiomycetes, BSI Standards Publication, London, England, 2020.

EtiDOT67 ile İşlem Gören Ahşabın Polidimetilsiloksan Modifikasyonu

Ekim Elçin Soytürk[1], Nusret Çelik[2], S. Nami Kartal[1], M. Serdar Önses[2]

[1]İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesi (ekim.soyturk@iuc.edu.tr; snkartal@iuc.edu.tr)
[2]ERNAM Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
(nusretcelik@erciyes.edu.tr; onses@erciyes.edu.tr)

GİRİŞ

Bor esaslı ahşap koruyucular çevreye ve memelilere karşı düşük zehirliliğe sahip ve diğer koruyucularla karşılaştırıldığında daha ekonomik bileşiklerdir. Borlu koruma maddeleri ahşabı bozan biyotik ve abiyotik faktörlere karşı oldukça etkin olup, aynı zamanda renksiz, yanıcı ve korozyon etkileri de bulunmamaktadır. Borlu ahşap koruyucuların birçok avantajına rağmen ahşap dış ortamlarda kullanıldığında odun yapısından yıkanmakta ve ahşabı yeterli derecede koruyamamaktadırlar. Borlu bileşiklerin rutubetli odun yapısında hızlı difüzyon ve yayılım özelliği özellikle ahşabın yerinde bakım işlemlerinde korunmasında önem kazanırken, dış ortamlarda kullanımında ise bağlanma özelliğinin olmaması nedeniyle bir dezavantaj olmaktadır. Bu nedenlerle bor içeren ahşap koruma maddelerinin odun dokusuna bağlanabilmesi ve bor elementinin yıkanmasını engellemek veya sınırlandırmak için çok çeşitli bağlanma sistemleri ve işlemleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bugüne kadar çok çeşitli silikon bileşikleri ahşabın yapısını değiştirmek ve özelliklerini iyileştirmek için uygulanmıştır. Bunlar içerisinde silanlar, su iticilik ve adezyon özellikleri nedeni ile ahşap yanında birçok malzemede değiştirici ajanlar olarak kullanılmaktadır. Alkil silanlar ve polidimetilsiloksanlar (PDMS) çeşitli malzemelerde su itici yüzeyler yaratılmasında geniş olarak değerlendirilmektedirler (Brzoska ve ark. 1994). Bunların yanında yüzeylerin inorganik SiO_2 nano-partiküllerle değişimi süper su itici yüzeyler ortaya çıkarabilmektedir (Celik et al. 2020). Artan su iticilik ve boyutsal stabilizasyon özelliklerinin yanısıra, ahşabın silan bileşikleri ile değişimi ahşap koruyucu maddelerin odun yapısından yıkanmasını da geciktirebilmekte ve böylece ahşabı bozan organizmalara karşı da biyolojik performans artabilmektedir. Örnek olarak, oktametil siklotetrasiloksan/trietoksi fenil silan ve 3-aminopropil trietoksi silan karışımları (Kartal ve ark. 2007); tetraetoksisilan ve metiltrietoksisilan bileşikleri (Kartal ve ark. 2009) bor yıkanmasının geciktirilmesinde kullanılan silan bileşikleri arasındadır. Bu çalışmada ise ahşabın su iticiliğinin artırılması, boyutsal karalılığın iyileştirilmesi, borun EtiDOT67 (disodyum oktaborat tetrahidrat (EtiDOT67 - $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$) bileşiği ile emprenye edilmiş ahşaptan yıkanmasının azaltılması ve küf mantarlarına karşı etkinliğinin artırılması amacı ile dodecyltrichlorosilan ile modifiye edilmiş nanopartiküller ve çapraz bağlanmış PDMS kullanılmıştır. Ahşap korumada en fazla kullanılan borat bileşiği EtiDOT67'dir. EtiDOT67, genellikle yıkanma ve toprak teması risk olmayan yapısal ahşap elemanların odunu bozan mantar ve böceklere karşı korunmasında kullanılan su bazlı emprenye madde sistemlerinde aktif bileşendir.

METOTLAR

Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) diri odun örnekleri %1 konsantrasyonda EtiDOT67 çözeltisi ile vakum altında (88 kPa / 40 dakika) emprenye edilmiştir. Modifikasyon polydimetilsiloksan (PDMS) ile gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon işleminde PDMS ve sertleştirici ajan 10:1 oranında katılarak EtiDOT67 ile işlem gören ve görmeyen test örneklerinin üzerine kaplama yöntemi ile (doctor blade) uygulanmış ve 100°C sıcaklıkta 4 saat süre ile çapraz bağlanmıştır.

İşlemlerden sonra karakterizasyon (FT-IR, SEM, ıslanabilirlik), bor yıkanma ve analiz testleri (ICP-OES), su alımı, hacimsel değişim ve küflenme testleri gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Modifiye edilmemiş test örneklerinde bor element yıkanması %96 iken, PDMS ile modifikasyon sonucunda %52 bor element yıkanması belirlenmiştir. Böylelikle modifikasyon işlemi odun örneklerinde yıkanma sonucunda 3.3 kg/m^3 EtiDOT67 tutunma miktarı elde edilebilmiştir. Kontrol odun örneklerinde %75 oranında (48 saat suda bekletme) su alımı belirlenirken, modifikasyon sonucunda %43 su alımı görülmüştür. Yine kontrol odun örneklerinde hacimsel genişleme %17 iken, EtiDOT67 ile işlem gören ve modifiye edilen örneklerde %11'lik bir hacimsel genişleme belirlenmiştir. Dört haftalık küflenme testleri sonucu kontrol örnekleri ile EtiDOT67 ile işlem gören ve yıkanan odun örneklerinin yüzeylerinde tam bir küflenme görülmüştür. Ancak modifiye edilmiş EtiDOT67 içeren odun örneklerinde küflenmeye karşı yüksek performans belirlenmiştir. PDMS ile işlem gören örneklerde temas açıları 114^o olarak bulunmuştur.

VARILAN SONUÇLAR

PDMS ile modifikasyon, 90^o'den büyük temas açıları ile sonuçlanmış ve su itici yüzeyler elde edilmiştir. PDMS ile işlem gören örneklerde yaklaşık %48 bor elementi tutumu gerçekleşmiştir. Süper su itici yüzeylerin hakkında daha ileri incelemeler ve kovalent bağlı siloksan tabakaları ile PDMS çapraz bağlı yüzeylerin daha ileri modifikasyonu odundan bor yıkanmasını daha da iyileştirebilir. Silan bileşikleri ve odun hücre çeperi polimerleri (selüloz, lignin, hemiselüloz) arasındaki bağlanma mekanizmasının anlaşılması bor yıkanmasının iyileştirilmesinde önem kazanacaktır.

REFERANSLAR

Brzoska J., Azouz I. B., Rondelez F., Silanization of solid substrates: a step toward reproducibility. Langmuir 10 (11): 4367-4373, 1994

Celik N., Torun I., Ruzi M., Esidir A., Onses M. S., Fabrication of robust superhydrophobic surfaces by one-step spray coating: Evaporation driven self-assembly of wax and nanoparticles into hierarchical structures. Chem Eng J 125230, 2020

Kartal S. N., Hwang W. J., Yamamoto A., Tanaka M., Matsumara K., Imamura Y., Modification of wood with a commercial silicon emulsion: Effects on boron release and decay and termite resistance. International Biodeterioration and Biodegradation 60:189-196, 2007

Kartal S. N., Yoshimura T., Imamura Y., Modification of wood with Si compounds to limit boron leaching from treated wood and to increase termite and decay resistance. International Biodeterioration and Biodegradation 63: 187-190, 1997

Sentetik Borlu Bileşiklerin Bitümlü Kaplamalarda Kullanımı

Metin Gürü[1], Deniz Arslan[2], M. Kürşat Çubuk[3]

[1] Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (mguru@gazi.edu.tr)
[2] Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü (darslan@ktun.edu.tr)
[3] Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü (ckursat@gazi.edu.tr)

GİRİŞ

Sentetik bor bileşikleri, üstyapılarda bitüm modifiyeri olarak veya agrega grubuna doğrudan dahil edilerek kullanılmaktadır. Kimyasal sentez ile elde edilen bor içeren katkı maddesi (cyclic borate ester (CBE)) ile modifiye edilen bitümlerin yumuşama ve parlama noktası, viskozitesi, tekerlek izi direnci, düşük sıcaklık çatlak direnci artmıştır [1, 2]. Bitüm matrisi ile CBE arasında faz ayrışması oluşmadığı, CBE hidrokarbon zinciri ile bitüm arasında elektrostatik etkileşim olduğu tespit edilmiştir [3]. Borik asit ile sentezlenen polibor bileşikleri (DEGPB ve PTEGB) bitümün kısa dönem yaşlanma direncini arttırmasının yanında bitümlü karışımların stabilitesini de iyileştirdiği belirtilmiştir [4, 5]. Öğütülmüş Atık Bor, Boraks Pentahidrat ve Susuz Boraks gibi bor atıklarının bitümlü karışımlarda agrega olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar mevcuttur [6-8]. Bu çalışmada, sentetik bor bileşikleri ile (Organik Esaslı Borik Asit Bileşiği-OBBAC, Etilen Glikol Esaslı Polibor Bileşikleri-TEGPB, DEGPB, MEGPB ve Melas Esaslı Bor Oksit Bileşiği-MBOC) modifiye edilmiş bitümlerin reolojik özelliklerinin ve karışım performansında meydana getirdikleri iyileştirmelerin incelenmiştir.

BOR BİLEŞİKLERİNİN BİTÜM ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

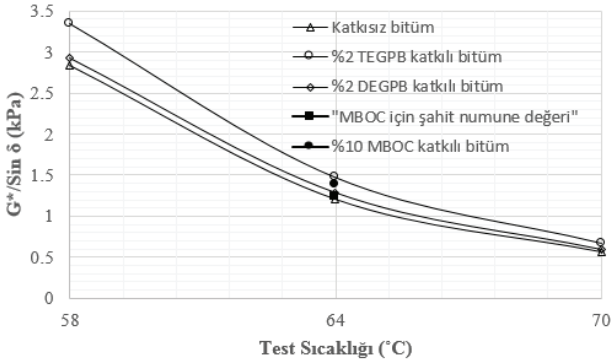
OBBAC, TEGPB, DEGPB, MEGPB ve MBOC'un bitüm reolojisinde meydana getirdikleri değişimler Çizelge 1 ve Şekil 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Borlu bileşiklerin bitüm reolojisinde meydana getirdiği değişimler [9-12]

	Test sıcaklığı	Katkısız bitüm	%3 OBBAC katkılı bitüm	%2 TEGPB katkılı bitüm	%2 DEGPB katkılı bitüm	%2 MEGPB katkılı bitüm	%10 MBOC katkılı bitüm
Viskozite (Pa.s)	150˚C	0,126//0,120*	0,107	0,131	-	-	0,140
	100˚C	1,918//2,981*	1,660	2,047	-	-	3,510
	50˚C	737,797	-	854,255	768,916	591,942	-
Yumuşama Noktası (˚C)		48,4//49*	44,2	49,5	48,8	48,3	51,5
Düktilite (cm)	15˚C	63,5//65*	105	-	-	-	52,5
BBR, S (MPa)	-12˚C	108,6	93,5	-	-	104,4	-
m		0,396	0,431	-	-	0,399	-

*Soldaki değer OEBAB, TEGPB, DEGPB, MEGPB için, sağdaki değer MBOC için şahit numune değeridir.

%3 OBBAC ve %2 MEGPB ile bitümün viskozitesi ve yumuşama noktası azalmış yani daha akışkan hale gelmiştir. Bu tür bitümler soğuk havalarda çatlamaya karşı daha yüksek direnç gösterirler. OBBAC ve MEGPB katkılı bitümlerin BBR sonuçlarına göre daha düşük rijitlik ve daha yüksek sünme oranına sahip olmaları, düşük sıcaklık sebebiyle meydana gelecek çatlamalara karşı daha dirençli olduklarını göstermektedir. %2 TEGPB, %2 DEGPB, %10 MBOC ise daha yüksek viskozite ve yumuşama noktası sağlayarak bitümün kıvamını arttırmış ve sıcak koşullar için bitümü daha dirençli getirmiştir. TEGPB, DEGPB ve MBOC ile bitümün kaplamalarda görülen tekerlek izlerine karşı direnci artmıştır. Borun bitümlü karışımlardaki etkisi Çizelge 2'de görülmektedir. Borlu bileşikler, karışım stabilitesinde %2,23 ile %15 arasında artış sağlayarak karışımın deformasyon direncini arttırmıştır. Aynı zamanda, OBBAC ve MBOC ile agrega-bitüm ara yüzeyindeki bağ kuvvetinin önemli oranda iyileştiği Nicholson soyulma direncinde görülen artıştan anlaşılmaktadır.



Şekil 1. Borlu bileşiklerin tekerlek izi direnci üzerindeki etkisi [10-12]

Çizelge 2. Borlu bileşiklerin bitümlü karışım performansına etkileri [9-12].

	Katkısız bitüm	%3 OBBAC	%2 TEGPB	%2 DEGPB	%2 MEGPB	%10 MBOC
Marshall Stabilitesinde meydana gelen artış (%)	-	2,23	9,1	7,55	8,49	15
Nicholson soyulma direnci (%)	30//40*	90	30	30	40	90

*Soldaki değer OEBAB, TEGPB, DEGPB, MEGPB için, sağdaki değer MBOC için şahit numune değeridir.

SONUÇ

Soğuk bölgelerde OBBAC veya MEGPC katkılı bitümlerin, sıcak bölgelerde ise TEGPB, DEGPB veya MBOC katkılı bitümlerin kullanılması kaplama tabakasının deformasyon, ayrışma, çatlama gibi bozulmalara karşı daha fazla direnç göstermesini sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Oruç, Ş., Yılmaz B., Improvement in performance properties of asphalt using a novel boron-containing additive, Construction and Building Materials, 123, 207–213, 2016

[2] Oruç, Ş., Yılmaz B., Sancak K., Effect of boron-containing additives on rheological properties of asphalt binder, Road Materials and Pavement Design, 7 (4), 810-824, 2016

[3] Oruç, Ş., Yılmaz B., Sancak K., Characterization and rheological behavior of asphalt binder modified by a novel cyclic borate ester additive, Construction and Building Materials, 348, 128673, 2022

[4] Çalışıcı, M., Gürü, M., Çubuk M.K., Cansız Ö.F., Improving the aging resistance of bitumen by addition of polymer based diethylene glycol, Construction and Building Materials 169, 283-288, 2018

[5] Çalışıcı, M., Gürü, M., Çubuk M.K., Improving Asphalt Binder and Hot Mix Asphalt Aging Properties by Adding Synthetic Polyboron and Organic Magnesium Oxide, Arabian Journal for Science and Engineering, https://doi.org/10.1007/s13369-022-07180-y, Published online 16 August 2022

[6] Keskin M., Karacasu M., Atık Bor İçeren Asfalt Betonlarının Performanslarının Değerlendirilmesi, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 30 (2), 185-192, 2018

[7] Keskin M., Karacasu M., Effect of boron containing additives on asphalt performance and sustainability perspective, Construction and Building Materials, 218, 434-447, 2019

[8] Gürer C., Selman G.Ş., Investigation of Properties of Asphalt Concrete Containing Boron Waste as Mineral Filler, Materials Science (medžıagotyra), 22 (1), 118-125, 2016

[9] Arslan, D., Gürü M., Çubuk M.K., Performance assessment of organic-based synthetic calcium and boric acid modified bitumens, Fuel, 102, 766-772, 2012

[10] Arslan, D., Gürü M., Çubuk M.K., Çubuk M., Improvement of bitumen and bituminous mixtures performances by triethylene glycol based synthetic polyboron, Construction and Building Materials, 25, 3863–3868, 2011

[11] Arslan, D., Gürü M., Çubuk M.K., Preventing of rutting and crackings in the bituminous mixtures by monoethylene and diethylene glycol based synthetic polyboron compounds, Construction and Building Materials, 50, 102–107, 2014

[12] Gürü M., Çubuk M.K., Arslan D., Aminbakhsh S., Effects of Sugar Beet Molasses and Molasses-Based Boron Oxide Compound on Bitumen Properties, Journal of Materials in Civil Engineering, 29 (4), 04016252, 2017

Bor Mineralinin Yapı Malzemeleri Özelinde Ses Yalıtım Performansının İncelenmesi

Dr. Öğr. Üyesi Zuhal Özçetin[1]

[1]Uşak Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Mimarlık Bölümü (zuhal.ozcetin@usak.edu.tr)

GİRİŞ

Yapı malzemelerinde Bor kullanımı ile; enerji tasarrufu sağlanması, mukavemetin arttırılması, bakteri ve mantar oluşumunun engellenmesi, yangına karşı dayanıklılık sağlanması, bor atıklarının üretime kazandırılması, üretim aşamasında açığa çıkan çevreye zararlı gaz emisyonlarının azaltılması özellikleri sağlanabilmektedir. Yapılacak tüm çalışmalar, ülkemiz rezervlerinin %73 olduğu bor mineralinin kullanımı ile ülke ekonomisine katkı sağlanması için oldukça önemlidir. İnşaat sektöründe yapı malzemesinin önemi yadsınamaz bir gerçektir. Özellikle yangın yalıtımı ile 2018 yılında yürürlüğe giren ve bir zorunluluk haline gelen "Binaların Gürültüye Karşı Korunması Hakkındaki Yönetmelik" kapsamında ses yalıtımı insan sağlığı ve konforu açısından oldukça önem arz etmektedir. Bor mineralinin yangına dayanımı birçok malzeme özelinde incelenmiş, olumlu sonuçlarla literatüre girmiştir. Yangın yalıtımının yanı sıra ses yalıtım özelliğine yönelik olarak ta belirli oranda (%19) bor kullanımı ile de iyi sonuçlar oluşturduğu bilinmekle birlikte, laboratuvar ortamında ve malzemelerin ses yalıtım performanslarına yönelik frekans bazında alfa değerleri belirlenememiştir. Bu çalışma ile, bor mineralinin yüksek oranda yapı malzemesi içerisinde kullanımının sağlanması, hem yangın yalıtımı hem de ses yalıtımı performansının değerlendirilmesi ve literatüre katkısının sağlanması önerilmektedir.

METOTLAR

Bu çalışma kapsamında, bor mineralinin en az %95 oranında kullanılması ile elde edilecek yapı malzemesinin ses yalıtım performansının standartlar ışığında laboratuvar koşullarında elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda deney numunelerinin alfa değerleri frekans bazında elde edilebilecektir. "Binaların Gürültüye Karşı Korunması Hakkındaki Yönetmelik" kapsamında yapı elemanı sınır değerlerinin karşılanması amaçlanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapı malzemeleri sektörü, yarattığı katma değer ve istihdam açısından ülkemiz ekonomisinin lokomotif sektörlerinden biri olarak değerlendirilmektedir. Son yıllarda yenilikçi yaklaşımlar ile yapı malzemeleri sektöründe bor katkılı ürünlerin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Yapı malzemelerinde bor mineralinin kullanımına bakılacak olursa; enerji tasarrufu sağlaması, mukavemeti arttırması, bakteri ve mantar oluşumunu engellemesi, aleve karşı dayanıklılık sağlaması, bor atıklarının üretime kazandırılmasının sağlanması, üretim aşamasında açığa çıkan çevreye zararlı gaz emisyonunun azaltımına yönelik özelliklerinden dolayı bor minerali, yapı malzemeleri sektöründe; çimento, tuğla, alçı, ahşap, yalıtım malzemesi, cam, seramik vb. alanlarında kullanılmaktadır.

Koçak çalışmasında; Kütahya – Emet Borik Asit İşletmesi bor atığının alçı levha üretiminde kullanılabilirligini araştırmıştır. Çalışma sonucunda bor atığının alçı levhada priz süresini hızlandırdığını görmüştür. Bunun yanında alçı levhanın basınç ve eğilme dayanımını arttırdığı, su emilimini azalttıgı tespit edilmiştir. Bunların ışığında bor atığının alçı levhalarda kullanımı ile üretim maliyeti düşeceğini, daha dayanıklı ve standartlara uygun ürünler elde edilebileceğini öngörmektedir.

Ilgun ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; 3 cm ve 5 cm olmak üzere iki farklı kalınlıkta analiz yapılmıştır. İki hücre arasındaki boşluk 5 cm kalınlığında panelle kapatılmıştır. Atık

kağıttan üretilen panel karışımında, %10 bor ve %90 atık kağıt bulunmaktadır. Aynı zamanda sinyal üretici kapatıldığında çapraz kontrol yapabilmek için oktav bant analizi yapılmıştır. NRC değeri 0.272 olarak bulunmuştur.

Kurt Albayrak vd. çalışmalarında; Kestelek Eti Maden İşletmesi'nden temin edilen atık kil pestilleri belirli yüzdelerde (%10, %30, %50, %70) yüksek plastisiteli bir kile katılarak atık kil pestillerinin yüksek plastisiteli kil zeminlerin stabilizasyonunda katkı maddesi olarak değerlendirilebilirliğini araştırmışlardır. Deney sonuçları, atık kil pestillerinin, yüksek plastisiteli killerin serbest basınç mukavemetini artırdığını göstermiştir.

Ayday araştırmasında; çinko-alüminyum esaslı ZA-12 alaşımının mikro yapı, sertlik ve darbe dayanımına % ağırlıkça 0.1, 0.2 ve 0.4 oranında bor alaşım elementinin etkisini çalışmıştır. Alaşımlar kontrollü atmosferde, ön ısıtılmış sıkıştırma döküm kalıbına dökülerek katılaştırılmıştır. Sonuçlar; bor alaşım elementinin mikro yapıyı modifiye ettiğini, dendrit yapısını küreselleştirdiği ve ötektik lameller arası mesafeyi kısalttığını göstermektedir. Artan B ilavesi ile sertlik değerinde artış görülmüştür. Sertlik sonuçlarına benzer şekilde darbe dayanımı da B ilavesi ile artmıştır.

Can çalışmasında; kapalı mekânlarda ve taşıt kabinlerinde gürültü düzeyini azaltacak yalıtım malzemeleri için akustik yutma katsayılarının parametrik modellerini geliştirmiştir. Matematiksel modellerde akustik empedanstan yola çıkılarak hesaplanan yutma katsayısı için doğrusal ve tek boyutlu dalga yayınımı esas alınmış olup, bu şartlar daha sonraki deneysel şartlarına uygunluk açısından gerekli görülmüştür. Süngerimsi malzemelerde yaklaşık olarak 500 Hz'de 0.34, 1000 Hz'de 0.72, 1500 Hz'de 0.74 yutma katsayıları elde edilmiştir. Bunun sonucunda; Gözenekli (gözenekli sünger esaslı) malzemelerde yüksek frekanslarda yutma katsayıları daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

VARILAN SONUÇLAR

Farklı yalıtım malzemesi olarak kullanılan yapı malzemeleri mevcuttur. Bu yalıtım malzemelerinin en fazla %19 oranında bor minerali kullanılarak yapıldığı ve özellikle yangın yalıtımı için kullanıldıkları bilinmesi gerekir. Bu oranlara rağmen ses yalıtım performanslarının da olumlu sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Fakat Binaların Gürültüye Karşı Korunması Hakkındaki Yönetmelik'e göre istenen sınır değerleri karşılamak her yapı elemanı için mümkün olmamaktadır (özellikle cepheler için). İç duvar sınır değerleri için uygunluk gözlemlenirken, dış duvarlar için sınır değerlerin karşılanmadığı görülmektedir. Bunun yanı sıra %19 oranında bor kullanımın yeterli görülebileceği, oranın artırımı ile daha olumlu sınır değerleri elde etmenin mümkün olacağı öngörülmektedir. Böylelikle rezervi dünyada en fazla olan ülkemiz ekonomisine katkı sağlamanın yanında birçok olumlu sonucu beraberinde getirecektir.

REFERANSLAR

Koçak, H.Ş., Kütahya Emet borik Asit İşletmesi Bor Atıklarının Alçı Levha Üretiminde Kullanılması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2010.

Ilgun, A., Cogurcu, M. T., Özdemir, C., Kalıpcı, E., Sahinkaya, S., Determination of sound transfer coefficient of boron added waste cellulosic and paper mixture panels, Scientific Research and Essays Vol. 5(12), pp. 1530-1535, 18 June, 2010.

Kurt Albayrak, Z., Turan, E., Kestelek Bor Atık Kili Katkılı Yüksek Plastisiteli Bir Kilin Mukavemet Özelliklerinin Araştırılması, Işık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9(2): 890-899, 2019.

Ayday, A., Çinko-Alüminyum esaslı ZA-12 alaşımının mikroyapı ve darbe dayanımına bor elementinin etkisi, BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi, 20(1), 243-249, 2018.

Can, H., Gözenekli malzemelerin ses yutma katsayılarının deneysel ve sayısal yöntemlerle bulunması, BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi, 20(1), 555-564, 2018.

Farklı Tür Bor Minerallerinin Geopolimer Sistemlerde Aktivatör Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Ezgi Örklemez[1], Serhan İlkentapar[1], Uğur Durak[1], Burak Uzal[2], Okan Karahan[1], Cengiz Duran Atiş[1]

[1] Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği, Kayseri/TÜRKİYE
(orklemezezgi@gmail.com; serhan@erciyes.edu.tr ; ugurdurak@erciyes.edu.tr ; okarahan@erciyes.edu.tr; cdatis@erciyes.edu.tr)
[2] Abdullah Gül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği, Kayseri/TÜRKİYE
(burak.uzal@agü.edu.tr)

GİRİŞ

Çevre kirliliği ve artan sera gazı emisyonları sebebiyle ülkeler için sürdürülebilir kalkınma ve döngüsel ekonomi konuları son yıllarda önem kazanmıştır. Çimento üretimi esnasında ortaya çıkan CO_2'nin atmosferi kirletmesinden dolayı çimentoya alternatif olabilecek geopolimer bağlayıcı malzemeler artan bir ilgiyle araştırılmaktadır. Endüstriyel atıklar ile üretilen geopolimer malzemeler çevresel faydaları ve mühendislik özelliklerini iyileştirmesi sebebiyle araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Geopolimerler çevre dostu olmalarına rağmen alkali aktivatörün sodyum silikat bileşeni yüksek pH'ı ile suyu ve çevresini kısmen kirletebilmektedir. Ayrıca aktivatörlerin maliyeti de uygulamaya yönelik bir engel olarak karşımıza çıkmaktadır. Önceki yapılan çalışmalar incelendiğinde sodyum silikata alternatif olarak boraks kullanılmıştır. Boraksın alkali çözeltisinin yerini alabildiği ve istenen özellikleri sağladığı belirtilmiştir [1-3]. Bu çalışmada, sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikattan (Na_2SiO_3) oluşan alkali çözeltiye %5 ve %10 oranında kolemanit ($2CaB_3O_3.5H_2O$), üleksit ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$) ve boraks ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) ikame edilmiştir. Bor minerallerinin alkali aktivatörlere alternatif olarak kullanılabilirliği ve geopolimer harçlar üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

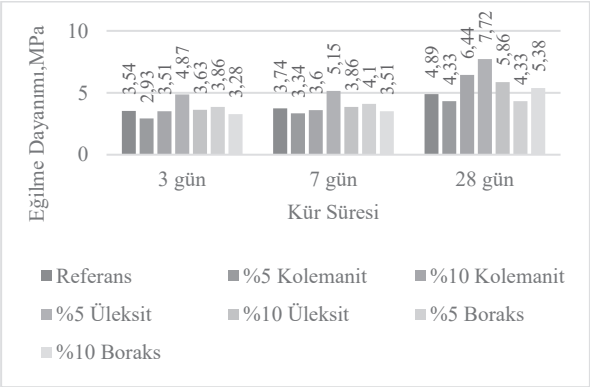
METOTLAR

Çalışmada bağlayıcı malzeme olarak İskenderun İsdemir Demir Çelik Fabrikasının atığı olan yüksek fırın cürufu kullanılmıştır. Aktivatör olarak stok NaOH çözeltisi (10M), Na_2SiO_3 (SiO_2/Na_2O=3,19, (Na_2O = %8,52, SiO_2 = %27,1 H_2O = %64,38)) ve bor minerallerinden (kolemanit, üleksit, boraks) oluşan kompozit bir aktivatör hazırlanmıştır. Geopolimer harç karışımlarında agrega olarak Rilem CEN standart kumu kullanılmıştır. Üretilen numunelerde ağırlıkça likit/bağlayıcı oranı 0,6 ve kum/bağlayıcı oranı 3,0 olarak belirlenmiştir. Tüm karışımlarda NaOH/Na_2SiO_3 oranı 0,3 olarak sabit tutulmuştur. Na_2SiO_3 ve NaOH'tan oluşan aktivatör çözeltisine ağırlıkça %5 ve %10 oranında kolemanit, üleksit ve boraks ikamesi yapılmıştır. 4x4x16 cm boyutlarında üretilen geopolimer harç numuneleri 23±2 ^oC oda sıcaklığında 3, 7 ve 28 gün kür edilmiştir. Kür süreci tamamlanan numuneler üzerinde TS –EN 196-1' e göre[4] birim ağırlık, eğilme-basınç dayanımı ve ultrasonik atımlı dalga hızı deneyleri gerçekleştirilmiştir.

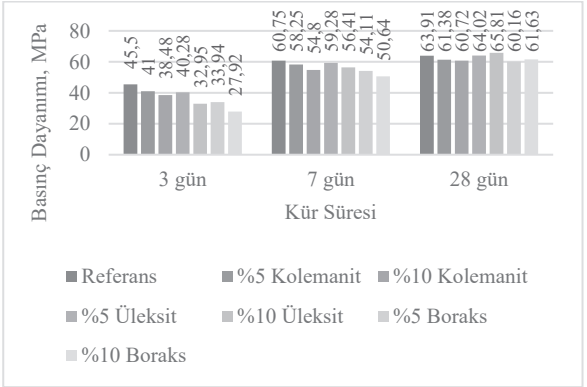
BULGULAR VE TARTIŞMA

Geopolimer harçların 3,7 ve 28 günlük birim ağırlık değerleri 2,22 ile 2,36 gr/cm^3 arasında elde edilmiştir. Buna göre artan kür süresi ile geopolimer harçların birim ağırlık değerleri artmış ve aktivatör yerine ikame edilen bor mineralleri birim ağırlık değerlerinde bir olumsuzluk oluşturmamıştır. Şekil 1'de geopolimer harç numunelerine ait eğilme dayanım değerleri gösterilmiştir. 3,7 ve 28 günlük eğilme dayanım sonuçlarına göre, referans harca kıyasla en fazla dayanım artışı %5 üleksit içeren (7,72 MPa ile %58 oranında artış) harçlarda görülmüştür.

Buna ilaveten boraks ve kolemanit ikamesi yapılan harçlarda farklı kür süreleri ve farklı bor oranlarında eğilme dayanımında artışlar görülmüştür. Şekil 2'de geopolimer harç numunelerine ait basınç dayanım değerleri gösterilmiştir. 3,7 ve 28 günlük basınç dayanım sonuçlarına göre en yüksek basınç dayanım değeri 28 gün kür edilen % 5 üleksit içeren geopolimer harçta olmuştur. Bu sonuçlara göre 28 gün sonunda referans ve bor ikameli harçların basınç dayanımları bir birilerine yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca harç numunelerin 7 gündeki basınç dayanımı artış hızı 28 güne göre daha fazla olmuştur.



Şekil 1. Eğilme dayanımı



Şekil 2. Basınç dayanımı

Ayrıca, harçların ultrasonik atımlı dalga hızları da ölçülmüştür. 3 günlük sonuçları 3,15-3,55 km/s arasında,7 günlük sonuçları 3,56-3,90 km/s arasında, 28 günlük sonuçları 3,91-4,08 km/s arasındadır. Artan kür süresi ile harç numunelerin ultrasonik dalga hızlarında artış görülmüştür.

SONUÇLAR

Geopolimer harç üretiminde alkali aktivatör olarak kullanılan NaOH ve Na_2SiO_3 karışımına %5 ve %10 oranında kolemanit, üleksit ve boraks ikame edilerek alkali aktivatöre muadil sonuçlar elde edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, geopolimer sistemlerde bor minerali ikamesinin farklı kür sürelerinde değişken özellik gösterdiği belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bor minerallerinin temini Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından sağlanmıştır.

REFERANSLAR

1. Shehata, N., Mohamed, O. A., Sayed, E. T., Abdelkareem, M. A., & Olabi, A. G. (2022). Geopolymer concrete as green building materials: Recent applications, sustainable development and circular economy potentials. Science of the Total Environment, 155577.
2. Revathi, T., & Jeyalakshmi, R. (2021). Fly ash–GGBS geopolymer in boron environment: a study on rheology and microstructure by ATR FT-IR and MAS NMR. Construction and Building Materials, 267, 120965.
3. Bagheri, A., Nazari, A., Sanjayan, J. G., & Rajeev, P. (2017). Alkali activated materials vs geopolymers: Role of boron as an eco-friendly replacement. Construction and Building Materials, 146, 297-302.
4. TS EN 196–1 (2016) Methods of testing cement—part:1 determination of strength. TSE, Turkish Standard, Ankara.

The Characteristics of Boron Modified Active Belite (BAB) Cement and its Utilization in Concrete

Aydın Sağlık

MSc. Civil Engineering, Head of Department
State Hydraulic Works, Technical Research & QC Departement, 06100/Ankara/TURKEY
(aydinsaglik@dsi.gov.tr)

1. INTRODUCTION

Boron modified active belite (BAB) cement, a hydraulic binder, is finely ground and an inorganic material and forms cement paste hardening with hydration reactions when mixed with water. This cement paste maintains its strength and stability by the means of stable hydrate phases formed after hydration. This definition is completely compatible with Portland cement definition in EN 197-1 standard. Main component of BAB cement clinker is di-calcium silicate (α and/or α'-C_2S modifications), which is in active belite phase. Other mineralogical components are tri-calcium aluminates (C_3A) and tetra-calcium alumina ferrite (C_4AF) phases. Difference of BAB cement clinker from Portland cement clinker is that the main component is hydraulically high active belite phase instead of the alite phase. Hydraulically hardening of BAB cement rely on hydration of active belite phase, but other cement phases can also play some roles in the hardening process.

Liquidus part of the CaO-B_2O_3-SiO_2 system suppresses the crystallisation of C_3S formation of boron containing C_2S solid solutions. It is stated that the α'-C_2S form can be stabilised by the inclusion of boron oxides [4]. Rapid cooling of the clinker assists in the stabilisation of this hydraulically active phase. In general, active-belite cements have lower early and higher later age strengths compared to alite-rich Portland cement.

According to the results of tests carried out on boron modified active belite (BAB) cement produced by adding one of the boron ores known as "Colemanite" to other cement raw materials (e.g. farine) before sintering, it has been determined that C_3S phase formed at high ratios in normal Portland cement did not form at all or formed in very small amounts. At the same time, when producing BAB cement, the production temperature in the rotary kiln does not exceed 1300°C and as such a decrease of about 25% in CO_2 emission is observed. In BAB cement, instead of C_3S (alite), one of the polymorphs of C_2S having α or α'-C_2S crystal structure forms; this belite phase is quite active and stable phase. It is for this reason that this cement has been named as boron modified active belite cement (BAB).

In this research, the chemical, physical and mechanical properties of boron modified active belite (BAB) cement were examined. The final composition of BAB cement contains about 3.0% (wt.) of B_2O_3 (boric oxide). The chemical composition of boron modified active belite cement has no C_3S, there is active and structurally stable α and/or α'- C_2S crystal phase in extremely high amounts and the rate of hydration is significantly higher than cement containing the β-C_2S phase; consequently, this results in the formation of a more compact and denser concrete microstructure. In normal conditions the hydration of the β-C_2S phase of cement is very slow as compared to that of C_3S and gaining strength values is lately. However, the final strength is the same or greater

than that for C_3S. Reaction of the β-C_2S (or the α- or α'-C_2S phases) and the reaction of the C_3S phase with water can be summarized as follows:

$$2C_3S + 6H_2O \rightarrow C\text{-}S\text{-}H\ (C_3S_2H_8) + 3Ca(OH)_2 \quad \text{(Fast Reaction)}$$
$$100 + 24 = 75 + 49$$
$$2C_2S + 4H_2O \rightarrow C\text{-}S\text{-}H\ (C_3S_2H_8) + Ca(OH)_2 \quad \text{(Slow Reaction)}$$
$$100 + 21 = 99 + 22$$

The hydration reaction of C_3S with water forms more than 2 times $Ca(OH)_2$ than that of C_2S. Calcium hydroxide constitutes about 20% or 25% by volume of Portland cement paste. This component is the weakest component in the concrete and it mostly tends to gather on the interfacial and transition zone between the aggregate and cement paste. Failure in concrete generally begins on the surface between aggregate and cement paste and continues. Another negative aspect with normal Portland cement (including C_3S) is that high calcium hydroxide formation leads to increase of porosity ratio of concrete. However, in concretes made with BAB cement with high α and/or α'- C_2S, the ratio of calcium hydroxide will be rather low and this will lead to less porosity ratios (capillary pores) and therefore strength and durability of concrete will be higher with a denser structure.

The fineness of BAB cement is a critical parameter because the strength development depends on the degree of fineness. In this research, the degree of fineness of BAB cement and normal Portland cement were chosen to be almost the same. The degree of fineness of both cements was around 3500 cm^2/g. For mass concrete structures the fineness of BAB cement is considered acceptable at around 3500 cm^2/g. However, when high early strength values are needed in structures such as concrete bridges, concrete roads and residence buildings and etc. it is possible to attain early strength development when using BAB cement as compared to normal Portland cement by increasing the fineness value of the BAB cement to 4000 ± 50 g/cm^2. Moreover, without increasing the fineness of the cement, high early strength values can easily be accomplished by using concrete chemical admixtures.

2. MATERIALS

Cement: All chemical, physical and mechanical tests of cements were conducted on BAB and CEM I 42.5R Portland cement conforming to EN 197-1 and manufactured at the Goltas Cement Factory, Isparta city, Turkey. The results of chemical analysis of the BAB cement are given in Table 1 and the results of the physical and mechanical tests of four different Blaine values of BAB cement are given in Tables 2 and 3. Moreover, some mechanical test results of normal Portland cement (CEM I 42.5R) conforming to EN 197-1 and very finely grounded Denizli BAB cement were given on Table 3.

Table 1. Results of Chemical Analysis of Goltas BAB Cement

Results of Chemical Analysis of BAB Cement. %	
Silicon Dioxide (SiO_2)	19.1
Aluminum Dioxide (Al_2O_3)	4.68
Ferric Oxide (Fe_2O_3)	3.42
Calcium Oxide (CaO)	57.1
Magnesium Oxide (MgO)	1.32
Chloride (Cl^-) (%)	0.001
Sulphur trioxide (SO_3)	2.68
Loss on Ignition	3.82
Insoluble Residue	0.70
Equivalent Alkalies ($Na_2O+0.658*K_2O$) ($Na_2O=0.34$ $K_2O=0.78$)	0.86

Boric Oxide (B_2O_3)	2.50-3.00
Clinker	86.1
Gypsum	4.85

Table 2. Results of physical test of Goltas BAB cement with different Blaine values

Test and Standard	Blaine-1	Blaine-2	Blaine-3	Blaine-4
Density, TS EN 196-6, g/cm^3	3.09	3.09	3.15	3.14
Specific Surface (Blaine), TS EN 196-6, cm^2/g	3562	3778	4056	4273
Setting Times, TS EN 196-3, (Initial and Final), Min.	145 - 180	130 - 180	100 - 145	90 - 125
Soundness, TS EN 196-3, (< 10.0 mm)	1.0	1.0	0.5	1.0
Standard Consistency Water. TS EN 196-3 (Normal Portland CEM I 42.5R Water = 28 g)	22.0	23.0	24.2	25.2

Table 3. Compressive strength development of Goltas BAB cements with different Blaine values, very finely grounded Denizli BAB cement and normal Portland cement CEM I 42.5R

Days	Compressive Strength Development of Goltas BAB Cement with Different Blaine Values, MPa				Denizli BAB Blaine: 4309 cm^2/g	Normal Portland CEM I 42.5R Blaine: 3380 cm^2/g
	Blaine-1 3562 cm^2/g	Blaine-2 3778 cm^2/g	Blaine-3 4056 cm^2/g	Blaine-4 4273 cm^2/g		
2	13.4	13.6	15.5	16.9	17.4	26.8
4	23.1	29.0	31.6	34.0	30.5	34.0
7	28.4	38.0	40.6	43.5	41.5	40.6
14	35.5	44.5	49.0	55.0	55.0	46.0
28	41.5	50.0	54.0	61.0	65.0	50.0
90	50.2	58.5	61.5	67.0	70.0	55.0
180	51.6	62.5	66.0	69.5	72.0	57.0
365	58.5	67.0	70.0	72.0	74.0	58.0

Aggregate: In concrete tests, three classes of crushed aggregate (two classes of coarse and one class of fine aggregate) were used. Some physical test results about the aggregates are given on Table 4. Type of crushed aggregate was limestone.

Table 4. Some physical test results of aggregates used in concrete specimens

Classes of Aggregates	Specific Gravity	Water Absorption (%)	Aggregate Ratios Used in Concrete Mixes (%)	Fineness Modulus of Fine Aggregate
Coarse Aggregate 1 (15-30 mm)	2.71	0.2	25.0	In Concrete F.M.= 2.63
Coarse Aggregate 2 (7-15 mm)	2.70	0.3	25.0	
Fine aggregate (0-7 mm)	2.70	1.2	50.0	2.57

3. EXPERIMENTAL STUDY

Cement Tests: the chemical, physical and mechanical tests conducted on both BAB and normal Portland cement produced at the Goltas Cement factory gave quite significant findings. All the results obtained with both cements are given in Tables 1 to 3. The most important characteristic of the BAB cement is that it has a very low heat of hydration even less than very low heat cement. The heat of hydration measurements was carried out with an isothermal conduction calorimeter for the BAB cement. Ordinary Portland cement and Portland cement plus fly ash and the results are given on Figs 1 and 2.

Concrete Tests: With the lights of cement test results, concrete tests were conducted. In concrete tests, by using both BAB and normal Portland cement produced at Goltas Cement factory, same kinds of tests were conducted and the results were compared with each other. In concrete tests, especially durability aspect and strength development of samples were investigated. All concrete mixtures prepared in the laboratory are given on Table 5 in detail.

Table 5. Cement, mixing water contents and w/c ratios of concrete designs prepared in the laboratory, no chemical admixture was used in the mixtures

Concrete Mixture Code	BAB Cement and OPC CEM I 42.5R Contents, kg/m^3	Mixing Water Content (No Chemical Admixture) kg/m^3	Water/Cement Ratio
BAB Cement Concrete Mixtures, (Slump: 15 cm and Water Bleeding Exist)			
BAB-1	250	200	0.80
BAB-2	275	200	0.73
BAB-3	300	200	0.67
BAB-4	325	200	0.62
BAB-5	350	200	0.57
BAB-6	375	200	0.53
BAB-7	400	200	0.50
BAB-8	450	200	0.44
BAB Cement Concrete Mixtures, (Slump: 10 cm and No Slump Loss)			
BAB-9	250	190	0.76
BAB-10	300	190	0.63
BAB-11	350	190	0.54
BAB-12	400	190	0.48
BAB-13	450	190	0.42
OPC Concrete Mixtures, (Slump: 15 cm and Slump Loss Exist)			
OPC-1	250	200	0.80
OPC-2	300	200	0.67
OPC-3	350	200	0.57
OPC-4	400	200	0.50
OPC-5	450	200	0.44

Concrete tests were carried out at the same amount of cement contents and same slump values with both cement types and all concrete mixes were made without using any chemical admixtures. The results of concrete mixes with different chemical admixtures will be given in the second part of research. At the beginning, the slump values of concrete mixes were chosen to be between 13 and 15 cm for pumpable concrete. However, it was observed that concrete mixes with BAB cement with a slump value of 15 cm showed some bleeding after moulding due to the slow hydration of BAB cement and less need of water. Because the rate of hydration of C_2S containing BAB cement is slow and for this reason concrete mixes were not being subjected to any slump loss for a period of time and there was a long enough time to work with the concrete to be placed in a structure. For this reason, it was decided that new concrete mixes should be made to obtain a slump value of 10 cm without showing any bleeding. With this method, 5% less mixing water was used in the concrete mixtures made with BAB cement resulting in a reduced w/c ratio. Whereas the concrete mixes with slump values of 15 cm were made with a mixing water content of 200 kg/m^3, the concrete mixes made with BAB cement and a slump value of 10 cm were made with a mixing water content of 190 kg/m^3. On the other hand, concrete mixes made with normal Portland cement with a slump value of 15 cm showed a significant level of slump loss. However, concrete mixes made with BAB cement with a slump value of both 10 cm and 15 cm did not show any significant slump loss for about 30 min. period.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Tests results obtained from both types of cement and concrete phases are given in this section. A comparison among measurements for the development of heat of hydration over time for the BAB cement, normal Portland cement and Portland cement plus fly ash using an isothermal conduction calorimeter at constant temperature of 20°C are given in Figures 1 and 2. In technical specifications for mass concrete, the limiting value for the heat of hydration is limited to 52.5 Cal/g for 7 days. In any case, the rate of heat of hydration of BAB cement at early age is very low and the cement significantly reduces the adiabatic temperature rise of concrete. Given this property, BAB cement has many advantages in terms of economical, technical and logistical points of view as compared to other types of cement and binders. In Figures 1 and 2, the rate of heat of hydration and total heat of hydration results of BAB cement, normal Portland cement and normal 65% Portland cement plus 35% fly ash are given comparatively.

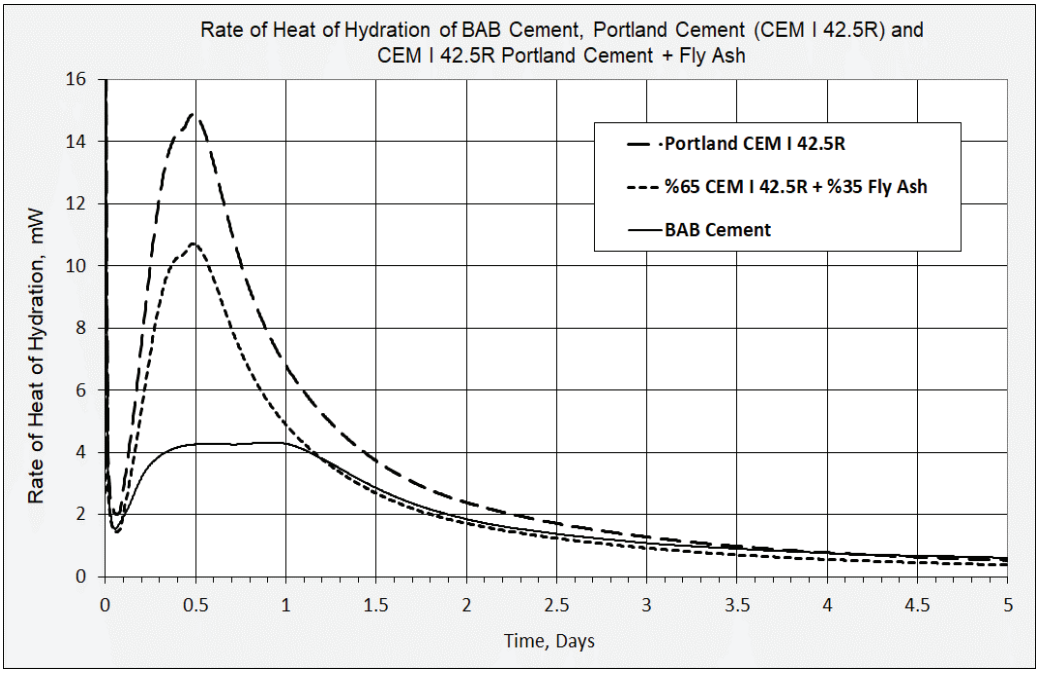


Figure 1. The results of the rate of heat of hydration of BAB cement. CEM I 42.5R Portland cement and 65% CEM I 42.5R+35% Fly ash with isothermal conduction calorimeter.

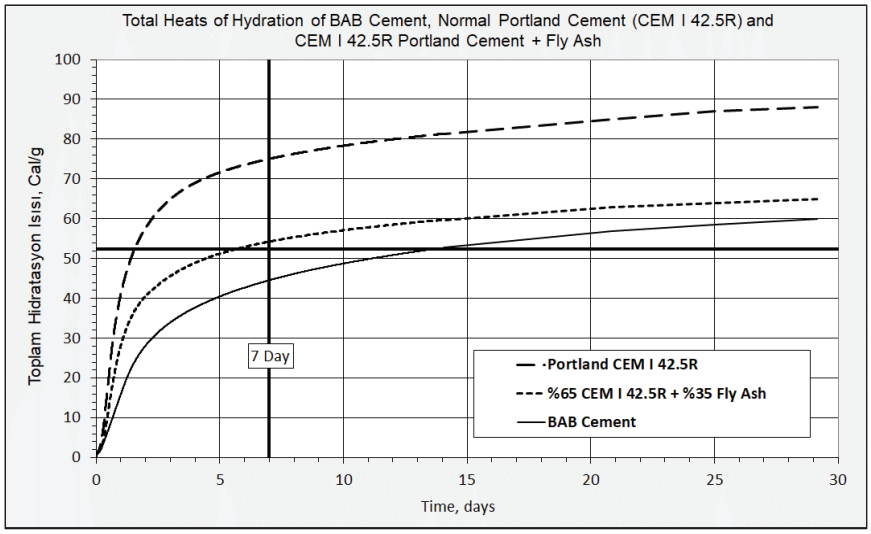


Figure 2. The results of the total heat of hydration of BAB cement. CEM I 42.5R Portland cement and 65% CEM I 42.5R+35% Fly ash with isothermal conduction calorimeter.

The heat of hydration of BAB cement is very low in comparison with other types of cement and binders. For this reason, BAB cement can be utilized in all mass concrete structures without taking any extra precautions such as the installation of pre-cooling and post-cooling systems. On the other hand, the strength development of BAB cement is also in good levels except for at early ages. In later ages, the strength of BAB cement exceeds that of normal Portland cement as can be clearly seen in Figure 3.

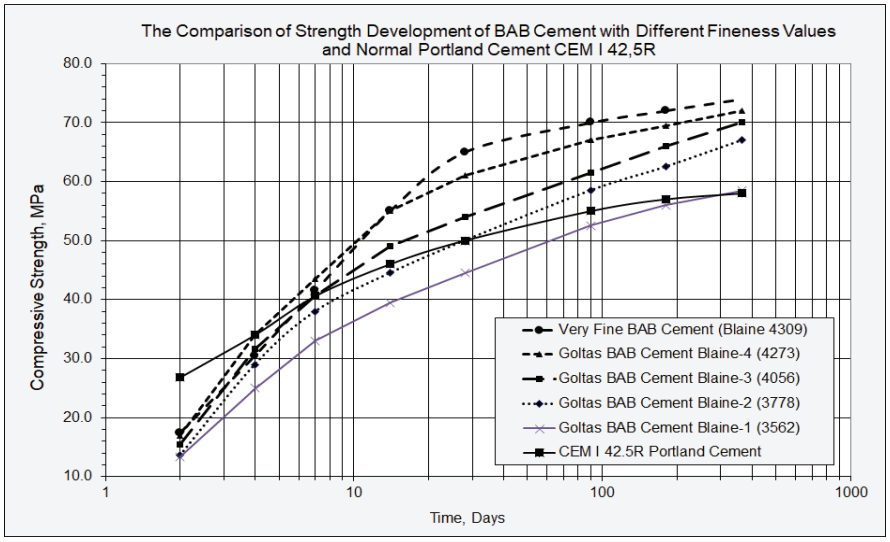


Figure 3. The strength developments of BAB cement with different Blaine fineness values and normal Portland cement.

Some experiments have been carried out with BAB cement in its concrete phase especially intended for measuring its durability and performance properties and considerable results have been attained. Studies were carried out with both cement types for quite a wide range of cement dosages (between 250 kg/m^3 and 450 kg/m^3) and tests were made for measurement of strength development, water permeability and resistance against chloride penetration. In Figures 4 and 5, the 7 and 28-day compressive strength values of concrete with different cement contents and with a slump value of 15 cm made with BAB cement and normal Portland CEM I 42.5R cement are given. The compressive strength changes with cement contents as is evident from the Figures. In Figures 6 and 7, values for concrete strength development for concrete having a 10 cm slump and made with BAB cement as compared to with a 15 cm slump made from normal Portland CEM I 42.5R cement. For these two cement types, a gap has been observed between the 7-day strengths of concrete specimens with 15 cm slump values. For the 28-day strengths, this gap disappears and the values were noted as almost the same. Moreover, concrete strength values of 10 cm slump concretes made with BAB cement are higher than concrete strength values of 15 cm slump concrete specimens made with normal Portland CEM I 42.5R cement at both the 7 day and 28-day cure.

Water permeability tests were carried out on concrete samples made with different cement contents of BAB cement and normal Portland cement according to EN 12390-8 Standard. From this work, a relation was obtained (shown in Fig. 8) that relates depth of water penetration to cement content. It has been determined that the degree of water permeability of concretes made with BAB cements is less than that of concretes made with normal CEM I 42.5R Portland cement. While concrete with 250 kg/m^3 cement content and with 10 cm slump value made with BAB cement was determined as almost impermeable against water and harmful chemicals, concrete made with BAB cement and 15 cm slump was determined almost impermeable to water. However, when concrete made of normal CEM I 42.5R Portland cement was examined, it has been determined that only concrete with 300 kg/m^3 normal Portland cement content and higher cement contents are almost impermeable against water.

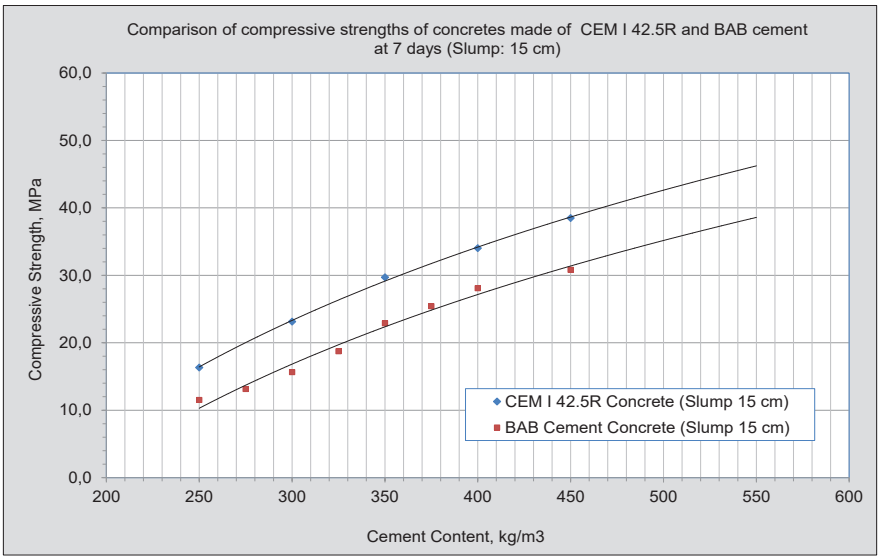


Figure 4. The comparison of 7 day strengths test results of BAB cement concrete and normal Portland cement concrete with different cement contents and slump value of 15 cm.

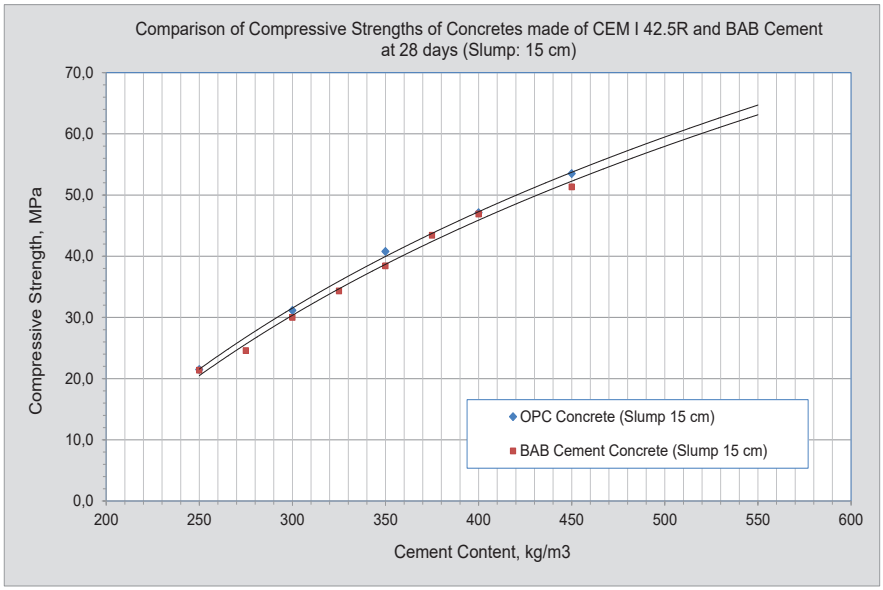


Figure 5. The comparison of 28 days strengths test results of BAB cement concrete and normal Portland cement concrete with different cement contents and slump value of 15 cm.

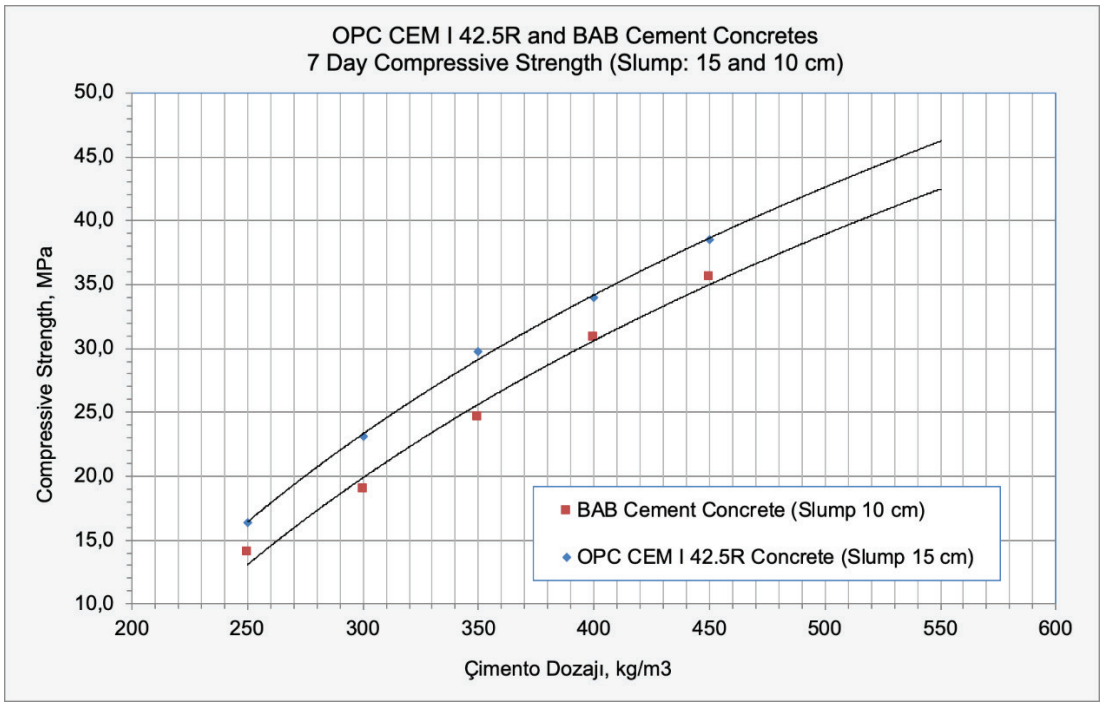


Figure 6. The comparison of 7 day strengths test results of BAB cement concrete and normal Portland cement concrete with different cement contents and slump value of 10 cm.

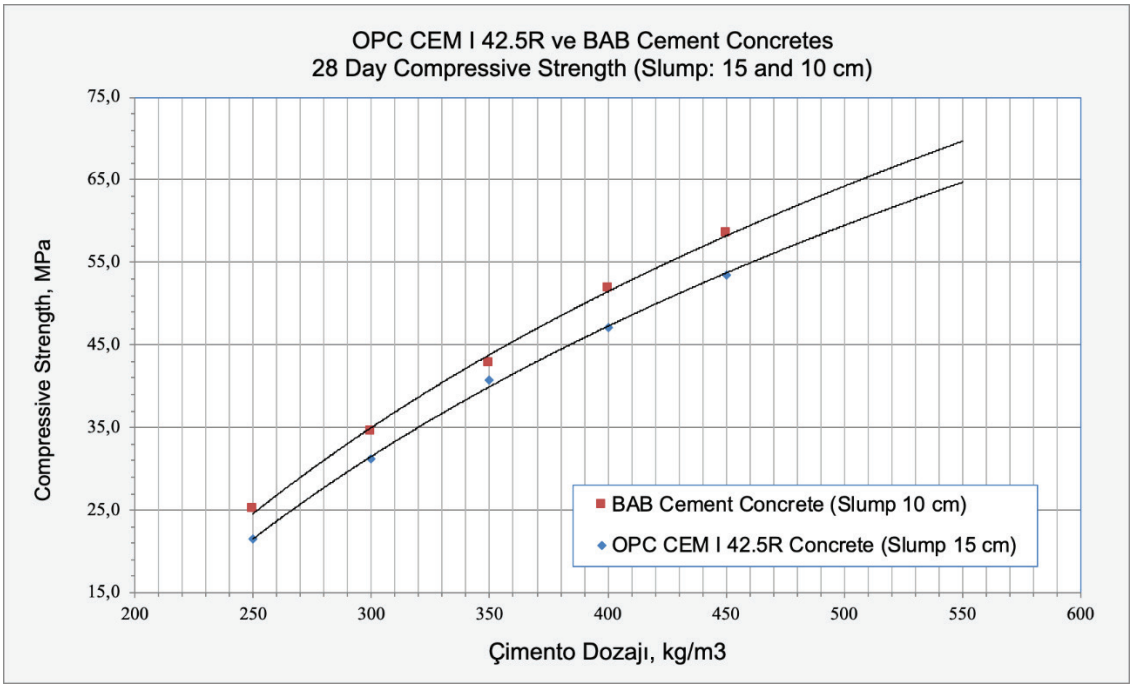


Figure 7. The comparison of 7 and 28 days strengths test results of BAB cement concrete and normal Portland cement concrete with different cement contents and slump value of 10 cm.

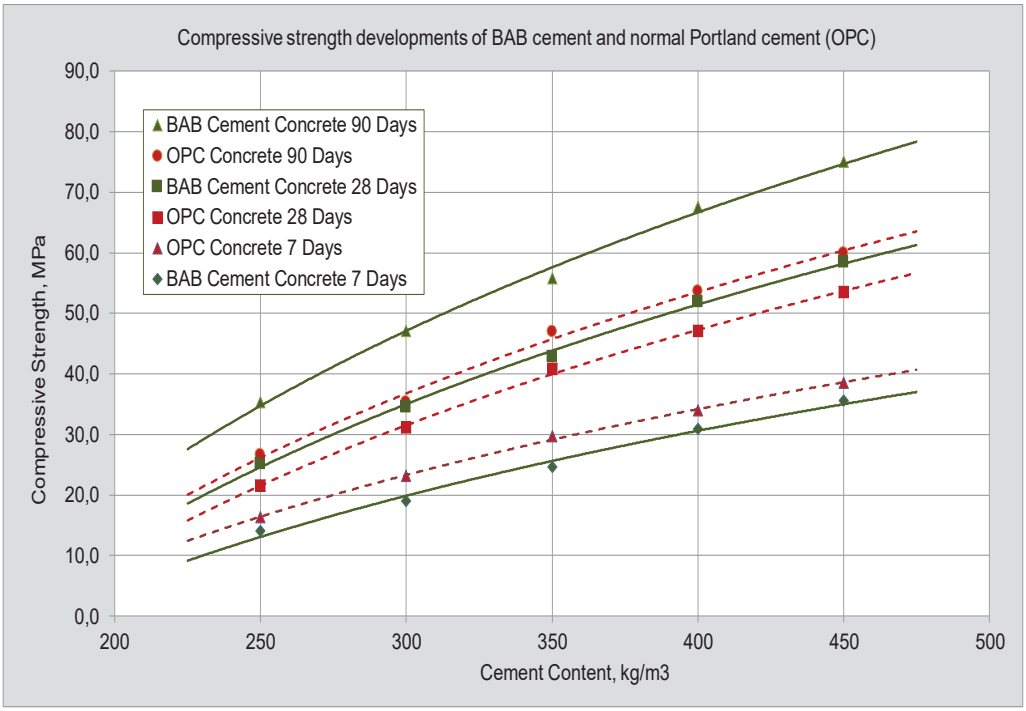


Figure 8. The comparison of 7- and 28-days strengths test results of BAB cement concrete and normal Portland cement concrete with different cement contents and slump value of 10 cm.

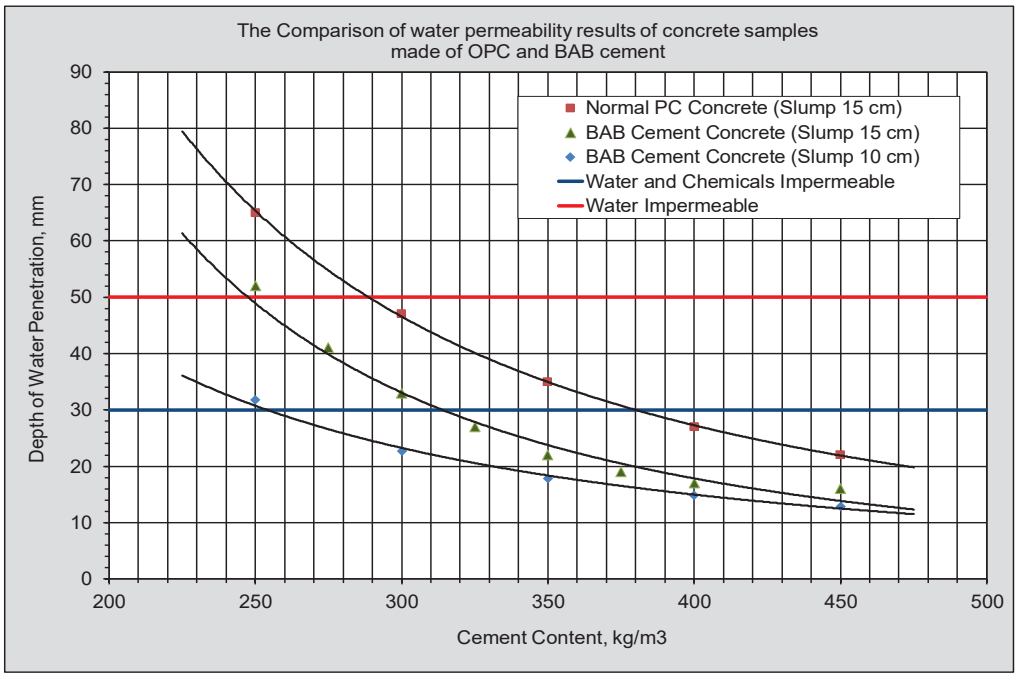


Figure 9. The comparison of water permeability of concrete samples.

In Table 6, test results for resistance to chloride penetration conducted according to ASTM C1202 are given. Results for concretes made with BAB cement with slump values of both 15 cm and 10 cm and concretes made with normal Portland cement with a slump value of 15 cm are provided. As can be clearly seen in Table 8, concretes made with the BAB cement are more resistive to chloride penetration than those made with normal CEM I 42.5R Portland cement. The resistance to chloride ion penetration of concrete made with normal Portland cement at 400 kg/m^3 cement content resulted in a high permeability class, whereas in comparison, concrete made with BAB cement, even a lower cement contents of 300 kg/m^3, resulted in a moderate permeability class. As a result, concrete made with BAB cement appears more durable than that made with normal Portland cement. The reasons

for this were explained in detail in the introductory section. The theory and the test results gave quite parallel findings.

Table 6. The test results of chloride penetration resistance of concrete samples

Concrete Mixture Code	Cement Content, kg/m3	Water Content kg/m3	w/c Ratio	28 Day Results		90 Days Results		Permeability Class
				Coulomb Value	Current, mA	Coulomb Value	Current, mA	
BAB Cement Concrete Mixtures with 15 cm Slump (Bleeding exist)								
BAB-1	250	200	0.80	**5315**	**256**	**4975**	**248**	High
BAB-2	275	200	0.73	**4725**	**245**	**4525**	**236**	High
BAB-3	300	200	0.67	**4461**	**227**	**3771**	**211**	Moderate
BAB-4	325	200	0.62	**4120**	**215**	**3357**	**173**	Moderate
BAB-5	350	200	0.57	**3622**	**193**	**3245**	**168**	Moderate
BAB-6	375	200	0.53	**3615**	**196**	**2767**	**142**	Moderate
BAB-7	400	200	0.50	**3588**	**194**	**2525**	**136**	Moderate
BAB-8	450	200	0.44	**2765**	**185**	**2245**	**132**	Moderate
BAB Cement Concrete Mixtures with 10 cm Slump (No bleeding and slump loss exist)								
BAB-9	250	190	0.76	**4725**	**225**	**4400**	**242**	Moderate
BAB-10	300	190	0.63	**3750**	**175**	**3560**	**188**	Moderate
BAB-11	350	190	0.54	**3460**	**190**	**2969**	**163**	Moderate
BAB-12	400	190	0.48	**3289**	**175**	**2420**	**143**	Moderate
BAB-13	450	190	0.42	**3010**	**163**	**2230**	**140**	Moderate
OPC Concrete Mixtures with 15 cm Slump (No bleeding and slump lost exist)								
OPC-1	250	200	0.80	**7125**	**325**	**6710**	**342**	High
OPC-2	300	200	0.67	**6325**	**312**	**5850**	**297**	High
OPC-3	350	200	0.57	**5023**	**234**	**4788**	**251**	High
OPC-4	400	200	0.50	**4833**	**240**	**4100**	**224**	Moderate
OPC-5	450	200	0.44	**4330**	**252**	**3500**	**220**	Moderate

BAB : Boron modified active belite cement. **NPC** : Normal Portland cement.

5. CONCLUSION

The partial test results of both cement and concrete with BAB and normal Portland cement showed that this new BAB cement could be used in all massive concrete and in some conventional concrete structures where durability is of main concern. Despite the fact that early strength development seemed to be disadvantageous as comparing to normal Portland cement, however, if necessary, by taking some precautions, this obstacle can be overcome most likely. During the pre-tests, a few chemical admixtures such as set-accelerator and high range water reducer were tried in concrete castings in order to investigate the early strength development of BAB cement concrete at 1, 3, 7 and 28 days. With a set-accelerator chemical admixture 5.0 MPa, 18.0 MPa and 29.0 MPa compressive strength values were obtained at 1, 3 and 7 days respectively. Also, with a high range water reducer chemical admixture 8.8 MPa, 31.2 MPa and 54.2 MPa compressive strength values were obtained at 1, 3 and 7 days respectively. If needed Blaine value of BAB cement can be increased by up to 4300 cm^2/g in order to obtain higher early strengths of concrete. Moreover, dynamic modulus of elasticity, velocity of longitudinal pulses and transit times were measured on both concrete specimens made with either BAB or normal Portland cement. The first results showed that there is no significant difference between the concrete specimens made with both cements.

In the second part of the research, more detailed research should be conducted; in particular, focus shall be placed on characterising the microstructure of concrete and the effects of mineral and chemical admixtures on the properties of concrete. As well as tests on concrete specimens made with different Blaine values of BAB cement will be carried out to investigate the durability against different environmental effects.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to deeply thank the General Directorate of State Hydraulic Works, Technical Research and Quality Control Department (DSİ-TAKK) and especially the TENMAK National Boron Institute (BOREN). The author is also grateful to the Turkish Cement Manufacturers Association (TCMA) for contributing to the creation of this article with useful information.

REFERENCES

[1] Türk. S.. G. Gürbüz. T. Ertün. A. Yeginobali (2006).“*Heat of hydration and shrinkage properties of Boron containing active belite cements*”. ConcreteLife'06 - International RILEM-JCI Seminar on Concrete Durability and Service Life Planning: Curing. Crack Control. Performance in Harsh Environments. RILEM Publications SARL. pp.397 – 404.

[2] Martin Schneider, The cement industry on the way to a low-carbon future, Cement and Concrete Research, The 15th International Congress on the Chemistry of Cement, Prague, Czech Republic, September 16–20, 2019.

[3] Recent progress in low-carbon binders, Caijun Shi, Bo Quu, John L. Provisb,, Cement and Concrete Research, The 15th International Congress on the Chemistry of Cement, Prague, Czech Republic, September 16–20, 2019.

[4] Hewlet. P. C. (1998). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th Edition. London. UK.

[5] Theodor Staněk a. Petr Sulovský. “*Active low-energy belite cement*”. Cement and Concrete Research 68 (2015) 203–210. 2014 Published by Elsevier Ltd.

[6] D. Koumpouri. G.N. Angelopoulos. “*Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement*”. Cement and Concrete Composites 68 (2016) 1-8. 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

[7] Larbi Kacimi. Angélique Simon-Masseron. Souria Salem. Abdelhamid Ghomari. Zoubir Derriche. “*Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity*”. Cement and Concrete Research 39 (2009) 559–565. 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

[8] Ana Cuesta. Enrique R. Losilla. Miguel A.G. Aranda. Jesús Sanz. Ángeles G. De la Torre. “*Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants*”. Cement and Concrete Research 42 (2012) 598–606. 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

[9] “Mass Concrete” reported by ACI Committee 207.1R-05. ACI Materials Journal; November 1996.

[10] Jinyu. L.. Peng Xiaoping. Cao Jianguo. Chen Gaixin. Tian Juntao. Wang Xiujun. Lin Li. Wang Aiqin. Sui Tongbo. Wen Zhaijun. Zhang Chaoran and Shi Zhenhuan. “*Development and research of high belite cement dam concrete with low heat and high crack resistance*”. China Institute of Water Resource and Hydropower Research. Beijing. 100038. PRC. China Institute of Building Materials Research. Beijing. 100024. PRC. China Three Gorges Construction Corporation General. Yichang County. Hubei. Province. 443100. PRC.

[11] Tongbo S.. Lei F.. Zhaijun W.. Jing W.. Zhonglun Z.. “*Study on the Properties of High Strength Concrete Using High Belite Cement*”. Journal of Advanced Concrete Technology. Vol. 2. No.2. pp. 201-206. Japan Concrete Institute. 2004.

New Developments in Fixing Boron Compounds in Wood

Sema Aysal Keskin[1] and Hamiyet Şahin Kol[2]

[1]Karabük Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endsütri Mühendisliği Bölümü, Karabük
(semaaysal@karabuk.edu.tr)
[2]Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Karabük
(hsahinkol@karabuk.edu.tr)

INTRODUCTION

Because they offer strong defense against wood-decaying fungus and wood-destroying insect, boron compounds are commonly utilized indoors. These chemicals are preferred on protection of either solid wood or composite materials based on wood (Kartal vd. 2003). Due to the solubility of boron compounds in water, they can move easily through wood, but when they come into contact with water, they may also move easily away from the material (Lloyd vd., 2001). As boron molecules cannot adhere to the wood cell wall, this simple removal is generated (Can 2018). The synthesis of complexes between the tetrahydroxyborate ion [B(OH)]4- and polyols of molecules (vitamins, coenzymes, etc.) important for wood-decaying fungus and wood-destroying insects is a key mechanism for biocidal effect of boron (Freeman vd. 2009). These complexes alter the structure of molecules necessary for the development of fungus and insects, hence inhibiting their growth. When exposed to water, boron compounds can easily leave the wood because they do not chemically bond with the components of the cell wall. The bonding of boric acid with wood involves physical adsorption. The quick removal of boron from wood can be explained by the fact that boron compounds establish Van der Wals and hydrogen bonds with the constituents of cell walls. These weak bonds can rapidly break under adverse conditions when they come into touch with water (Ramos vd., 2006). When wood is exposed to water, the boron-oxygen bonds are easily broken and leached away (Yalınkılıç vd., 1999).

In order to keep boron compounds from leaching out of wood without losing their ability to act as a biocide, numerous experiments have been conducted. In this study, some current investigations on removing boron from wood are examined, and details on changes over the past decade are provided.

METHODS

It has been noted that a wide range of compounds have been employed in the fixation of boron. Some of them have synthetic origins, while others have organic origins.

RESULTS AND DISCUSSION

The majority of the research under consideration found an increase in the leaching resistance of boron. Some of the methods have been found to be uneconomical to utilize, while others are simple to market.

Table 1. Scholarly investigations on boron fixing.

Fixing Material	Achivements	Source
To reduce the leachability of fire retardants by treating the wood with Melamine Formaldehyde Resin / Guanyl-Urea Phosphate/Boric Acid solution with using in-situ polymerization.	According to the findings, MF resin may encapsulate boric acid and increase leaching resistance.	Lin et al., 2020
Leaching and fungus resistance of beech plywood prepared with tannin-boron (TB) complexes were investigated.	The panels made of TB-treated veneers shown a significant resistance to biological attack following tests of severe leaching, according to the findings	Efhamisisi et al., 2017
Disodium octaborate tetrahydrate (DOT) mixed with an organic polymer emulsion based on nanometric acrylics was applied to *Pinus taeda* and *Populus* sp wood.	Even in extremely humid conditions, the organic polymer used at the lower concentration increased the permanence of boron inside the wood. The anti-leaching product and DOT together exhibit exceptional fungicidal characteristics.	Ibanez et al.,2021
The main objective of this study was to increase the dimensional stability and resistance of wood to fungi by impregnating poplar wood with beeswax in various concentrations as well as in combination with boric acid.	The greatest outcome was obtained when beeswax and boric acid were combined; even after leaching, there was no reduction in the preventive effectiveness against fungal degradation. Although it is not cost-effective to employ this protective solution for industrial applications, it may be used to household (kitchen utensils) and artistic (sculptures) usage.	Efhamisisi and Ahmadi, 2018
In-situ graft polymerization of ε-caprolactone (CL) was studied for its potential to limit boric acid (BA) leaching from wood, and to increase the dimensional stability and biological durability of wood against *Coniophora puteana* and *Trametes versicolor* fungi	Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) analysis revealed that in situ graft polymerization of CL is not an effective method to prevent BA leaching from wood.	Ermeydan et al., 2019

CONCLUSION

For the wood protection industry, it is crucial to find a solution to the washing problem for boron, which has a low harmful effect on human health but an effective inhibitor of wood-rotting fungus and insects. It has been discovered that there are studies that can be utilized commercially and approaches that cannot be used industrially when the research performed in the past decade are analyzed.

REFERENCES

Can, A., Su itici maddeler ile kombine edilmiş bazı emprenye maddelerinin performansının incelenmesi. Bartın Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018

Efhamisisi, D., Ahmadi, P. Effect of the beeswax and its combination with boric acid on the dimensional stability and fungal resistance of poplar wood. Forest and Wood Products, 71(2), 173-184, 2018

Efhamisisi, D., Thevenon, M. F., Hamzeh, Y., Pizzi, A., Karimi, A., Pourtahmasi, K. Tannin-boron complex as a preservative for 3-ply beech plywoods designed for humid conditions. Holzforschung, 71(3), 249-258, 2017

Ermeydan, M. A., Kartal, Z. N., Tomak, E. D., Effect of process variations of polycaprolactone modification on wood durability, dimensional stability and boron leaching. Holzforschung, 73(9), 847-858, 2019

Freeman MH, Mcintyre CR, Jackson D, A Critical and Comprehensive Review of Boron in Wood Preservation, Proc., Am. Wood Prot. Assoc. – AWPA 105:279-294, 2009

Ibanez, C. M., Camargo, Á., Gherscovic, D., Camera, R., Application of Nanometric Acrylics to Reduce Boron Leaching, Pro Ligno, 17(3), 2021

Kartal, S.N. and Imamura, Y.Leaching characteristics, decay and termite resistance of treated wood with boron compounds, N'-N-(1,8-naphthalyl) Hydroxylamine (NHA-NA), and Hydroxynaphthalimide (NHA-H), 34th IRG Annual Meeting, May, Brisbane, Queensland, Australia, IRG-WP 03-30307, 2003

Lin, C. F., Karlsson, O., Mantanis, G. I., Jones, D., Sandberg, D. Fire retardancy and leaching resistance of pine wood impregnated with melamine formaldehyde resin in-situ with guanyl-urea phosphate/boric acid. In International Scientific Conference on Woods & Fire Safety (pp. 83-89), Springer, Cham, 2020

Lloyd JD, Fogel JL, Vizel A, The use of Zirconium as an inert fixative for borates in Preservation. International Research Group on Wood Preservation, Stockholm, Sweden. IRG/WP 01-30256, 2001

Ramos AM, Caldeira JF, Botelho C, Boron fixation in wood: studies of fixation mechanisms using model compounds and maritime pine. Holz als Roh- und Werkstoff, 64(6):445-450, 2006

Yalınkılıç, M.K., Gezer, E.D., Takahashi, M., Demirci, Z., Ilhan, R., Imamura, Y., Boron addition of non-or low-formaldehyde cross-linking reagents to enhance biological resistance and dimensional stability of wood, Holz als Roh und Werkstoff, 57: 351-357, 1999

TARIMDA BOR UYGULAMALARI

BORON APPLICATIONS IN AGRICULTURE

Functions of Boron in Plant Growth

İsmail Çakmak

Sabancı University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, 34956 Istanbul
(cakmak@sabanciuniv.edu)

Boron deficiency: a common micronutrient deficiency in cultivated soils

Boron (B) deficiency is one of the most common micronutrient deficiencies occurring in crop plants, especially in soils with low pH and low organic matter. In some of the publications it has been indicated that among all micronutrients, B deficiency is the most prevalent micronutrient deficiency in crop production systems. Usually, B exists in soil solution in form of uncharged boric acid (H_3BO_3), and therefore it is very vulnerable to leaching below the rooting zone in rainy regions. In high pH soils with low organic matter, adsorption of B to clay minerals represents the major reason for low amount of plant available B. It is known that major proportion of soil B exists in organic matter. Soil acidity is a well-documented growth-limiting problem in many soils which is usually ameliorated by applying lime ($CaCO_3$). However, liming of acid soils is known to induce B deficiency in plants by reducing solubility and availability of B to plant roots.

Boron has vital physiological functions in plants

With the onset of B deficiency, plants show quick and strong physiological and morphological changes, especially in fast growing organs of plants such as root tips and generative parts of plants. Boron represents an essential constituent of cell walls and required for the formation, function and structural stability of cell walls. Just a few hours withholding B in growth medium results in severe impacts on function and mechanical properties of cell walls which is probably the leading factor for the rapid retardation in elongation of roots and shoot tips and inhibition of pollen tube growth. As shown in Figure 1, young soybean plants are very sensitive to low supply of B and show rapid decline in growth of roots and shoot tips.

Boron has also important stress-mitigating effects in plants, especially in case of aluminium (Al) toxicity in acid soils, radiation and temperature stress and pathogenic infections. Published results show that improving B nutritional status of plants contributes to better tolerance to heat stress and radiation damage, probably by increasing antioxidatlive defence mechanisms against stress-induced reactive oxygen species (ROS). Similarly, B was found to be protective against detrimental effects of Al toxicity in plants, especially on root growth and elongation. By affecting cell wall strength, B has also a protective role against pathogenic infection.

Reproductive growth of plants shows high sensitivity to low B supply. Boron has a key role in pollen viability and pollen tube-growth and consequently, failure of seed setting is common under B-deficiency growth conditions. This particular role of B in seed setting is related to cell wall rhamnogalacturonan-II (RG-II) complex, which is required for proper pollen tube elongation. More than 90% of RG-II molecules in cell walls has been shown to form a complex with B, and this RG-II-B complex affects the pollen tube growth and pollination.



Fig. 1: Effect of increasing B supply (from left to right as μM: 0; 0.1; 1 and 5) on shoot and root growth of 18-days-old soybean plants.

Correction of boron deficiency

There are several agronomic options to correct B deficiency in plants. Boron can be applied to plants either to soil or foliarly. Foliar B applications are very common among the farmers. However, since B is not mobile in most of the plant species, it is advised to spray B to plant foliage a few times to ensure better B nutrition. Alternatively, application of slow-release B fertilizers releasing B during the entire growth season could be more desirable. Here, colemanite can be considered as a relevant B-product for the slow-release and long-lasting supply of B to plant roots. Today, there is a growing interest in adding B in the NPK fertilizers in form of colemanite.

Conclusions

As indicated, B is re-translocated very poorly in most of the plant species. Therefore, fast growing plant parts such as root and shoot tips often suffer from B deficiency stress and their growth is slowed down or stopped immediately if B is deficient in growth medium. This finding underlines the importance and relevance of continuous supply of B to roots during the entire growth period of plants which can be achieved only by using less soluble, slow-release boron fertilizers.

References

Brown, P.H., Bellaloui, N., Wimmer, M. et al. (2002) Plant Biol. 4: 205– 223.
Cakmak, I., Römheld, V. (1997) Plant and Soil, 193: 71-83.
Dumont, M., Lehner, A., Bouton, S. et al. (2014). Ann. Bot. 114: 1177–1188
Marschner, P. 2012: Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants, 3rd Ed. Academic Press

Effect of Mannitol on Boron Transport in Broad Bean Plant

Hanife Akça[1], Mehmet Burak Taşkın[1], Okan Karaboya[1], Şevval Öztürk[1], Havva Taşkın[2], Selver Kan[3], Aydın Güneş[1]

[1]Department of Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture, Ankara University, Ankara, Turkey (hmert@ankara.edu.tr, mbtaskin@ankara.edu.tr, okankaraboya@gmail.com, ztrksvvl@gmail.com, agunes@agri.ankara.edu.tr)
[2] Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Forestry, General Directorate of Agricultural Research and Policies, Ankara Turkey (havva.taskin@tarimorman.gov.tr,)
[3]Graduate Institute of International Development, Agriculture and Policy, University of Reading, Whiteknights, Reading, UK (selver.kan@prg.reading.ac.uk)

INTRODUCTION

Boron (B) is an element that has important roles in plant cell wall stability, photosynthesis and pollen germination (Du et al. 2020). In order to ensure yield and quality in plants, it is necessary to eliminate B deficiency. The effectiveness of boron depends on the understanding of its transport mechanisms in the plant. In most plant species, B is immobile in the phloem and transport of B within a plant occurs mainly by transpiration (Poss et al. 1999). Foliar application of B can increase the concentration of B in leaves, grains and fruits, and it can be transferred from lower leaves to upper leaves or mature leaves to reproductive organs via phloem (Liu et al. 2012). However, the efficiency of foliar application of B to overcome B deficiency in plant depends on the ability of B to form complexes with some metabolites and the mobility of B through the phloem (Brown and Shelp 1997). These metabolites are polyols such as mannitol and sorbitol (Will et al. 2011). Sugar alcohols, especially mannitol and sorbitol, form complexes with B and act as a driving force in transporting B to target organs in the plant. Based on this mechanism, in this study; Etidot-67, which is widely used in plant production, is applied to the nutrient solution and from the leaf alone and together with mannitol, to reveal the effect of the mannitol on growth and B concentrations of broad bean.

MATERIALS AND METHODS

One-week-old broad bean seedlings were grown in each 13 L plastic containers with Hoagland nutrient solution. Etidot-67 ($Na_2B_8O_{13}.4H_2O$, 20.8% B) was applied as a B source in the experiment. The treatments were as follows; (i) 0.033 mg B L^{-1} (control), (ii) 0.33 mg B L^{-1} from solution, (iii) 300 mg B L^{-1} from leaf, (iv) 0.33 mg B L^{-1}, from nutrient solution + 3000 mg L^{-1} mannitol, (v) 300 mg B L^{-1} + 3000 mg L^{-1} mannitol as foliar application of B. After three-weeks of the growth, the plants were harvested and divided into three parts as young part, old part and roots. Foliar boron and mannitol applications were started after the seedlings were one-week-old, and the materials were applied to the old leaves by brushing. The sum of old and young parts is called vegetative part. All plant parts were thoroughly washed using tap water and then pure water. Fresh and dry weights of the harvested plants determined and all plant samples were ground for B analysis. Boron concentrations were determined in all plant parts according to Wolf (1974). Analysis of variance was performed and significant differences among treatment means were calculated according to Duncan's multiple range test ($P<0.05$) and also compared by descriptive statistics (±SE).

RESULTS AND DISCUSSION

The effect of B applied from the solution and the leaves alone and with mannitol on the vegetative part fresh and dry weights of the broad bean plant was not statistically significant, but the root fresh weight increased statistically when B was applied from the solution alone as compared to the control (Table 1). Boron applications from nutrient solution and leaf alone and with mannitol increased the B concentration in different parts of the broad bean plant, and this increase was found to be statistically significant in young and old parts (Table 2).

Table 1. The effect of B applied from nutrient solution and foliar with and without mannitol (M) on vegetative parts and root fresh and dry weight of broad bean plant

Treatments	Vegetative parts		Roots	
	Fresh weight (g plant^{-1})	Dry weight (g plant^{-1})	Fresh weight (g plant^{-1})	Dry weight (g plant^{-1})
Control	10.3±0.36	1.12±0.06	3.18±0.45 b	0.16±0.02
B Solution	12.6±0.61	1.34±0.09	7.70±1.08 a	0.35±0.07
B Foliar	10.7±1.06	1.23±0.15	3.86±0.80 b	0.23±0.05
B+M Solution	11.5±0.86	1.28±0.09	4.37±0.56 b	0.23±0.04
B+M Foliar	9.99±1.50	1.20±0.17	2.72±1.03 b	0.16±0.07
F value	1.22^{ns}	0.49^{ns}	5.71*	2.35^{ns}
LSD	-	-	2.48	-

ns: not significant; *: p<0.05.

The highest boron concentration was obtained by foliar application of B with mannitol in both young and old parts. Similar results had been previously observed by Fernandez and Eichert (2009), they suggested that foliar B with polyol applications increase B absorption and transport in plants.

Table 2. The effect of B applied from nutrient solution and foliar with and without mannitol (M) on young part, old part and root of broad bean plant

Treatments	B, mg kg^{-1}		
	Young part	Old part	Root
Control	106±6.97 c	96.1±5.95 b	49.8±3.38
B Solution	117±6.65 bc	106±19.2 b	52.9±5.61
B Foliar	176±20.3 ab	128±10.6 b	55.0±2.51
B+M Solution	166±30.4 abc	104±21.4 b	75.5±25.3
B+M Foliar	192±23.9 a	174±12.1 a	84.1±15.0
F value	3.52*	4.45*	0.32^{ns}
LSD	60.3	45.1	-

ns: not significant; *: p<0.05.

CONCLUSION

According to the results obtained from this study, it can be concluded that applying B with mannitol both for root or foliar increases the effectiveness. Boron uptake and transport mechanisms are showing great differences in plants, it is useful to investigate the effectiveness of mannitol or other polyols in different plants.

REFERENCES

Brown P. H., Shelp B. J., Boron mobility in plants. Plant Soil 193 85-101, 1997

Du W., Pan Z.Y., Hussain S. B., Han Z.X., Peng S.A., Liu Y.Z., Foliar supplied boron can be transported to roots as a boron-sucrose complex via phloem in citrus trees. Front. Plant Sci. 11 250, 2020

Liu G. D., Wang R. D., Wu L. S., Peng, S. A., Wang Y. H., Jiang C. C., Boron distribution and mobility in navel orange grafted on citrange and trifoliate orange. Plant Soil 360 123-133, 2012

Fernandez V., Eichert T., Uptake of hydrophilic solutes through plant leaves: current state of knowledge andperspectives of foliar fertilization. Crit. Rev. Plant Sci. 28 36-68, 2009

Poss J. A., Grattan S. R., Grieve C. M., Shannon M. C., Characterization of leaf boron injury in salt-stressed Eucalyptus by image analysis. Plant Soil 206 237-245, 1999

Will S., Eichert T., Fernández V., Möhring J., Müller T., Römheld V., Absorption and mobility of foliar-applied boron in soybean as affected by plant boron status and application as a polyol complex. Plant Soil 344 283-293, 2011

Comparison of Nano-Calcium Borate and Other Boron Sources in Boron Uptake and Transport of Sunflower Plant

Burcu Aydoğan[1], Mehmet Burak Taşkın[2], Hanife Akça[2], Ebru Karaçay[1], Derya Maraşlıoğu[1], Aydın Güneş[2]

[1]Eti Maden Operations General Directorate Technology Development Department, Ankara
(burcuyildiz@etimaden.gov.tr, ekaracay@etimaden.gov.tr, dmaraslioglu@etimaden.gov.tr)
[2]Department of Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture, Ankara University, Ankara
(mbtaskin@ankara.edu.tr, hmert@ankara.edu.tr, agunes@agri.ankara.edu.tr)

INTRODUCTION

Sunflower (*Helianthus annuus*) is one of the most important oilseed plants known for its high oil quality and content. Sunflower is among the plants with a high need for boron (B) Souza et al. 2004). In order to meet the B requirements of plants; disodium octaborate tetrahydrate (Etidot-67, $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$; 20.8% B), borax ($Na_2B_4O_7.10H_2O$; 11% B), sodium tetraborate ($Na_2B_4O_2.5H_2O$; 14% B), boric acid (H_3BO_3; 17% B), ulexite ($NaCaB_5O_9$. $8H_2O$, 13.3% B) and colemanite ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$; 15.8% B) are commonly used (Güneş et al. 2017). The increase in soil and environmental pollution due to the intensive use of fertilizers and the gradual depletion of raw material resources used in fertilizer production make more effective use of fertilizers necessary in terms of sustainability. Next-generation smart fertilizers such as nano-fertilizers may have the potential to serve this purpose. The efficiency of fertilizer use can be increased by the use of nanotechnology for agricultural purposes and the development of controlled release fertilizers and their use. Since nano-molecules are smaller than 100 nm, their uptake and transport by plants may be superior to the bulk form of these molecules. Thus, the effect of that nutrient can be increased by consuming less nutrient. Less fertilizer consumption, on the other hand, can be effective in preventing environmental pollution caused by fertilizers and in terms of efficient use of resources (Taskin and Gunes 2022). In this study, it was aimed to compare the efficiency of nano-calcium borate in B uptake and transport in sunflower plant with different boron fertilizers such as colemanite and Etidot-67 which are widely used.

MATERIALS AND METHODS

One-week-old four sunflower seedlings were grown in each 13 L plastic containers with Hoagland nutrient solution. The content of the Hoagland nutrient solution used in the experiment was 1.25 mM KH_2PO_4, 3.25 mM $Ca(NO_3)_2.4H_2O$, 1 mM NH_4NO_3, 4.25 mM KNO_3, 1 mM $MgSO_4.7H_2O$, 40 µM FeEDDHA, 5 µM $MnSO_4.H_2O$, 4 µM $ZnSO_4.7H_2O$, 0.75 µM $CuSO_4.5H_2O$ and 0.5 µM $Na_2Mo_4.2H_2O$. Boron treatments is as follows; 0.03 mg B L^{-1} as a control, 0.3 mg B L^{-1} nano-calcium borate (14.3% B), 0.3 mg B L^{-1} colemanite and 0.3 mg B L^{-1} Etidot-67, respectively. After three-week of the growth, the plants were harvested and divided into three parts as young part, old part and roots. The sum of old and young parts is called vegetative part. All plant parts were thoroughly washed using tap water and then pure water. Fresh and dry weights of the harvested plants weighed and all plant samples were ground for B analysis. Boron concentrations were determined in all plant parts according to Wolf (1974). Analysis of variance was performed and significant differences among treatment means were calculated according to Duncan's multiple range test ($P<0.05$) and also compared to descriptive statistics (±SE).

RESULTS AND DISCUSSION

Boron treatments did not have a significant effect on both fresh and dry weights of vegetative parts and roots of sunflower plants (Table 1). Boron concentrations of different parts of the

sunflower plant increased depending on the boron treatments. Similarly, Krudnak et al. (2013) reported that B treatments increased the leaf B concentration in sunflower plants, compared to control. These increases were not significant in the older part of our study.

Table 1. The effect of boron applied from different sources on fresh and dry weights of different parts of sunflower plant

Treatments	Vegetative parts		Roots	
	Fresh weight (g plant^{-1})	Dry weight (g plant^{-1})	Fresh weight (g plant^{-1})	Dry weight (g plant^{-1})
Control	75.4±5.88	5.11±0.17	17.3±0.80	0.42±0.02
Nano-calcium borate	74.6±7.17	5.10±0.49	16.1±1.61	0.45±0.06
Colemanite	73.5±4.96	4.75±0.30	17.3±1.18	0.44±0.05
Etidot-67	71.6±3.26	4.90±0.33	15.3±2.40	0.43±0.08
F value	0.09^{ns}	0.26^{ns}	0.36^{ns}	0.08^{ns}

ns: not significant.

The highest B concentration of young parts was obtained from Etidot-67 and nano-calcium borate treatments. This was followed by the colemanite treatment. Boron transport from old tissues to young parts is limited in plants. However, in our study, B was found in young parts in a close amount to that in old parts. This result, which is obtained especially in the young parts, is important due to boron treatments. The highest boron concentration in the root part of sunflower plants was obtained with Etidot-67 treatment (Table 2).

Table 2. The effect of boron applied from different sources on B concentrations of different parts of sunflower plant

Treatments	B, mg kg^{-1}		
	Young part	Old part	Root
Control	96.5±12.4 c	91.4±12.3	115±10.6 b
Nano-calcium borate	145±16.5 ab	119±21.5	171±8.79 b
Colemanite	121±10.3 bc	138±13.7	198±47.1 b
Etidot-67	174±13.6 a	137±37.9	292±33.3 a
F value	6.12*	0.85^{ns}	6.17*
LSD	41.2	-	91.3

ns: not significant; *: $p<0.05$.

CONCLUSION

In terms of boron uptake and transport, nano-calcium borate, like its natural form colemanite, is extremely poorly soluble in water and gave results similar to Etidot-67, which has extremely high water solubility. These results are promising. According to the results of this study, it has been suggested to conduct studies on different plants and at different doses.

REFERENCES

Souza A., de Oliveira M. F., Castiglioni V. B. R., The boron on sunflower crop. Semina: Ciências Agrárias 25 27-34, 2004.

Güneş A., Çakmak G., Gezgin S., Kalınbacak K., Özcan H., The importance of boron for plants. BORON 2 168-174, 2017.

Krudnak A., Wonprasaid S., Machikowa T., Boron affects pollen viability and seed set in sunflowers. African J. Agric. Res.8 162–166, 2013.

Taskin M. B., Gunes A., Iron Biofortification of Wheat Grains by Foliar Application of Nano Zero-valent Iron (nZVI) and Other Iron Sources with Urea. J. Soil Sci. Plant Nutr. 1-11, 2022.

Wolf B., Improvements in the azomethine-H method for the determination of boron. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 5 39-44, 1974.

Impact of Boron Fertilization on Seed Yield Of Soybean (*Glycine Max*)

Yasin, S[1]*, Zamir, F[2], Saleem, M[2]*, Khanzada, S[3].

[1]Oil Seeds Research Institute Tandojam- Pakistan
[2]Department of Soil Science, Faculty of Crop Production; Sindh Agriculture University Tandojam- Pakistan
[3]Plant Physiology and biotechnology research Institute Tandojam- Pakistan

INTRODUCTION

Soybean is a legume that originated in East Asia (Weerasekara et al., 2021). Soybeans are kind of legumes that cultivated in tropical, subtropical, and temperate areas of the world. Soybeans are the second most important crop in the United States, after maize (Zea mays L.), and are predominantly cultivated in the Midwest, where corn and soybean cultivation account for nearly 75 percent of total agricultural land 38.5 million hectares. It contains all eight essential amino acids, as well as nutrients like calcium, iron, and glycine (Singh & Singh, 2012) that are essential for human health. Boron is essential for crop growth, productivity, and oil content. Due to its participation in pollen development, pod formation, flower initiation, and other processes, it has been determined to be important in plant reproductive development. Boron increased the height of the plant, pod-bearing branches, number of pods plant-1, seeds number pod-1, seed yield, and oil content of oilseed (Ahmad et al. 2012). Boron is a unique element in that range between deficiency and toxicity for plants is relatively small, making B management difficult (da Silva et al. 2018)

METHODS

The experiment was conducted at the experimental field of Oil Seeds Research Institute, Tandojam in Randamized complete blocked design with three replications. The boron was applied at sowing time at the rate (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 kg ha^{-1}) in the form of borax fertilizer. Boron was first mixed with soil and then applied in broadcast method. Soybean variety PARC-11 (Advanta 803 F1) was planted and applied recommended dose of NPK in all treatments. The physico-chemical characteristics of soil samples were analyzed before sowing and after harvesting. Boron in the soil samples was analyzed by hot water extraction method (Bingham, 1982) and in the plant tissue it was determined by the dry ashing followed by azomethine-H colorimetric method (Benton, 2001)

FINDINGS AND DISCUSSION

Boron (B) is a non-metal micronutrient that is essential for plant growth and development. The Soybean yield and its contributing growth traits were positively affected by various Boron fertilizer treatments (Table 1). The application of boron had a positive impact on branches $plant^{-1}$ and the number of pods $plant^{-1}$ in this study, with maximum results of (3.20) and (50.33) respectively. The use of boron increased the number of primary branches and pods per plant, according to Chaubey et al. (2000).The treatment of boron had a substantial impact on plant height the maximum plant height 35.41 (cm) recorded when B was applied 2.0 kg ha^{-1} which was

higher than control. Cirak et al. (2004) discovered that applying boron to plants improves plant height. Kappes et al. (2008) found that B foliar fertilization (290.5 g ha^{-1}) applied at vegetative stage have better influence on soybean height. Boron has a significant impact on yield attributing features such as number of branches per plant and pods per plant, according to Devi et al., 2012. It was observed in this study that varied levels of boron impact on seed yield. When 2.0 kg boron $hectare^{-1}$ applied to the crop at the time sowing increased the seed yield 1600 kg ha^{-1} as compare to control yield was lower 1500 kg ha^{-1}. Boron deficiency effect the crop yield.

Table 1. Effect of B levels on Soybean growth parameters and B concentration in plant tissue.

Boron Applied (kg ha^{1})	Days to 1st Flowering	Days to maturity	Plant height (cms)	No. of branches $plant^{-1}$	No. of pods $plant^{-1}$	Seeds Yield (kg ha^{-1})	Plant B concentration (mg kg^{-1})
0 (control)	28.00 a	105.00 a	23.30 e	1.90 e	26.00 d	1500 c	22.33 e
0.5	28.00 a	104.67 a	24.30 d	2.60 d	28.33 c	1550 b	24.40 d
1.0	27.00 b	102.33 b	25.82 c	2.67 c	30.00 b	1600 a	27.56 c
1.5	26.00 c	98.33 c	27.06 b	2.90 b	31.00 b	1610 a	30.86 b
2.0	25.00 d	95.00 d	29.20 a	3.20 a	34.00 a	1630 a	33.20 a

The means having similar letters in columns are not significantly different at 0.05 level of probablity

RESULTS

Based on the findings, it can be inferred that boron has an important role in boosting soybean yield attributing characteristics and yield. The greatest yield contributed characteristics, yield, oil, and B content were obtained when 2.0 kg boron $hectare^{-1}$ was applied.

REFERENCES

Ahmad, W., Zia, M. H., Malhi, S. S., and Niaz, A. (2012). Boron deficiency in soils and crops: a review. Crop Plant, 51, 978–953

Benton, J. J., Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis. CRC Press LLC. USA. http://dx.doi.org/10.1201/9781420025293, 2001

Brdar-Jokanović, M. (2020). Boron toxicity and deficiency in agricultural plants. *International journal of molecular sciences*, 21, 1424

Chaubey, A. K., Singh, S. B. and Kaushik, M. K. (2000). Response of groundnut (Arachis hypogaea) to sources and level of sulphur fertilizer in mid-western plains of Uttar Pradesh. *Indian Journal of Agronomy*, 45,166-169.

Cirak, C., Odabas, M. S., Kevseroglu, K., Karaca, E., and Gulumser, (2006) A. Response of soybean (glycine max) to soil and foliar applied boron at different rates. *Indian journal of agricultural sciences,* 76(10), 603–609

Da Silva, R. C., Baird, R., Degryse, F., McLaughlin, M. J. (2018). Slow and fast-release boron sources in potash fertilizers: spatial variability, nutrient dissolution and plant uptake. *Soil Science Society of American Journal*, 82, 1437–1448.

Degryse, F. (2017). Boron fertilizers: use, challenges and the benefit of slow-release sources–a review. *Journal of Boron,* 2, 111–122.

Devi, K. N., Singh, L. N. K., Singh, M. S., Singh. S. B., Singh, K. K. (2012). Influence of sulphur and boron fertilization on yield, quality, nutrient uptake and economics of soybean (Glycine max) under upland conditions. *Journal of Agricultural Science*, 4(4), 1-10.

Kappes, C., Golo, A. L., and Carvalho, M. A. C. (2008) Doses e épocas de aplicação foliar de boron as características agronômicas e na qualidade de sementes de soja. *Sc Agrar*. 9:291-297.
Weerasekara, I., Sinniah, U. R., Namasivayam, P., Nazli, M. H., Abdurahman, S. A., and Ghazali, M. N. (2021). The Influence of Seed Production Environment on Seed Development and Quality of Soybean (Glycine max (L.) Merrill). *Agronomy*, *11*(7), 1430.

Effect of Boron Application on the Growth and Yield of Okra (*Abelmoscus Esculentus L.)*

Saleem, M[1]*, S. N. Mari[2]; M. Usman[1]; A.W Gandahi[1]

[1]Department of Soil Science, Faculty of Crop Production; Sindh Agriculture University Tandojam- Pakistan
[2]Department of Plant Breeding and Genetics, Faculty of Crop Production; Sindh Agriculture University Tandojam- Pakistan

INTRODUCTION

Okra (*Abelmoscus esculentus L*) is one of the vital vegetables grown all over the tropical world nearly round the year. It is one of the imperative vegetable crops in Pakistan locally known as Bhindi and is being commonly grown all over the country (Ahmad *et al.,* 2012). Okra is a rich source of nutrients, like protein, carbohydrate, fat, vitamins (A, B, C) and minerals particularly iodine (Draper, 2009). It have soluble and insoluble fibers, which helps to lower serum cholesterol, risk of heart diseases, keeps the intestinal tract healthy and decreases the chances of colorectal cancer (Broek *et al.,* 2007). Boron is an essential nutrient element required for proper growth and yield of crop plant. It influences greatly the flowering and fruit set. Although its requirement in plants is very low but it has key roles in many metabolic processes (Archana *et al*., 2017). Boron deficiencies in world soils are reported from many countries around the world, which are reason of low-grade crop quality and production (Alloway, 2008). Mineral ore colemanite ($Ca_2B_6O_{11}.5H_20$) in powder form are slow release cheap source of B fertilizer for crops (Saleem et al 2011). This experiment was designed to study the effects of B application in the form of colemanite as B fertilizer for higher okra yield.

METHODS

The experiment was conducted in the green house, department of soil science Sindh Agriculture University Tandojam in a four replicated Randomized Complete Block Design (RCBD). The sowing of okra seeds was done in the pots filled with B deficient (0.4 mg kg^{-1} B) alkaline (pH 8.1) soil. Okra variety (Advanta 803 F1) was planted and recommended levels of NPK were applied in all treatments. Boron source was colemanite ore 11% B and were applied at the time of sowing. The B levels were 0, 1, 2 and 3 kg ha^{-1}. Okra plant growth parameters incuding pant height were recorded at the time of first picking of fruit. Physico-chemical properties of soil were analysed before sowing. Boron in the soil samples was analyzed by hot water extraction method (Bingham, 1982) and in the plant tissue it was determined by the dry ashing followed by azomethine-H colorimetric method (Benton, 2001).

FINDINGS AND DISCUSSION

The okra yield and its contributing growth traits were positively affected by various B fertilizer treatments (Table 1). The soil application of B fertilizer at all rates enhanced height of okra in compare to control and maximum plant height (27.5 cm) was recorded at 3 kg B ha^{-1}. Similarly, increased number of branches on okra plants were observed with B application. The B at 3 kg ha^{-1} remained more effective in producing number of branches of okra (7.0) than the other levels. The number of fruits (pod) $plant^{-1}$ significantly increased with the application of B at all levels in compare to control. The maximum number of pods $plant^{-1}$ (9.2 & 9.8) among the treatments was at B levels 2 and 3 kg B ha^{-1} respectively. The pod length (13.5 cm) of okra was significantly high at B level 3 kg ha^{-1} in compare to 1 and 2 kg B ha^{-1}. The pod diameter also signifcantly increased at 2 & 3 kg B ha^{-1} level; the pod diameter was

2.1 cm in compare to 1.4 cm from control. As the application of B significantly improved all plant growth parameters so resultantly high pod yield of okra in compare to control was recorded and the most effective treatment to enhance production up to 1539.8 kg ha^{-1} fruit yield of okra was from 3 kg B ha^{-1} application. The application of colemanite also increased the B content in plant straw and at at all B levels straw B concentration increased in compare to control and highest 27.3 B content was in plants which received 3 kg B ha^{-1}. Soil analysis after harvest of the crop had shown high B content in colemanite applied pots in compare to control so this residual B can increase yields of subsequent crops. As reported by Marschner (2012) that B is required for healthy reproductive growth and fruit development by enhancing anther, pollen and ovule development so its application signifcantly increased okra pod length, width and yied. Similar results was reported by Mehraj et al (2015) they observed that foliar feeding of micronutrient B significantly increased the growth and yield of okra.

Table 1. Effect of B levels on okra growth parameters and B concentration in plant tissue.

Boron Applied (kg ha^{1})	Plant height (cm)	No. of branches $plant^{-1}$	No. of pods $plant^{-1}$	Pod diameter (cm)	Pod length (cm)	Pod Yield (kg ha^{-1})	Straw B concentration (mg kg^{-1})
0	20.4 d	3.9 c	6.2 c	1.4 b	9.5 c	1300.0 d	21.0 d
1.0	24.8 c	4.7 b	7.5 b	1.5 b	10.0 c	1351.7 c	22.9 c
2.0	26.8 a	6.7 a	9.2 a	2.0 a	12.0 b	1460.3 b	25.2 b
3.0	27.5 a	7.0 a	9.8 a	2.1 a	13.5 a	1539.8 a	27.3 a

The means having similar letters in columns are not significantly different at 0.05 level of probablity

RESULTS

The results of our study had shown that application of colemanite ore positively affected okra growth parameters and can be used as effective source of B fertilizer. The B application in the shape of colemanite at the level of 3 kg B ha^{-1} is sufficient enough for better growth and yield of okra. Colemanite is a cheap source of B so if applied with smaller particle size can give better results. As the colemanite is a slow release B source so the presence of residual B in soil after crop harvest will be beneficial for subsequent crop.

REFERENCES

Ahmad, Z., Saifullah, F., Raziq, H., Khan., Idrees, M., Chemical and biological control of spotted bollworm of okra. Pak. J. Bot., 44: 453-457, 2012.

Alloway, B.J., Micronutrients and crop production. In Micronutrient deficiencies in global crop production. © Springer Science Business Media B.V. 1-39, 2008.

Archana, N. Pandey, and P.Verma., Boron deficiency and toxicity and their tolerance in plants: a review.J. Global Bio Sci., 6(4): 4958-4965, 2017.

Benton, J. J., Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis. CRC Press LLC. USA. http://dx.doi.org/10.1201/9781420025293, 2001

Broek, R.V., Iacovino, G.D., paradela, A.L., galli, M.A., Alternative control of Erysiphe cichoearun on okra crop. Ecossistema, 27: 23-26, 2007.

Draper, H.H., Advances in Nutritional Research. Afr. J. agric. Res., 4**:** 171-177, 2009.

Marschner P., Marschner's mineral nutrition of higher plants. 3rd Ed. Academic Press. 2012.

Mehraj H, T. Taufique, M.S.H. Mandal, R.K. Sikder and A.F.M. Jamal Uddin., Foliar feeding of micronutrient mixtures on growth and yield of okra (Abelmoschus esculentus). American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci., 15 (11): 2124-2129, 2015.

Saleem, M., M. K. Yusop, F. Ishak, A. W. Samsuri and B. Hafeez., Boron fertilizers borax and colemanite application on rice and their residual effect on the following crop cycle. Soil Sci. Plant Nut., 57:403-410, 2011.

Farklı Bor Uygulama Metodlarının Kavun (*Cucumis melo* L.) Bitkisinin Meyve Verimi ve Generatif Parametreleri Üzerine Etkisi

Ayfer Torun[1], Derya Özer[1], Ebru Duymuş[2]

[1]Çukurova Üniversitesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Adana (atorun@cu.edu.tr)
[2]Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Adana (ebru.duymus@tarimorman.gov.tr)

GİRİŞ

Bor'un bitkilerin büyümesinde, veriminde ve kalitesinde önemli rolü olduğu bilinmektedir (Shorrocks, 1997; Bell ve Dell 2008). Bitkilerin B'un alımında toprak, bitki ve çevre faktörlerinin etkili olduğu ve bitki içindeki hareketliliğinin genelde ksilem iletim dokularında olduğu gösterilmiştir (Marschner, 2011). Borun bitkilerce alımını sınırlandıran koşullarda bitki içindeki kullanım etkinliğinin ve organellerdeki dağılımının değiştiği bir çok çalışmada ortaya konmuştur. Özellikle sınırlı B alım koşullarında bitkilerde B'un vegetatif organellerden çok genaratif organlardaki B dağılımı üzerine etkisinin farklı olabileceği bir çok bitkide gösterilmiştir. Bu bulgulara karşılık üretim alanları ve verim değerleri artan kavun (*Cucumis melo* L.) bitksinde B'un verim, kalite parametreleri ile vegatatif ve genaratif organellerdeki B konsantrasyonu üzerindeki rolünü gösteren çalışmalara literatürde neredeyse rastlanılamıştır. Bu amaçla farklı B uygulama metodlarının örtü altı erken yetiştiricilikte kavun bitkisinde özellikle generatif aşamadaki etkisini ortaya koyan bir çalışma yapılması ihtiyacı doğmuştur. Yüksek tünel koşullarında yürütülen bu çalışmada kavun bitkisinin çiçek tozu kalitesi (canlılık ve çimlenme) ile çiçek tozu üretim miktarı, meyve verimi, meyve ağırlığı, meyve kabuğu, meyve eti ve meyve tohumunda B analizi gerçekleştirilmiş olup, meyve etinde de renk ve toplam karotenoid gibi kalite parametreleri üzerindeki etkisi saptanmıştır.

METOTLAR

Deneme, Mersin ili Tarsus ilçesinde yoğun kavun (*Cucumis melo* L."Balkovan") üretimi yapılan Özel Bahşiş Köyünde yürütülmüştür. Deneme çiftçi şartlarında yüksek tünel koşullarında tesadüf blokları deneme desenine göre 4 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Çalışmada üç farklı B uygulama metodu test edilmiştir. Bor uygulamaları topraktan (1 kg ha^{-1}), yapraktan (çiçeklenmeden 15 gün önce ve 15 gün sonra 300 mg B kg^{-1} çözelti şeklinde) ve toprak+yapraktan (1 kg ha^{-1}+300 mg B kg^{-1}) B uygulamalarının kombinasyonu şeklinde yapılmıştır. Çiçek tozu için örnekleme, bir gün içerisinde açacak durumda olan çiçekler alınarak yapılmıştır. Yüksek tünel sera koşullarında yetiştirilen kavun bitkileri çevre ve iklim koşullarına bağlı olarak dikimden yaklaşık olarak 15-18 (3.5-4 ay) hafta sonra meyveler renk değiştirip tam sarardığında elle toplanarak hasat edilmiştir. Hasat edilen meyvede verim, meyve etinde, kabuk ve tohumunda B konsantrasyonu, meyve etinde renk (hue ve chroma) ve toplam karotenoid gibi kalite parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen verilerde varyans analizi yapılmış ve ortalamalar arasındaki farkları belirlemek için %5 önem seviyesinde LSD testi kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmadan elde edilen veriler değerlendirildiğinde farklı uygulama metodlarının Balkavon kavun çeşidinde; meyve veriminde (%12.2) ve meyve ağırlığında (%3.1) artışa yol açtığı görülmüş ancak istatistiksel olarak önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir (Tablo 1). Buna karşılık genaratif parametrelerinden biri olan çiçek tozu canlılık ve çimlenme oranları (%) ile üretim miktarı (adet) üzerine istatistiksel olarak önemli etkisi olduğu saptanmıştır ($p<0.01$).

Çiçek tozu canlılık oranı kontrol uygulamasında %49.9 iken iken farklı B uygulamaları altında en yüksek değerin yaprak uygulamasına (%73.9) ait olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde çiçek tozu çimlenme oranında da kontrole göre (%35.7) önemli artışlar elde edilmiş, topraktan ve yapraktan B uygulamasında aynı değerlerin sırasıyla %83.5 ve %83.6 olduğu bulunmuştur Çiçek tozu üretim miktarı da B uygulamlarından benzer şekilde etkilendiği görülmüştür (Tablo 1). Yüksek tünel koşullarında farklı B uygulama metodlarının meyve eti, meyve kabuğu ve meyve tohumu B konsantrasyonlarını arttırdığı görülmüştür ($p<0.001$). Farklı B uygulamalarından bağımsız ortalama B konsantrasyonu meyve etinde 20.0 mg kg^{-1}, meyve kabuğunda 37.1 mg kg^{-1} ve meyve tohumunda ise 6.7 mg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. Meyve eti B konsatrasyonununun kontrol uygulamasına göre topraktan, yapraktan ve toprak+yapraktan B uygulamaları ile sırasıyla %39 %58 ve %52 oranında arttırdığı bulunmuştur. Söz konusu uygulamalarda meyve kabuğunda aynı değerlerin %24, %33 ve %14 ve meyve tohumunda (çekirdeğinde) ise aynı değerlerin sırasıyla %38, %29 ve %31 olduğu bulunmuştur. Kavunda organel düzeyinde B birikiminin en fazla meyve kabuğunda olduğu bunu sırasıyla meyve eti ve tohumun izlediği görülmüştür. Bu bulgulara karşılık farklı B uygulamalarının meyve rengini etkilemediği, meyve etinde karotenoit değerlerinde artış olsa da bu artışların istatistiksel olarak önemli düzeyde olmadığı belirlenmiştir ($p>0.05$).

Tablo 1. Farklı B uygulama metodlarının kavun bitkisinin meyve verimi, meyve ağırlığı, çiçek tozu canlılık, çimlenme ile üretim ve meyve eti, kabuğu ve tohumundaki B konsantrasyonu üzerine etkisi

Uygulama Metodu	Meyve Verimi	Meyve Ağırlığı	Çiçek Tozu Canlılık	Çiçek Tozu Çimlenme	Çiçek Tozu Üretimi	Meyve Eti	Meyve Kabuğu	Meyve Tohumu
	(kg m^{-2})	(kg)	(%)		(Adet)	B (mg kg^{-1})		
Kontrol	4,91	1,61	49,9	35,7	41219	14,6	31,5	5,4
Toprak	5,85	1,70	73,9	83,5	78338	20,3	39,1	7,5
Yaprak	5,62	1,69	86,1	83,6	63361	23,0	41,8	7,0
Toprak+Yaprak	5,65	1,65	61,4	78,9	49861	22,1	36,0	7,1
$LSD_{0,05}$	**ö.d.**	**ö.d.**	**44572**	**22.42**	**15124**	**2,11**	**23774**	**1,00**

VARILAN SONUÇLAR

Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, topraktan ve yapraktan yapılan B uygulamalarının bir çiçekteki çiçek tozu çanlılık ve çimlenme ve çiçek tozu üretim miktarında önemli artışa yol açtığı, bu artışta toprak ve yaprak uygulamalarının daha etkin olduğu gözlenmiştir. Kavun meyve verimde aynı uygulamların artışa yol açtığı da görülmüştür. Çalışmadan elde edilen bulgulara göre Kavun bitkisinde B uygulamlarının verim değerleri ve kali,te paraemtrelerini iyileştirmesi ve bitkinin genaratif büyümeyi teşvik etmesindan dolayı kavun üretim alnlarında B gübrelemesinin gerekli olduğu anlaşılmıştır.

REFERANSLAR

Bell, R.W., and B. Dell. 2008. Micronutrients for sustainable food, feed, fibre and bioenergy production. 1st ed. International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris.

Marschner, P. (2011). Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants, 3rd Ed. Academic Press

Shorrocks, V.M. 1997. The occurrence and correction of boron deficiency. Plant Soil 193:121-148.

Buğdayda Bor Toksisitesinin Olumsuz Etkilerinin Hafifletilmesinde Osmoprotektanlarin Rolü

Mehmet Hamurcu[1], Fevzi Elbasan[1], Zuhal Zeynep Avşaroğlu[1], A. Hümeyra Omay[1], Anamika Pandey[1], Mohd. Kamran Khan[1], Sait Gezgin[1]

[1]Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü
(mhamurcu@selcuk.edu.tr)

GİRİŞ

Bor (B), bitkilerin optimal şartlarda büyümelerinin devamlılığı için mutlak gerekli bir mikro-besin elementidir (Khan et al. 2022). Bitkide B, hücre membran stabilitesini korunması ve önemli çok sayıda atioksidan enzimin işleyişinin düzgün bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır (Hamurcu et al. 2020; Riaz ve ark., 2021). Borun birincil işlevi ve önemli rolü hücre duvarında olup, yapısını ve bütünlüğünü korumaktır. Hücre duvarındaki B miktarı bitki türüne, organellerine ve bor kaynağının türüne göre değişiklik gösterebilir. Öte yandan, bazı tarımsal üretim sistemleri, topraktaki B eksikliği ve fazlalığından derinden etkilenmektedir (Shah ve ark., 2017; Pandey et al. 2020). Ayrıca topraktaki B noksanlığı ve fazlalığı, B noksanlığı ile toksisite arasındaki aralığın dar olması nedeniyle bitkilerde hemen hemen aynı olumsuz belirtileri göstermektedir (Wu ve ark., 2017; Khan et al. 2021; Hamurcu et al. 2022). Bu nedenle, B gübre uygulamaları kontrolsüz ve dengesiz olduğunda, B yetersizliğine kıyasla B toksisitesini düzeltmek zor olabilir. Bitkide aşırı B birikimi sonucunda oksidatif hasarlanma meydana gelebilir ve ileriki aşamalar geri dönüşü olmayan sonuçlara sebep olabilir. Ancak bitkiler bu tür şartlar karşısında tolerans mekanizmaları devreye sokarak hayatta kalabilirler. Çok sayıda organik, yüksek oranda çözünür, düşük moleküler ağırlıklı ve toksik olmayan bileşikler, ozmolitler veya ozmoprotektanlar (Proline (Pro), Glycinebetain (GB) ve Trehalose (Tre)) olarak bilinen çeşitli moleküller bitkide tolerans mekanizmalarını artırdığı bilinmektedir (Zulfiqar ve ark., 2020). Ancak, günümüzde hala dışarıdan uygulanan Pro, GB ve Tre'nin B toksisitesi şartlarında bitkide meydana getirebileceği etkiler hakkında bilgi eksikliğini korumaktadır. Bu çalışmada Pro, GB ve Tre (1 mM, 1 mM ve 10 µM)'nin buğdayda (*Triticum aestivum* L.) B toksisite (1 mM) koşulları üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

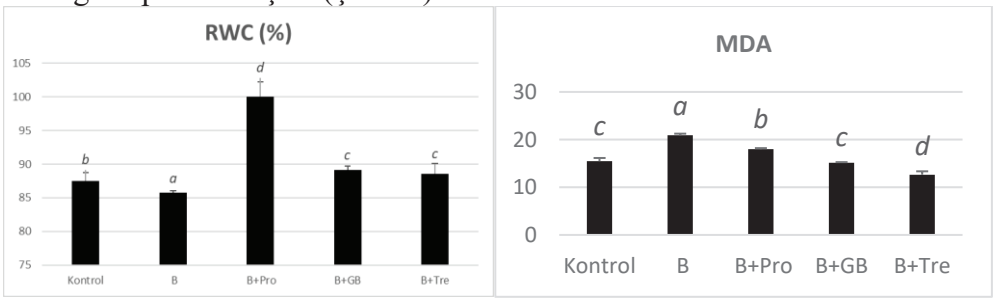
METOTLAR

Araştırma materyali olarak kullanılan bitkiler kontrollü koşullarda iklimlendirme odasında su kültürü şartlarında ve Hoagland solüsyonunda yetiştirilmişlerdir. Büyüme parametreleri olarak gövde örneklerinin kuru ağırlıkları ele alınmıştır. Her bir saksıdan alınan 1'er adet gövde örneğinin kuru ağırlıkları ölçülerek aradaki farklar gözlemlenmiştir. Her bir saksıdaki bir adet bitkiden en genç sürgünlerden sonra gelen lateral yaprakların uç kısımlarından seçilen 1 adet yaprak örneği alınarak yaş ağırlıkları ölçülmüştür. Altı saat boyunca dI-H_2O içinde petri kaplarında bekletilerek numunelerin suyu alarak turgorlu hale geçmesi sağlanmıştır. 70 ºC'de 72 saat etüvde kurutulduktan sonra kuru ağırlıklar alınmıştır. MDA içeriği ise Rao ve ark 2000 göre gerçekleştirilmiştir.

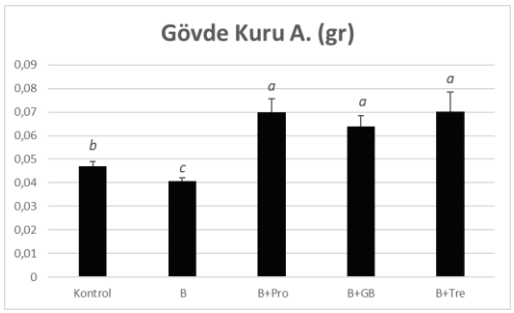
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bor (B), mahsullerin optimal gelişimi ve üretkenliği için temel bir besin elementidir (Wu ve ark., 2019; Hamurcu et al. 2020). B toksisitesi, mahsul gelişiminin azalmasının abiyotik nedenlerinden

biridir (Pandey et al. 2019). Daha önceki çalışmalar, B toksisitesinin buğday bitkisinde büyüme parametrelerini ciddi şekilde etkilediği, büyüme ve bağıl su içeriğinde azalmaya neden olduğunu ve buna bağlı olarak da MDA içeriğinde bir azalmaya sebep olduğu bildirilmiştir (Al-Huqail ve ark., 2020). Gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada, bağıl su ve gövde kuru ağırlık miktarının B toksik koşullarda azaldığı ve buna paralel olarakta MDA içerğinde bir artış olduğu görülmüştür. (Şekil 1-2). Buna karşın bitkide toleransı artırmak amaçlı dışarıdan uygulanan ozmoprotektanlar, B toksik şartlardan olumsuz etkilenen yukarıdaki parametreleri kontrol seviyelerine indirdiği gözlemlenmiştir. Çalışmada en etkili ozmoprotektanların RWC ve gövde kuru ağırlığında prolin (Pro), MDA içerğinde ise Trehaloze (Tre) uygulaması olduğu görülmektedir. Pro uygulaması B toksik şartlarda RWC miktarını %17 oranında artırdığı, Tre uygulaması ise MDA içeriğini %40 oranında azalttığı tespit edilmiştir. (Şekil 1).



Şekil 1: Bor toksik şartlarda dışarıdan uygulanan ozmoprotektanların buğday bitkisinde bağıl su ve MDA içeriğinde meydana getirdiği değişimler



Şekil 2: Bor toksik şartlarda dışarıdan uygulanan ozmoprotektanların buğday bitkisinde gövde kuru ağırlığında meydana getirdiği değişimler

VARILAN SONUÇLAR

Son olarak, tüm ozmoprotektan uygulamalarının buğday bitkilerinin stres koşulları altında toleransını arttırdığı sonucuna varılmıştır.

REFERANSLAR

Al-Huqail, A. A., Khan, M. N., Ali, H. M., Siddiqui, M. H., Al-Huqail, A. A., AlZuaibr, F. M., Al-Muwayhi, M. A., Marraiki, N. ve Al-Humaid, L., Exogenous melatonin mitigates boron toxicity in wheat, Ecotoxicology and Environmental Safety, 201, 110822, 2020.

Hamurcu, M., Khan, M. K., Pandey, A., Avsaroglu, Z. Z., Elbasan, F. ve Gezgin, S., Boron stress exposes differential antioxidant responses in maize cultivars (Zea mays L.). Journal of Elementology, 25, 4, 2020.

Hamurcu, M., Khan, M. K., Pandey, A., Yildiztugay, E., Ozdemir, C., Elbasan, F., Avsaroglu, Z.Z., Omay, A.H. ve Gezgin, S., Protective Roles of Applied Selenium in Different Plants Grown under Boron-Deficient and Toxic Conditions. Biology and Life Sciences Forum 11, 80, 2022.

Khan, M. K., Pandey, A., Hamurcu, M., Avsaroglu, Z. Z., Ozbek, M., Omay, A. H., Elbasan, F., Omay, M. R., Gokmen, F., Topal, A., ve Gezgin, S., Variability in Physiological Traits Reveals Boron Toxicity Tolerance in Aegilops Species. Frontiers in Plant Science 12, 2388, 2021.
Khan, M. K., Pandey, A., Hamurcu, M., Germ, M., Yilmaz, F. G., Ozbek, M., Avsaroglu, Z.Z., Topal, A., ve Gezgin, S. Nutrient Homeostasis of Aegilops Accessions Differing in B Tolerance Level under Boron Toxic Growth Conditions. Biology 11, 8, 1094, 2022.
Pandey, A., Khan, M. K., Hamurcu, M., Yilmaz, F. G., ve Gezgin, S. Boron Toxicity: An Insight on Its Influence on Wheat Growth. In: Metal Toxicology Handbook. CRC Press, 417-432, 2020.
Riaz, M., Kamran, M., El-Esawi, M. A., Hussain, S. ve Wang, X., Boron-toxicity induced changes in cell wall components, boron forms, and antioxidant defense system in rice seedlings, Ecotoxicology and Environmental Safety, 216, 112192, 2021.
Shah, A., Wu, X., Ullah, A., Fahad, S., Muhammad, R., Yan, L. ve Jiang, C., Deficiency and toxicity of boron: Alterations in growth, oxidative damage and uptake by citrange orange plants, Ecotoxicology and Environmental Safety, 145, 575-582, 2017.
Wu, X., Riaz, M., Yan, L., Du, C., Liu, Y. ve Jiang, C., Boron deficiency in trifoliate orange induces changes in pectin composition and architecture of components in root cell walls, Frontiers in plant science, 8, 1882, 2017.
Wu, X., Lu, X., Riaz, M., Yan, L. ve Jiang, C., Boron toxicity induced specific changes of cell ultrastructure and architecture of components in leaf center and tip of trifoliate orange [*Poncirus trifoliata* (L.) Raf.], Journal of environmental management, 246, 426-433, 2019.
Zulfiqar, F., Akram, N. A. ve Ashraf, M., Osmoprotection in plants under abiotic stresses: New insights into a classical phenomenon, Planta, 251 (1), 1-17, 2020.
Rao K.M., Sresty T., Antioxidative parameters in the seedlings of pigeonpea (*Cajanus cajan* (L.) Millspaugh) in response to Zn and Ni stresses, Plant science, 157 (1):113-128, 2000

Türkiye'de Etidot-67 Üretimi ve Önemi

Zeliha Elif Savci[1], Aysun Şengül[2], Mustafa Şengül[3]

[1]Asos Proses Makina San.veTic.A.Ş., Ergene, Tekirdağ
(elif@asos.com.tr; aysun@asos.com.tr; mustafa@asos.com.tr)

GİRİŞ

Türkiye'de Eti Maden bor ve bor ürünlerinin tarım alanlarında kullanımının yaygınlaştırılması amacıyla yürüttüğü Ar-Ge projeleri sonucunda Etidot-67 ürününü geliştirmiştir. Tarım endüstrisinin verimli alanlara sahip olması amacıyla 2010 yılında geliştirilen ve %20.8 oranında bor içeren Etidot-67, Türkiye ve dünyadaki tarım alanlarından alınan verimi, toprak kalitesini ve bitkilerin gelişimini olumlu olarak etkilemektedir. Bu doğrultuda meyve ve bitki kalitesi artmakta Türkiye ve dünyada tarım ekonomisi büyümeye devam etmektedir. Boraks ve borik asit reaksiyonundan üretilerek önemli bir bitki besin maddesi olan Etidot-67, %67 oranında boroksit içermektedir Kimyasal içerikli gübre kullanımıyla her geçen gün biraz daha azalmaya başlayan tarım alanları Etidot-67 borlu gübre ürünü ile sürdürülebilir bir hale gelmektedir (Eti Maden, 2020).

Ülkemizde bir çok bilimsel çalışmada materyal olarak kullanılan Etidot-67 gübresinin önemi bu çalışmalar neticesinde de anlaşılmıştır. Elmada mavi küfe neden olan *Penicillium expansum*'a karşı bazı bor tuzlarının antifungal etkisinin incelendiği çalışmada bor tuzlarının P. expansum'un neden olduğu elma meyvesinin hasat sonrası hastalığının kontrolü için sentetik fungisitlere potansiyel bir alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Erper, Kalkan, Kaçar ve Türkkan, 2019).

Yapılan bir çalışmada bitkilere 0, 5, 10, 15 mg L-1 konsantrasyonlarda Etidot-67 gübresi iki kez uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, bu gübrenin özellikle 10 ve 15 mg L-1 konsantrasyonlarının, kontrol işlemine kıyasla verim parametrelerini önemli ölçüde artırdığını göstermiştir (Aşcı, 2020).

METOTLAR

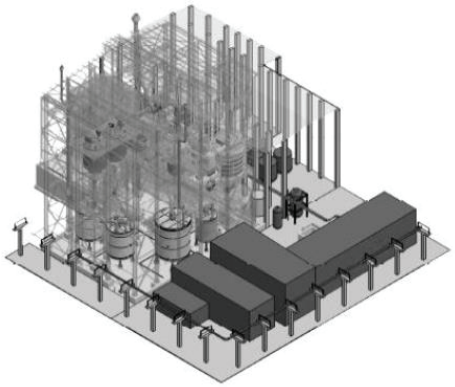
Kurulan Etidot-67 üretimi tesisi hammadde besleme, çözelti hazırlama, kurutma ve paketleme olarak 4 ayrı bölümden oluşmaktadır. Besleme bunkerlerine alınan hammaddeler çözelti tanklarına aktarılıp, çözelti hazırlama için gerekli su sıcak su tankından sağlanmıştır. Sıcak su ve hammaddeler ile beslenerek elde edilen çözelti karıştırıcılar ile karıştırılır. Hazır olan çözelti, süzülmüş çözelti tankına aktarılıp ve süzülmüş çözelti tankındaki ürün sprey kurutucu ile kurutulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Süzülmüş çözelti depolama tankından alınan %50 DOT konsantrasyonuna sahip çözelti, atomizer ile sprey kurutucu gövdesine basılmıştır. Kurutma için kullanılan sıcak hava, emiş filtresinde temizlenerek, sıcak hava fanı yardımıyla cehennemlikte ısıtılarak sprey kurutucu gövdesine basılmıştır (Asos Proses Makina, 2020).

Kurutucu gövdesinin alt çıkışından maksimum nemli ürün alınarak pnömatik taşıma hattına basılır. Kurutucunun yan çıkışından alınan tozlu hava karışımı, önce multi siklon grubundan, ardından jet-pulse filtreden geçirilerek küçük boyutlu DOT ürünü alınarak pnömatik taşıma

sistemine gönderilmiştir. Jet-pulse filtre çıkışında temizlenen hava, baca fanı ile sistemden uzaklaştırılmıştır. Sıcak havanın taşıdığı enerjinin bir kısmı borulu ısı değiştiriciyle geri kazanılarak sistemde atık ısı geri kazanımı yapılmıştır (Asos Proses Makina, 2020).
Pnömatik taşıma hattı hem ürünün taşınmasını, hem de chiller ile üretilen soğuk hava ile teması olduğundan ürünün soğumasını sağlamıştır. Ortam havası, soğutma fanı emiş filtresinden geçirilerek soğutma ısıtma bataryaları yardımı ile önce soğutularak içerisindeki bağıl nemi alınır, ardından ısıtılarak taşıma hattına basılır. Kurutucu gövdesinden, multi siklon grubundan ve jet-pulse filtreden alınan kuru ürün pnömatik taşıma sistemi ile taşınarak, soğutma siklonuna gönderilir. Soğutma siklonundan çıkan hava fan ile jet-pulse filtre emiş hattına basılmaktadır. Proseste üretilen DOT ürünü siklon altından alınarak öğütücü değirmende öğütülerek minimum 0,5 g/cm^3 dökme yoğunluğuna sahip ürün, paketleme makinesine alınmaktadır (Asos Proses Makina, 2020).



Şekil 1: Asos Proses Makina San. ve Tic. A.Ş tarafından kurulan Etidot-67 Üretim Tesisi.

VARILAN SONUÇLAR

Etidot-67 üretim tesisinde kullanılan sprey kurutucu ile % 50'ye kadar düşük kapasitelerde de ürün kalitesi bozulmaksızın sistem çalıştırılabilmektedir. Üretilen Etidot-67 ile tarım alanlarından yüksek verim ve yüksek kalitede ürün elde edilmesi sağlanmaktadır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar olarak paylaşılan bilgiler için Asos Proses Makina San.ve Tic.A.Ş. firmasına teşekkür ederiz.

REFERANSLAR

Asos Proses Makina. (2020). Ürün Hazırlama ve Sprey Kurutma Sistemi Kullanım ve Bakım Kılavuzu.

Erper, İ., Kalkan, Ç., Kaçar, G., & Türkkan, M. (2019). Elmada mavi küfe neden olan Penicillium expansum'a karşı bazı bor tuzlarının antifungal etkisi. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 34(3), 250-258.

Eti Maden. (2020). https://www.etimaden.gov.tr/etidot-67. Eti Maden Genel Müdürlüğü.

Özlem, A. R. A. S. (2020). Mentha piperita L.'de Dışsal Borlu Gübre Uygulamasının Verim ve Toplam Fenolik Madde Birikimi Üzerine Etkileri. *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 1-5.

Düzce İli Fındık Topraklarının Bor Durumu ve Diğer Toprak Özellikleri ile Aralarındaki İlişkiler

Alper Akın[1], Fatih Cengiz Aygül[1]

[1]Gübretaş Ar-Ge Merkezi
(aakin@gubretas.com.tr; fcaygul@gubretas.com.tr)

GİRİŞ

Türkiye dünyanın en önemli fındık üreticisi olup, dünya fındık üretiminin yaklaşık %70'i, ülkemiz tarafından gerçekleştirilmektedir. Türkiye'de yaklaşık 440 bin üretici, 730 bin hektar alanda fındık üretimi yapmaktadır. Düzce ili, ülkemiz fındık üretim alanlarının %8,6'sını oluştururken, toplam fındık rekoltesindeki payı da %8,6'dır (TUİK. 2021).

Bor bitkilerin büyüme ve gelişmelerini düzenleyen, fizyolojik olaylarda etkili olan ve toprak yönetimi açısından dikkatle izlenmesi gereken bir iz elementtir. Optimum bitki gelişimi için küçük miktarlarda gereklidir ve fazlalığında toksiteye neden olabilmektedir. Hem noksanlığı hem de toksitesi yönüyle bitkisel üretimde sorun olan borun, tarım topraklarındaki fazlalığı veya noksanlığı bitkilerde beslenme bozukluklarının ortaya çıkmasına, verim ve kalitenin azalmasına neden olmaktadır. Noksanlık ve fazlalık sınır değerleri arasındaki farkın çok az olması nedeniyle, diğer mikro besin elementlerine göre daha yaygın olarak problemlere neden olan bir elementtir. Gerek duyulan borun çok az da olsa fazlası, bor noksanlığında olduğu gibi bitkilerin gelişmesi üzerine olumsuz etki yapmaktadır (Çelik ve ark., 1998).

Toprak çözeltisinde bor, pH'ya bağlı olarak borik asit (H_3BO_3) ve borat anyonları $B(OH)_4^-$ formunda bulunur (Güzel ve ark., 2002). Özellikle asit şartlarda, borik asit şeklinde kolayca yıkanabilir. Yağışlı bölgelerde oluşan asit reaksiyonlu ve aşırı bor yıkanmasına uğramış topraklar ve organik maddece fakir kumlu topraklar, bor noksanlığı yönünden riskli bulunmaktadır (Güneş ve ark., 2017). Düzce ilinin ortalama yıllık yağış miktarı 833 mm olup, il topraklarının % 65,5'i asit karakterlidir. Ayrıca bölgedeki fındık bahçelerinde yoğun şekilde tarım kireci uygulaması yapılmaktadır. Tüm bu özellikler dikkate alındığında bölge topraklarında bor yönetimi ve bor beslenmesi önem kazanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, fındık verimi üzerinde önemli pozitif etkileri olan bor elementinin, Batı Karadeniz Bölgesi fındık topraklarındaki durumunu ortaya koymaktır.

METOTLAR

Araştırma, Düzce ilindeki fındık bahçelerinden, 0-30 cm derinlikten alınan 116 adet toprak numunesi ile yürütülmüştür. Alınan örneklerin lokasyonları GPS (Global Position System) cihazıyla kayıt edilmiştir. Alınan toprak örnekleri hava kuru duruma gelinceye kadar kurutulduktan sonra, iri kesekler ufalanmış ve 2 mm'lik elekten elenerek analize hazır hale getirilmiştir. Toprak örneklerinin alınması esnasında ve analize hazırlanma aşamasında çeşitli nedenlerle ortaya çıkabilecek bulaşmaları engellemek amacıyla gerekli önlemler alınmıştır.

Alınan toprak örneklerinde, standart verimlilik analizleri (bünye, pH, EC, kireç, organik madde, yarayışlı fosfor, değişebilir Ca, Mg, K ve Na, ekstrakte edilebilir Fe, Zn, Cu ve Mn) yapılmıştır. Toprakta bitkiye yarayışlı bor, sıcak su yöntemine göre 0,01 M $CaCl_2$ ile ekstrakte edilmiş ve ICP cihazı ile belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan analizler sonucunda, Düzce ili topraklarının %52,6'sını killi tın sınıfında, %71,6'sını asit karakterli, tuzluluk problemi görülmeyen ve %92,2'sini az ve çok az kireç içeren topraklar oluşturmaktadır. Bölge topraklarının %81,9'unu %2'nin üzerinde organik madde

içeren orta, iyi ve yüksek organik maddeli topraklar oluşturmaktadır. Bölgenin %65,5'inde yarayışlı fosfor çok az, az ve orta sınıfındadır. Değişebilir potasyum bakımından ise bölgenin %46,6'sı fazla sınıfında iken %53,4'ünde potasyumlu gübrelemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Değişebilir kalsiyum ve magnezyum bakımından ise sırası ile bölgenin %20,7'si ve %34,5'i az ve çok az düzeyde kalsiyum ve magnezyum içermektedir. Mikro elementler açısından değerlendirildiğinde ise yarayışlı demir bakımından bölgenin tamamı iyi, yarayışlı çinko bakımından %75,9'u yeterli ve fazla, yarayışlı bakır bakımından tamamı yeterli ve yarayışlı mangan bakımından %80,2'si yeterli ve fazla sınıfındadır. Yarayışlı bor bakımından değerlendirildiğinde ise il topraklarının %90,5'i sınır değer kabul edilen 1 mg/kg'ın altında olup az ve çok az sınıfındadır.

İl topraklarının yarayışlı bor içerikleri ile diğer toprak özellikleri arasındaki ilişkiler Tablo.1.'de verilmiştir. Yapılan korelasyon testlerine göre, yarayışlı bor içerikleri ile bünye, pH, tuz, organik madde, yarayışlı fosfor, değişebilir potasyum, yarayışlı çinko, yarayışlı bakır ve değişebilir kalsiyum arasında $P<0,01$ seviyesinde, kireç içerikleri ile $P<0,05$ seviyesinde önemli bir pozitif ilişki bulunmuştur.

Tablo 1. Düzce ili fındık bahçelerinin yarayışlı bor içerikleri ile diğer toprak özellikleri arasındaki ilişkiler.

BOR												
Bünye	pH	Tuz	Kireç	O.M.	P_2O_5	K_2O	Fe	Zn	Cu	Mn	Ca	Mg
,282**	,334**	,445**	,195*	,462**	,388**	,441**	0.05	,750**	,362**	-0.09	,345**	-0.05
**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).												
*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).												

VARILAN SONUÇLAR

Sonuç olarak, elde edilen bulgular ışığında, Düzce ili fındık bahçelerinde yüksek oranda bor noksanlığı görülmektedir. İl toprakları için yapılan verimlilik analizlerinde mutlaka mikro element analizleri de yapılmalı ve NPK gübrelemesine ilave olarak, eksikliğin görüldüğü alanlarda borlu gübrelemeye de yer verilmelidir.

Bölgenin yağış durumuna bağlı olarak, bor yıkanması dikkate alındığında ve bitkilerin, çimlenmeden meyve oluşturma aşamasına kadar, toprakta sürekli çözünür durumda bora ihtiyaç duymaları nedeni ile bor kaynağı olarak, özellikle yıkanmaya karşı nispeten daha dirençli olan kolemanit mineralinin tercih edilmesi önemli avantajlar sağlayacaktır.

REFERANSLAR

Güzel, N., Gülüt,K.Y., Büyük, G., Toprak Verimliliği ve Gübreler, Ç.Ü. Ziraat Fakültesi, Genel Yayın No:246, 2002.

Çelik, H., Ağaoğlu S. Y., Fidan Y., Maraşalı B., Söylemezoğlu G., Genel Bağcılık, Sunfidan A.Ş. Mesleki Kitaplar Serisi:1, Ankara,182-183s., 1998.

Güneş, A., Gezgin, S., Kalınbacak, K., Özcan, H., Çakmak, İ., Bor elementinin bitkiler için önemi, Bor Dergisi, Boron 2 (3), 168-174s., 2017.

TUİK. Bitkisel Üretim İstatistikleri. İstatistiksel Tablolar. https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2020-33737, 2021.

The Effect of Varying Concentrations of Mineral Contained Emulsifiers as Herbicides on Weed Control

Elçin Yenigül[1], Parisa Bolouri[2], Fikrettin Şahin[3]

Yeditepe Üniversitesi Genetik ve Biyomühendislik Bölümü
(elcin.yenigul@yeditepe.edu.tr; bolouri88@gmail.com; fsahin@yeditepe.edu.tr)

Nowadays, due to the fact that the survival path of the plants have developed resistance to the herbicides, the demand of using higher doses or more chemical-based formulas started to be used which is more toxic for plant and environment as well [1]. Although herbicides are only one of the available tools for weed control, the problems caused by the use of herbicides such as toxic effects on genes, tumor stimulation, changes in hormonal activities and destructive effects on the body's immune system increase the possibility of cancer. Weeds not only affect the plants around them, but can also cause marginal problems for the entire field. For instance, some types of weeds clog the drainage of pipes, while some weeds, if not controlled, may disrupt the performance of agricultural machinery used for cultivation. If weeds are not controlled, they can host various plant diseases and pests that cause more severe problems.

Also, polluting the natural environment and underground water is a subject to consider. Moreover, the evolution and uncontrolled distribution of herbicide-resistant weeds and their management is a significant concern for crop producers and land managers [2]. Thus a natural and bio-environmentally friendly compound which is borax is planned to use in the study.

In this research, the aim is to produce herbicide with a novel formula in line with the environment. Borax is a natural mineral with the formula $Na_2B_4O_7$. Borax is also known as sodium borate, sodium tetraborate or disodium tetraborate. This substance is one of the main compounds of boron. Borax is one of the least dangerous chemicals available. Evaluation of this chemical by US EPA (in 2006) were not found an evidence of toxicity and cytotoxicity that is caused by borax exposure in humans.

The study reveals controlling the undesired monocotyledonous and dicotyledonous plants using less toxic chemical application of herbicides with the new formula contains borax. During the study five varying concentrations of herbicides was performed and increasing concentration of the herbicide increases the efficiency to control the weed.

REFERENCES

1. Alebrahim, M.T., Nosrati I., and Ghalibaf. K. H., Glyphosate resistance in crops and weeds, history, development, and management. Ferdousi of Mashhad Press. 364Pp. (In Persian) 2017.
2. Tahmasbi, K. T., Alebrahim, M.T., Fakhari, R. , Zand, E., De Prado R., A look at the phenomenon of weed resistance to herbicides; from theory to exploitation, Weed Research Journal, 9-1, 2017.

SAĞLIKTA BOR

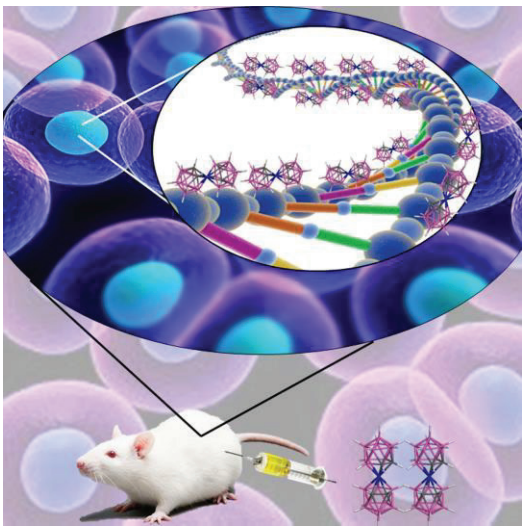
BORON USAGE IN HEALTH

Towards the Application of Purely Inorganic Anionic Icosahedral Boron Clusters in Nanomedicine

C. Viñas[1]

[1] Institut de Ciencia de Materials de Barcelona, ICMAB-CSIC, Campus UAB, C/ Til·lers s/n, 08193 Bellaterra, Spain (clara@icmab.es)

The anionic metallabis(dicarbollides), $[3,3\text{-}M(1,2\text{-}C_2B_9H_{11})_2]^-$, (M= Co, [*o*-COSAN]$^-$; M= Fe, [*o*-FESAN]$^-$), are the most studied metallacarboranes. The [*o*-COSAN]$^-$ 3D cluster forms hydrogen and dihydrogen bonds that participate in its self-assembling, water solubility and aggregates' formation.[1] Boranes are inertness to biochemical reactions and the H^+ and Na^+ salts of [*o*-COSAN]- possesses the ability to readily cross cells' membranes[2] not being cytotoxic, but cytostatic, and cells recover following its removal.[3] Metallabis(dicarbollides) have attracted much attention in biology. Having performed experiments in a round-bottom flask on a chemical scale, which showed that [*o*-COSAN]$^-$ and some of its halogenated derivatives interact with biomolecules (carbohydrates,[4] proteins,[5] amino acids[6] and DNA[7]), we wanted to observe these interactions *in vitro* experiments by changing the round-bottom flask to a cell and the solutions to the cell physiological components. The chemical scale studies were done individually, whereas the cell study incorporates the effect of all the interacting biomolecules. We went a step ahead to understand and detect if this anion modifies biomolecules and in which of the cells' organelles concentrates after their cellular uptake by using SR-FTIRM.[8]



Furthermore, metallacarboranes can be labelled with contrast agents, such as ^{124}I and ^{125}I, to be used as *in vivo* markers by the nuclear imaging techniques such as PET and SPECT, respectively.[9] These open the door to use metallacarboranes as theranostic agents, accumulating selectively in the tumour tissue for diagnosis and multimodal therapies, speeding up action & diminishing secondary effects.

"The improvements in particles technology, the advances in medical imaging and computing and the fact that new irradiation facilities are becoming available at hospitals, makes radiotherapies such as BNCT, that requires thermal neutrons, a viable choice for cancer medical therapy especially indicated for tumours resistant to chemotherapy and radiotherapy. All these evidences promise to make BNCT a cutting-edge technology readily more accessible."

Keywords: Metallacarboranes, glioblastoma, multimodal cancer treatment, BNCT, theranostic.

References:

[1].Bauduin *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed*. **2011**, 50, 5298.
[2].Verdiá- *et al*. ,*Chem. Commun*. **2014**, 50, 6700; Tarrés *et al*., *Chem. Commun*. **2014**, 50, 3370.
[3].Tarrés *et al*., *Sci. Rep*. **2015**, 5, 7804.
[4].Merhi *et al*., *Chem. Eur. J*. **2020**, 26, 13935
[5].Fuentes *et al*., *Chem. Eur. J*. **2018**, 24, 17239.

[6].Stoica *et al., Chem. Commun.* **2009**, 4988.
[7].García-Mendiola *et al*, *Chem. Sci*. **2016**, 7, 5786; Fuentes *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 17239.
[8].Nuez-Martínez et al. *Int. J. Mol. Sci*. **2021**, 22, 9937.
[9].Gona *et al*., *Chem. Commun*. **2014**, 50, 11415.

Health Applications of Boron Compounds: Cutaneous Burn and Chronic Wound Healing

Fikrettin Şahin[1], Ayşegül Doğan[1], Selami Demirci[1]

[1] Yeditepe University, Faculty of Engineering, Department of Genetics and Bioengineering, Ataşehir, 34755, Istanbul, TR (fsahin@yeditepe.edu.tr)

INTRODUCTION

Boron compounds have many applications in the healthcare industry, one of them is the treatment of burn and chronic wounds.

After skin integrity is compromised, the body produces an immediate response followed by a functional and comparable period of regeneration called wound healing. The wound healing process consists of five main phases that regularly but temporarily overlap; homeostasis and inflammation, granulation tissue formation, neovascularization, re-epithelialization and remodeling (1). These phases are tightly regulated in a well-organized manner by a number of external and internal stimuli such as growth factors and cytokines, resulting in regeneration and restoration of damaged skin (2). Although normal wounds do not require much attention during the healing period, chronic (non-healing) wounds, experienced by approximately 13 million patients in the world, are an important problem in current dermatological practices (3, 4). Burn injuries, the most common and devastating form of wounds, often face life-threatening infections, inflammation, reduced angiogenesis, insufficient extracellular matrix production and lack of growth factor stimulation. These wounds impose a heavy social, economic and health burden worldwide due to the lack of effective wound healing agents. Therefore, developing new, safe and effective wound-healing drugs has always been an attractive area of international research. While boron has been recognized as an important micronutrient in plant physiology for nearly 100 years, limited studies have reported its vital roles in animals and humans systems. It has also been shown in several studies to increase the rate of wound healing. Boric acid (3% solution) treatment of deep wounds in the intensive care unit increased the formation of granulation tissue and shortened the hospital stay. Although there are several similar studies reflecting the positive effects of boron on wound healing, the data provided in the literature do not adequately explore its potential role for use in dermatology clinics. In this study, we evaluated the effects of sodium pentaborate pentahydrate (NaB) containing a carbopol-based gel composition co-formulated with poloxamers (F68 and F127) based on the results of *in vitro* cell culture, and preclinical and clinical studies (5-7).

METHODS

In the current study, a boron derivative [sodium pentaborate pentahydrate (NaB)] was evaluated for their antimicrobial activities, proliferation, migration, angiogenesis, gene and *in vitro* growth factor expression promoting effects on dermal cells. In addition, the boron-containing hydrogel formulation was studied for its potential to promote wound healing using an experimental burn model, a full-thickness wound model in streptozotocin-induced diabetic rats, and radiation dermatitis in patients being treated for breast cancer: A Phase III Randomized, Double-Blind, Placebo-Controlled Clinical Trial.

RESULTS AND DISCUSSION

The results revealed that while boron compound NaB significantly increased proliferation, migration, vital growth factor, and gene expression levels of dermal cells along with displaying remarkable antimicrobial effects against bacteria, yeast, and fungi. NaB significantly increased migration capacity and superoxide dismutase activity in primary human fibroblasts. Combinations of optimized NaB concentrations with pluronic block co-polymers further increased cell migration, and the messenger RNA (mRNA) expression levels of important growth factor and cytokines (vascular endothelial growth factor (VEGF), transforming growth factor beta (TGF-β), and tumor necrosis factor alpha (TNF-α)). Macroscopic and histopathological analysis confirmed that boron containing hydrogel is able to heal burn and diabetic wounds faster than those of control groups in animal models. In addition, the data of our clinical study indicated that the boron-based gel has a significant preventive effect on several categories of radiation dermatitis which might be used by clinicians in breast cancer.

CONCLUSIONS

Preclinical and clinical studies proved that NaB-containing gel formulation enhanced wound healing rate of burn and chronic wounds tested. Therefore, our results suggested that NaB, and its pluronics combination, could be used in dermatological clinics and be a future solution for burn and chronic wounds.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was partially supported by Turkish Academy of Sciences and Yeditepe University, Istanbul, Turkey.

REFERENCES

1. Singer A.J., Clark RA., Cutaneous wound healing. N Engl J Med. 341(10) 738–746, 1999.
2. Werner S., Grose R.,Regulation of wound healing by growth factors and cytokines. Physiol Rev. 83(3) 835–870, 2003.
3. Sen C.K., Gordillo G.M., Roy S., Kirsner R., Lambert L., Hunt T.K., Gottrup F., Gurtner G.C., Longaker M.T., Human skin wounds: a major and snowballing threat to public health and the economy. Wound Repair Regen 17(6) 763–771, 2009.
4. .https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/chronic-wound-care-market-100222.
5. Demirci, S, Doğan A., Karakus E., Halıcı Z., Topcu, A., Demirci E., Şahin F., Boron and Poloxamer (F68 and F127) Containing Hydrogel Formulation for Burn Wound Healing. Biological Trace Element Research, 168 (1) 169-180. 2015.
6. Demirci S., Doğan A., Aydın S., Dülger E.Ç., Şahin F., Boron promotes streptozotocin-induced diabetic wound healing: roles in cell proliferation and migration, growth factor expression, and inflammation. Mol Cell Biochem. 417(1-2)119-133, 2016.
7. Sahin F., Pirouzpanah M.B., et al. The Preventive Effects of Boron-Based Gel on Radiation Dermatitis in Patients Being Treated for Breast Cancer: A Phase III Randomized, Double-Blind, Placebo-Controlled Clinical Trial. Oncology Research and Treatment, DOI: 10.1159/000520363, 2022.

Cellular Toxicity Mechanisms of Boron

Ahmet Koç[1], İrem Uluışık[2]

[1]İnönü University, School of Medicine, Department of Genetics, Malatya (ahmet.koc@inonu.edu.tr)
[2]Iskenderun Technical University, Department of Biomedical Engineering, Hatay (iremuluisik@gmail.com)

INTRODUCTION

Boron is known as an essential micronutrient for plants and a beneficial micronutrient for animals (1,2). Some of the biological activities it plays in plants have been revealed, but the biochemical role of boron in animals has not been fully elucidated. While boron is required in small amounts, its excess is toxic and the mechanism of this toxicity is unknown. Boron toxicity is not selective and affects all living things, but different species have different susceptibility to boron. Plants living in boron-rich soils are the most affected by boron damage, and people living in similar geographies do not experience toxicity. Our studies include research on how excess boric acid is toxic to cells and through which biochemical pathways it acts.

METHODS

Our studies have been carried out using yeast cells (S. cerevisiae), the most suitable cellular model, in which genetic screenings are used cheaply and efficiently to find the pathways affected by boric acid. Basic cellular mechanisms are distinctly conserved between yeast and other eukaryotes. Therefore, revealing the toxicity and tolerance mechanisms using a yeast model is important in terms of guiding the identification of similar mechanisms in humans and plants. The effects of boric acid treatment on global gene expression, the effects of overexpression or deletion of all protein-coding genes on boron tolerance, and proteomic analyzes were performed. In line with the information obtained, a more detailed examination of the relevant genes and pathways was carried out.

RESULTS AND DISCUSSION

Atr1 boron efflux pump, which provides boron resistance, has been found and characterized by the studies (3). While studying the transcriptional regulation of Atr1, it was found that it was activated by the Gcn4 transcription factor in response to boron stress. With additional studies, it has been determined that boron activates the general amino acid control (GAAC) mechanism and accordingly, eIF2α, one of the translation initiation factors, is phosphated by Gcn2 kinase, thus inhibiting protein synthesis (4). In addition, more than 30 genes determined to play a role in boron resistance and susceptibility have been identified by yeast deletion mutant scans (4700 mutants) and proteomic methods (5). It has been determined that there are defects related to tRNA wobble base modifications in elp1Δ, elp3Δ, elp6Δ, ncs2Δ, ncs6Δ and kti12Δ mutants found by deletion set scans and showing resistance to boron (6). ATR1 mRNA expression levels in these mutants were significantly increased compared to wild-type cells. In order to reveal the relationship between intracellular signal transduction and boron stress, Gcn4 interacting paths such as TOR, SNF1 and PKA pathways were analyzed. Among these, it has been observed that especially the TOR pathway plays a role in the transmission of the intracellular boron stress signal.

CONCLUSIONS

Understanding the molecular mechanisms of boric acid-induced toxicity is a complex phenomenon. The data obtained from our studies show that boron creates stress similar to an amino acid shortage in cells, and this reversibly inhibits protein synthesis via the Gcn4 pathway. The same pathway activates the ATR1 pump protein, which throws the boric acid out of the cell, and decreases the intracellular boron level. In this series of events, Tor1 plays a role in boron tolerance by controlling the expression of ATR1 over Gcn4.

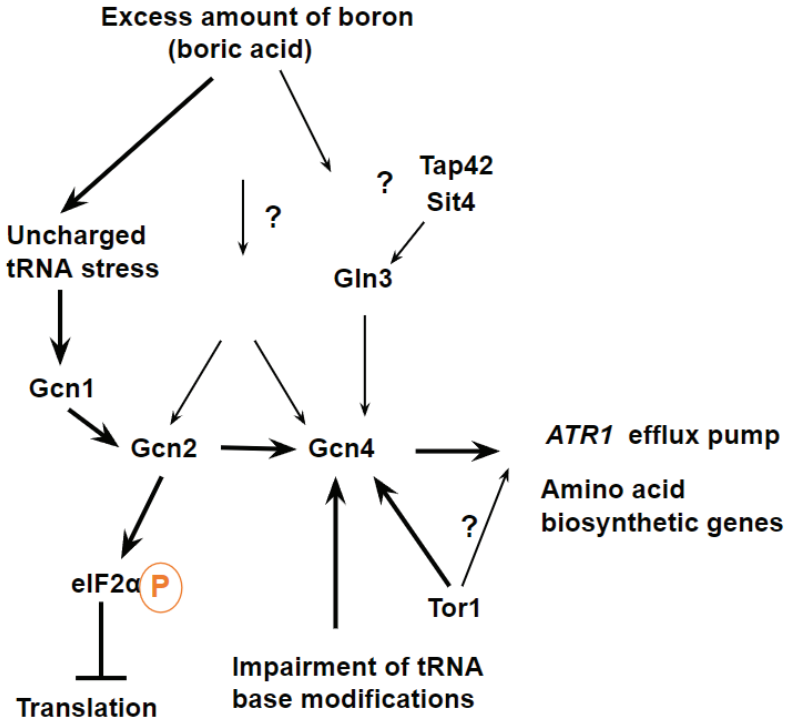


Figure-1. Model for boron stress response

ACKNOWLEDGEMENT

These studies were supported by TÜBİTAK projects 104T213 and 110T917 to A.K. We thank Alaattin KAYA, Ozan BOZDAĞ and Çağlar KARAKAYA for their contributions to some of the experiments

REFERENCES

1. Milka Brdar-Jokanović. Boron Toxicity and Deficiency in Agricultural Plants. Int. J. Mol. Sci. 2020, 21, 1424; doi:10.3390/ijms21041424
2. Sezgin Bakirdere, Seda Örenay and Mehmet Korkmaz. Effect of Boron on Human Health, The Open Mineral Processing Journal, 2010, 3, 54-59
3. Alaattin Kaya, Huseyin C. Karakaya, Dmitri E. Fomenko, Vadim N. Gladyshev, and Ahmet Koc. Identification of a Novel System for Boron Transport: Atr1 Is a Main Boron Exporter in Yeast. MOLECULAR AND CELLULAR BIOLOGY, July 2009, p. 3665–3674
4. Irem Uluisik , Alaattin Kaya, Dmitri E. Fomenko , Huseyin C. Karakaya , Bradley A. Carlson , Vadim N. Gladyshev, Ahmet Koc. Boron Stress Activates the General Amino Acid Control Mechanism and Inhibits Protein Synthesis. PLoS ONE, November 2011 | Volume 6 | Issue 11 | e27772.
5. Irem Uluisik, Alaattin Kaya, Ercan S. Unlu, Kadir Avsar, Huseyin C. Karakaya, Talat Yalcin, Ahmet Koc. Genome-wide identification of genes that play a role in boron stress response in yeast. Genomics 97 (2011) 106–111.
6. Uluisik I, C Karakaya H, Koc A. [tRNA Wobble Base Modifications and Boric Acid Resistance in Yeast: Boron-Resistant Deletion Mutants Induce the General Amino Acid Control Mechanism and Activate Boron Efflux]. Mol Biol (Mosk). 2020 May-Jun;54(3):450-456.

Bor Türevlerinin ALS'li Transgenik Hayvan Modelinde Alternatif Bir Tedavi Yöntemi Olarak İncelenmesi

N. Başak Şentürk[1], Burcu Kasapoğlu[1], Ceren Ertan[1], Fikrettin Şahin[1]

[1]Yeditepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Genetik ve Biyomühendislik Bölümü
(basak.senturk@yeditepe.edu.tr)

GİRİŞ

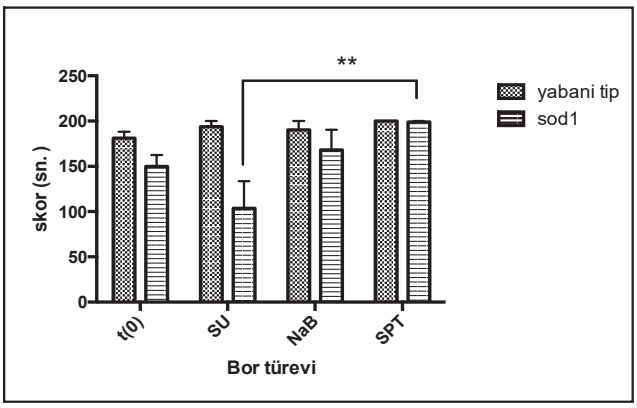
Amyotrofik lateral skleroz (ALS), primer motor korteks, beyin sapı ve omurilikteki motor nöronların dejenerasyonunu yansıtan, progresif kas paralizi ile karakterize, nörodejeneratif bir hastalık olarak tanımlanır. ALS vakalarının en az %90'ı bilinen hiçbir ailevi kalıtım yolağı olmayan sporadik tipte, geri kalan %10'u ise belirli genetik mutasyonlara bağlıdır. 1993' te süperoksit dismutaz 1 (SOD1) genindeki mutasyonların tanımlanması ve özellikle bu mutasyonu taşıyan transgenik hayvan modellerinin geliştirilmesi ilk ana moleküler araştırma dalgasını tetiklemiştir. Bor bileşikleri hayatımızda birçok alana girmiştir. Özellikle, temizleme ve beyazlatmada, boya, diş macunları, tekstil ve tekstil boyalarında kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan *in-vitro* çalışmalar, farklı bor türevlerinin obezite tedavisinde ve antibakteriyel/antienflamatuar özellikleriyle yara iyileştirme gibi birçok tedavi modelinde etkili olabileceğini kanıtlamıştır. Bor türevlerinin kanser hücrelerinin proliferasyonunu inhibe ettiğini gösteren çalışmalar ise bileşiklerin kanser terapileri için umut vadedici ajanlar olabileceklerini göstermiştir. Bor türevlerinin nörodejeneratif hastalıklarda tedavi edici ve/veya koruyucu etkileri olup olmadığı üzerine çalışmalar ise devam etmektedir. Buradan yola çıkılarak bu çalışmada; antimikrobiyal, antienflamatuvar ve yara iyileştirici özellikleri önceki çalışmalarda kanıtlanmış olan bazı bor türevleri, SOD1-G93A transgenik hayvan modelinde alternatif bir tedavi yaklaşımı olarak değerlendirilmiştir.

METOTLAR

Çalışmada transgenik (SOD1-G93A) ve yabani tip fareler dörder gruba ayrılmış (n=8) ve 1. gruplara sodyum pentaborat pentahidrat (NaB), ikinci gruplara sodyum perborat tetrahidrat (SPT), üçüncü gruplara borik asit (BA), kontrol gruplarına ise sadece içme suyu verilmiştir. Bor türevleri yine farelerin günlük içme suları içinde hazırlanmış ve 200 mg/kg olacak şekilde gavaj yoluyla iki günde bir ve üç hafta boyunca uygulanmıştır. Bor türevlerinin SOD-G93A farelerin motor koordinasyonlarına olası etkisini anlamak için, hayvanlar uygulama öncesi ve sonrasında rotarod testine tabi tutulmuşlardır. Türevlerin hastalığın erken ve geç semptomlarının ortaya çıkma süresinde, seyrinde ve şiddetinde herhangi bir farklılık yaratıp yaratmadığının deney süresince gözlemlenebilmesi için ise transgenik fareler, bu farelere özel geliştirilen nöroskorlamaya tabi tutulmuşlardır. Deney sonunda hayvanlardan toplanan beyin ve omurilik materyallerinden mikrodizi analizi yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Deney sonunda, transgenik kontrol (su) grubu ile bor türevleri uygulanan transgenik hayvanların motor fonksiyonları karşılaştırıldığında; SPT'nin SOD1-G93A modelinde kontrol grubuna göre % 88.4 oranında rotarod testi performansını arttırdığı (P≤0,01) (Şekil 1), NaB uygulanan grupta ise kontrol grubuna göre rotarod performansında % 62,45 artış olduğu görülmüştür. BA uygulanan grupta performans artışı oldukça düşüktür (%26,6). Ayrıca transgenik su grubunda bulguların zamana bağlı olarak şiddetlendiği ve rotarod performansının ciddi oranda düştüğü gözlemlenmiştir. Nöroskorlama sistemine göre; SPT ve NaB verilen grupta, deney sonunda hala 1. evre (NS1) olan hayvanların; arka ayak çekilmesi, tremor, ataksi gibi evrenin klasik semptomlarını kontrol grubuna göre çok daha hafif gösterdiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte toplanan omurilik ve beyin materyallerinden yapılan mikrodizi analizi sonuçları türevlerin bir çok nöroinflamasyonla ilişkilendirilen yolakta etkili olduğunu göstermiştir.



Şekil 1. Bor uygulamaları öncesi ve sonrası motor performanslarının grafiği. Veriler, her fare için üç test denemesinin en uzun kalma süresini temsil etmektedir (grup başına n=8) ± SEM (**P≤0.01).

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışma ALS tedavisi için NaB ve SPT'nin olası nöroprotektif etkilerini ortaya koymuştur. Bu çalışmalar, ALS veya diğer nörodejeneratif hastalıkların tedavisinde bor türevlerinin terapötik potansiyelini test etmek için klinik deneylerin yolunu açabilir ve bu bileşiklerin gelecekteki bakım standardına dahil edilme olasılığını değerlendirebilir.

REFERANSLAR

Munsat, T. L., Andres, P. L., Finison, L., Conlon, T., & Thibodeau, L., The natural history of motoneuron loss in amyotrophic lateral sclerosis. Neurology, 38(3), 409-409, 1988.

Argin, S., Gülerim, M., & Şahin, F., Development of antimicrobial gelatin films with boron derivatives. Turkish Journal of Biology, 43(1), 47-57, 2019.

Scorei, R., & Popa, R., Boron-containing compounds as preventive and chemotherapeutic agents for cancer. Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents), 10.(4), 346-351, 2010.

RNA-seq Analizi ile Sodyum Perboratın Anti-kanser Etkisinin Hepatoselüler Karsinomda Araştırılması

Zehra Ömeroğlu Ulu[1], Zeynep Büşra Bolat[1,2], Fikrettin Şahin[1]

[1]Yeditepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, 26 Ağustos Yerleşimi, 34755, Ataşehir, İstanbul
[2]İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi/ Mühendislik ve Doğa Bilimleri/ Moleküler Biyoloji ve Genetik, Halkalı Merkez, Halkalı, 34303 Küçükçekmece, İstanbul

GİRİŞ

Hepatoselüler karsinom (HCC), genellikle viral hepatit kaynaklı kronik karaciğer hastalığı ile oluşan, karaciğerin en sık görülen primer malign karaciğer kanseridir. Hepatoselüler karsinomun etkili bir tedavisi olmadığı gibi; cerrahi müdahele, radyoterapi ve kemoterapiden sonra kötü bir terapötik profil gösterebilmektedir. Bu yüzden HCC'nin etkili tedavisi için yeni stratejilerin geliştirilmesi oldukça önemlidir (Zhong ve ark., 2014). Günümüzde anti-kanser ajanlar olarak kullanılan bor içerikli bileşikler dünya çapında giderek daha popüler hale gelmektedir. (Fernandes ve ark. 2019). Bu çalışmada iki farklı HCC hücre hattı olan HepG2 ve Hep3B kullanılmış ve sodyum perboratın hücre döngüsünü durdurma ve apoptozu indüklemenin yanında HCC hücrelerinin proliferasyonunu da engellediği gösterilmiştir. Ayrıca, sodyum perboratın iki farklı HCC hücresi üzerindeki etkisinin moleküler mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için, RNA-seq yöntemi ile sodyum perborat ile muamele edilmiş HCC hücrelerinin gen ifade profili ortaya çıkarılmıştır.

METOTLAR

1. ***In vitro*** **Deneyler**
   In vitro deneylerde hepatoselüler karsinom hücre hatları olarak HepG2 ve Hep3B hücre hatları ve normal hücre hattı olarak HUVEC kullanılmıştır. Sodyum perboratın hücreler üzerindeki sitotoksik etkisi MTS deneyi ile tespit edilmiştir. Ayrıca her iki hücre hattı için apoptotik hücre ölümü ve hücre döngüsü deneyleri yapılmıştır.
2. **RNA-seq Analizi**
   In vitro deneyleri sonuçlarına göre elde edilen optimum dozlarda hepatoselüler karsinom hücreleri 48 saat boyunca sodyum perborat ile muamele edilmiş ve RNA izolasyonu yapılmıştır. Ardından, mRNA sekanslaması 2x150 bp (baz) ve iki uçlu (pair-end) şeklinde Illumina Novaseq 6000 cihazında gerçekleştirilmiştir. RNA-seq sonucunda elde edilen okumaların öncelikle kalite kontrolü, ardından da ön biyoinformatik analizleri yapılmıştır. Analizler sonucu elde edilen diferansiyel olarak ifade edilen genlerin fonksiyonel gen ontoloji (GO) ve KEGG yolak zenginleştirme analizleri yapılmıştır. Sonrasında belirlenen önemli genlerin ifade düzeylerini doğrulamak için qPCR yöntemi kullanılmıştır**.**

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hücre sitotoksisite deneyleri sonucunda sodyum perborat ile muamele edilmiş HepG2 ve Hep3B hücrelerinin sırasıyla 1.13 mM ve 0.91 mM IC50 değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Sodyum perborat, 48 saatte G0/G1 fazında mitotik durmaya ve ardından apoptotik hücre ölümüne neden olmuştur. RNA-seq analizleri sonucu HepG2 ve Hep3B hücrelerinde sırasıyla, 822 ve 1075

diferansiyel olarak ifade edilmiş gen (DEG'ler) ($p<0.05$, $FC> 1.5$ ve $FC< -1.5$) tespit edilmiştir. Bu genlerin fonksiyonel GO ve KEGG yolak zenginleştirme analizleri sonucunda, sodyum perborat ile muamele edilmiş hücrelerde ifade edilen genlerin TNF ve p53 sinyal yolağı gibi apoptoz ile ilişkili yolakları indüklediği görülmüştür. Ayrıca iki hücre hattında ortak DEG'ler analiz edildiğinde p53 sinyal yolağında yer aldıkları görülmüştür. p53 sinyal yolağı, DNA replikasyonu ve hücre döngüsü ile ilişkili CDKN1A, SERPINE1, PMAIP1, MCM3, MCM5 ve MCM6 genlerinin ifade düzeyleri qPCR ile validiye edilmiştir.



Şekil 1: Sodyum perborat ile muamele edilmiş HepG2 ve Hep3B hücre hatlarında ortak olarak ifade edilen DEG'lerin ($p<0.05$, $FC> 1.5$ ve $FC< -1.5$) KEGG yolak analiz sonuçları.

VARILAN SONUÇLAR

In vitro deneyler ve RNA-seq analiz sonuçları, sodyum perboratın HCC hücrelerinde anti-proliferatif, anti-kanser ve apoptotik etkisini göstermektedir. Bu çalışma sodyum perboratın hepatoselüler karsinom için alternatif bir tedavi seçeneği olarak düşünülmesinde önemli bir katkı sağlayacaktır.

REFERANSLAR

C. Zhong, H.D. Li, D.Y. Liu, F. Bin Xu, J. Wu, X.M. Lin, R.P. Guo, Clinical study of hepatectomy combined with Jianpi Huayu therapy for hepatocellular carcinoma, Asian Pac. J. Cancer Prev. (2014), https://doi.org/10.7314/ APJCP.2014.15.14.5951.

G.F.S. Fernandes, W.A. Denny, J.L. Dos Santos, Boron in drug design: Recent advances in the development of new therapeutic agents, Eur. J. Med. Chem. (2019), https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.06.092.

$Ca^{10}B_4O_7 : Ln^{3+}$ Bileşiklerinin Sentezi, Optik Özellikleri ve Nötron Hassasiyetlerinin Incelenmesi

Ö.C. Hızal Abacı[1], O. Esentürk[1,2], A. Yılmaz[1,2]

[1] Kimya Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara
[2] Mikro ve Nano Teknoloji Bölümü,Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara
(cerena@metu.edu.tr , eokan@metu.edu.tr , ayseny@metu.edu.tr)

GİRİŞ

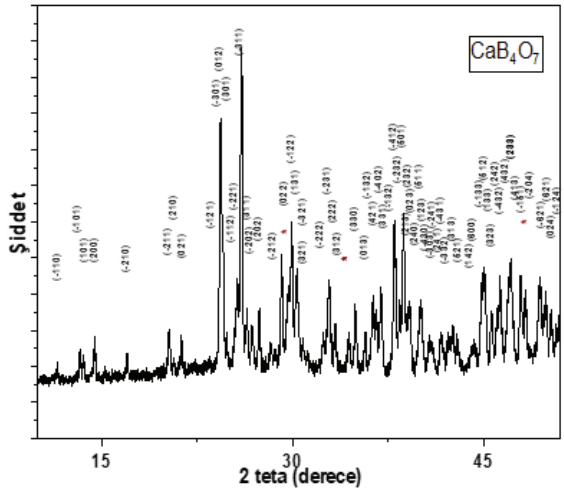
Yıllık 14 milyondan fazla ölüme sebep olduğu bilinen kanser için etkin teşhis ve tedavi yöntemlerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Yaygın olarak ışın tedavisi, kimyasal tedavi ve cerrahi operasyonlar kanser tedavi yöntemleri olarak kullanıldığı halde çeşitli kısıtlamalara sahiptirler. Son yıllarda tümörlü hücrede biriken ilaç miktarının sağlıklı hücrelerde birikene oranının artırılması amacıyla hedefli bir şekilde ilaçların taşınması ve salımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca, ikincil tedavi olarak da bilinen Bor Nötron Yakalama Tedavisi (BNYT), Foto Dinamik Tedavi (FDT) gibi yöntemler de son yıllarda kanser tedavisi olarak kullanılmaktadır. ^{10}B izotopu, hücre içinde zehirli özellik göstermemesi, radyoaktif olmaması nedeniyle biyouyumluluk açısından avantajlara sahiptir. Bunlara ek olarak, termal nötronlarla (0.025 eV) yüksek soğurma tesir kesitine (3838 b) sahiptir [1]. Sözü edilen özellikleri sayesinde ^{10}B izotopu içeren bileşikler BNYT için terapötik ajan olarak kullanılabilmektedir [2]. Bor nötron yakalama tedavisi ikincil bir ışın tedavisi olarak uygulanır ve temel olarak ^{10}B izotopunun termal nötronlarla uyarıldığında oluşan nükleer yakalama reaksiyonuna dayanır. Bu çalışmada, yüksek miktarda ^{10}B izotopu içeren CaB_4O_7 bileşikleri sentezlenmiştir. Ayrıca, Ln^{3+} iyonları katkılaması ile üst çevirim ışıma özelliği kazandırılması, örneklerin görüntüleme alanında kullanılmasına olanak tanıdığı gibi FDT için potansiyel bir ajan olmasına imkân vermektedir. Sonuç olarak, nötron yakalama kapasitesine sahip, üst çevirim ışıması yapabilen, çok yönlü fonksiyonlanmış sistemler tasarlanıp sentezlenmiştir.

METOTLAR

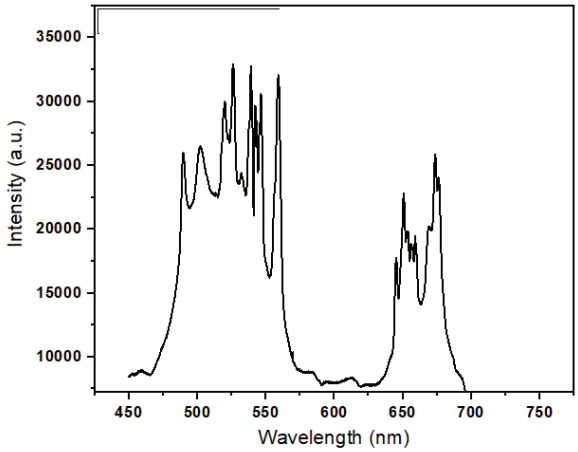
Örnekler katı hal sentez yöntemi kullanılılarak sentezlenmiştir. X-ışınımı kırınımı (XRD) ölçümleri ile sentezlenen yapıların saflığı ve kristal yapısı incelenmiştir. Morfoloji ve parçacık boyutu analizleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Parçacıkların boyut dağılımı Dinamik Işık Saçılımı (Dynamic Light Scattering, DLS) ölçümleri ile yapılmıştır. Optik özelliklerin araştırılması çerçevesinde örneklerin üst çevirim ışımaları ODTÜ Kimya Bölümünde tarafımızca kurulmuş bir optik sistemde 980 nm uyarımı ile ölçülmüştür. Sentezlenen bileşikler İTÜ Triga Mark II nükleer reaktöründe nötron ile uyarılmıştır. Nötron uyarımı sırasında $^{10}B(n,\alpha)^7Li$ reaksiyonundan geri tepen (recoil) ^7Li çekirdeğinin temel enerji seviyesine bozunur. Endüktif eşlenmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) ile de ışınlanan malzemelerde oluşan ^7Li miktarı ışınlanmamış örneklerle kıyaslanarak tayin edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

CaB_4O_7 bileşiklerinin XRD deseninin (Şekil 1) JCPDS kart no. 31-0253 ile eşleştiği ve başarı ile sentezlendiği kaydedilmiştir. Çeşitli oranlarda Ln^{3+} ikili katkılamaları yapılarak sentezlenen örneklerin 980 nm lazer uyarımı altındaki üst çevirim ışımaları kaydedilmiştir. Şekil 2'de görüldüğü gibi, ikili katkılı bileşiğin yüksek şiddette görünür bölgeyi kapsayan üst çevirim ışıması yaptığı gözlemlenmiştir. Parçacık boyutları ultrasonik homojenizatör kullanılarak 100nm altına düşürülmüştür. Işınlama öncesi ve sonrası yapılan ICP-MS sonuçlarına göre nötron ışınlanması sonrasında Bor izotopunun Lityum atomuna önemli oranda bozunduğu kaydedilmiştir.



Şekil 1. CaB_4O_7 bileşiğinin XRD deseni



Şekil 2. CaB_4O_7 katkılı bileşiğin 980 nm uyarımı altındaki üst çevirim ışıması

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışmada, yüksek oranda ^{10}B izotopu içeren katkılı ve katkısız CaB_4O_7 bileşikleri başarı ile sentezlenmiştir. İstenildiği gibi 200nm altı boyutlarda olan parçacıklar SEM ile görüntülenmiştir. Ultrasonic homojenizatör ile yapılan boyut küçültme çalışması sonrası 60nm civarında parçacık boyutları DLS ile gözlemlenmiştir. Bileşiklerin 980nm uyarılma ile yüksek şiddette üst çevirim ışımaları optik sistemimizde kaydedilmiştir. Nötron uyarımı sonrasında örneklerin içerdiği Li atomu miktarındaki önemli artış ICP-MS ile tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

TÜBİTAK 1001 (120Z954) tarafından desteklenmiştir.

REFERANSLAR

[1] R.F. Barth, P. Mi, W. Yang, Boron delivery agents for neutron capture therapy of cancer, Cancer Commun. 38 (2018) 1–15.

[2] M.A. Pisarev, M.A. Dagrosa, G.J. Juvenal, Application of boron neutron capture therapy to the treatment of anaplastic thyroid carcinoma: Current status and future perspectives, Curr. Opin. Endocrinol. Diabetes. 12 (2005) 352–355.

Synthesis and Characterization of Multifunctional $GDB_3O_6/CA_5(PO_4)_3(OH)$ Core/Shell Type Material for Drug Delivery, Bioimaging and Real Time Monitoring Applications

Mehmet Burak Uzun[1], Ayşen Yılmaz[2]

[1]TENMAK -Boron Research Institute, Department of R&D (mehmetburak.uzun@tenmak.gov.tr)
[2]Middle East Technical University, Department of Chemistry and Department of Micro and Nanotechnology (ayseny@metu.edu.tr)

INTRODUCTION

Multifunctional gadolinium containing anticancer, drug carrier nanotheranostics systems are getting attention in recent days since theranostics systems can carry anticancer drug while using in bioimaging.[1] In this study, core/shell type multifunctional inorganic nanoparticles for bioimaging agent and drug carrier synthesized for nanotheranostics systems. Cores are composed of Ce^{3+}/Tb^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+}/Er^{3+} ions doped GdB_3O_6, gadolinium triborate, and the shell is covered by porous $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, calcium hydroxyapatite, to obtain a high drug payload. Highly paramagnetic Gd^{3+} is widely used as magnetic resonance imaging contrast agent and luminescent materials that are used for real-time monitoring to track drug concentration.[2] To obtain a targeted and colloidally stable drug delivery system, folic acid and polyethylene glycol functionalization are done onto the core/shell surface.

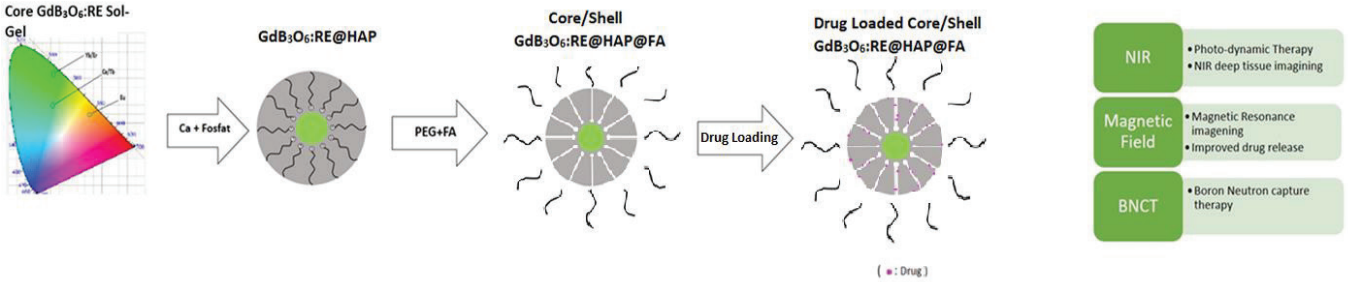


Figure 1: Schematic representation of multifunctional nanoparticles

METHODS

Rare earth doped GdB_3O_6 are synthesized with modified Pechini's sol-gel method to increase optical properties and to avoid agglomeration. Then, core coated with $Ca_5(PO4)_3(OH)$, calcium hydroxyapatite, via wet precipitation method as a drug carrier. After pegylation was done, folic acid functionalization carried out with dicyclohexyl carbodiimide (DCC) coupling reactions. Characterization of nanoparticles accomplished with X-Ray Diffraction, FT-IR, DTA-TGA, Energy dispersive X-Ray spectroscopy and Scanning electron microscopy. To investigate the optical properties, photoluminescence spectra are taken, decay life time and quantum yield measurements were done. Doxorubicin is used as a model drug and in order to examine drug loading and releasing properties investigated in pH 7.4 PBS buffer and pH 5.5 acetate buffer. UV-VIS spectroscopy is used for determining drug loading and release amount. Finally, MTT assay completed to investigate cell viability and cytotoxicity.

RESULTS AND DISCUSSION

Ce^{3+}/Tb^{3+} doped nanoparticles are synthesized with different chelating agent to examine the morphological change and photoluminescence properties. Highest luminescence intensity is observed with CTAB chelating due to bulky chelation makes the most harmonious distrubition. Then, to obtain red light nanoparticles and to fit to optical window Eu^{3+} doped GdB_3O_6 synthesized and concentration works were done. The highest luminescent intensity was obtained at $Gd_{0.80}Eu_{0.20}B_3O_6$ nanoparticles. Core particles x-ray diffraction patterns perfectly fits with the related JCPDS 70-2239 card number. Decay lifetime measured as 1.5 ms and for the emission at 700 nm quantum yield calculated as %19.3. Afterwards, calcium hydroxyapatite coating were done. X-ray diffraction pattens mostly fits with the core diffraction pattern since X-ray is highly energetic. FT-IR results mostly resembles with the hydroxyapatite vibrational modes since infrared region have low energy and luminesce intensity were decrease as expected since the hydroxyapatite itself have an extinction coefficient and decay in the electric field causes intensity loss. EDS spectrum exhibited Ca/P ratio as same as the hydroxyapatite Ca/P ratio. Pegylation and folic acid binding to hydroxyapatite were done and TGA/DTA and FT-IR results show accomplishment of folic acid binding. Amount of folic acid binding calculated with UV-VIS spectroscopy. Then, doxorubicin loaded to the nanoparticles and amount of loaded and released doxorubicin determined with the UV-VIS spectroscopy.

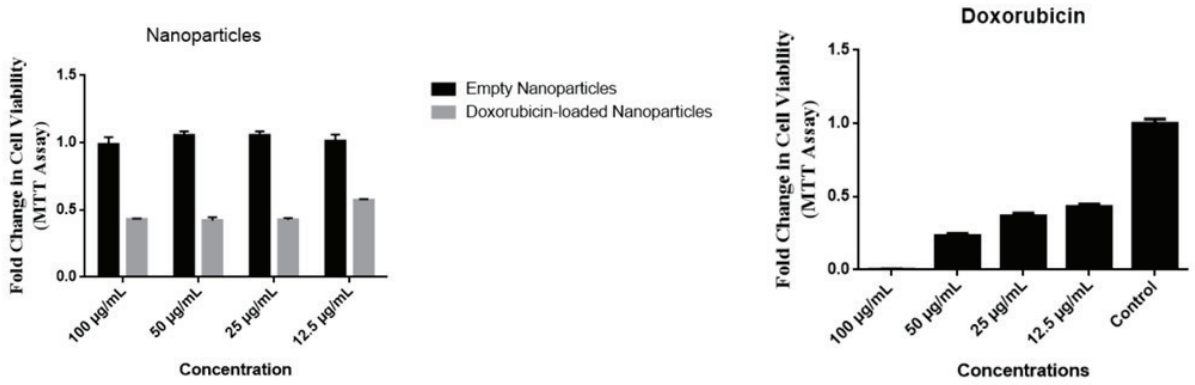


Figure 2: MTT assay of core/shell type nanoparticles

Finally, MTT assay were completed and showed no toxic effect on cells and drug loaded nanoparticles kills the %50 percent of the HCT-116 colon cancer cells.

CONCLUSION

Core/shell type nanoparticles synthesis accomplished and their biological applications were completed succesfully.

REFERENCES

[1] F. Carniato, D. Alberti, A. Lapadula, J. Martinelli, C. Isidoro, S.G. Crich, L.Tei, Multifunctional Gd-based mesoporous silica nanotheranostic for anticancer drug delivery, J. Mater. Chem. B, (2019), 7, 3143-3152. http://doi.org/10.1039/c9tb00375d

[2] Akman, P., Ulusan, S., Banerjee, S., & Yilmaz, A. (2020). Core/shell type, Ce3+ and Tb3+ doped GdBO3 system: Synthesis and Celecoxib drug delivery application. *Microporous And Mesoporous Materials*, *308*, 110528. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110528

Borik Asidin İnsan Gingival Fibroblast Hücrelerinde Pro-enflamatuvar/Anti-enflamatuvar Sitokin Düzeyleri Üzerine Etkisi

Şerife Buket Bozkurt[1], Sema S. Hakkı[2]

[1]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Biyokimya AD, Niğde
(buketbozkurt@ohu.edu.tr)
[2]Selçuk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Periodontoloji AD, Konya
(sshakki@selcuk.edu.tr)

GİRİŞ

Esansiyel bir element olan bor (B), kemik metabolizması (Hakki vd., 2010) başta olmak üzere mineral ve hormon fizyolojisi, hücre membranı, beyin, böbrek fonksiyonları ile enzim reaksiyonlarında önemli görevler üstlenir (Bozkurt vd., 2022) . Özellikle borik asit (BA)'in sahip olduğu antibakteriyel, antiviral ve antienflamatuvar potansiyeli ile immün cevap regülasyonu üzerindeki etkileri periodontal terapötik yaklaşımlar için kritiktir. Önceki araştırma sonuçlarımız % 0.75 BA konsantrasyonunun gingival fibroblast ve periodontal ligament fibroblast hücre canlılığı açısından uyumlu olduğunu bununla birlikte aynı konsantrasyonun *Streptococcus mutans*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecium*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia* ve *Pseudomonas aeruginosa*'yı inhibe etmesi bakımından antibakteriyal potansiyelini ortaya koydu (Sağlam vd., 2013). Bu çalışmada BA'nın, insan gingival fibroblast (İGF) hücrelerinin IL-1β ile indüklenmesi sonucu oluşturulan *in vitro* deney modeli üzerinden İGF hücrelerinin proliferasyonu, pro-enflamatuvar (IL-1β, IL-6, IL-8, IL-17), anti-enflamatuvar (IL-10) sitokin ekspresyonları ile oksidatif stres enzimleri süperoksid dismutaz (SOD) ve glutatyon peroksidaz (GPX) mRNA ekspresyonları üzerine etkisi değerlendirildi.

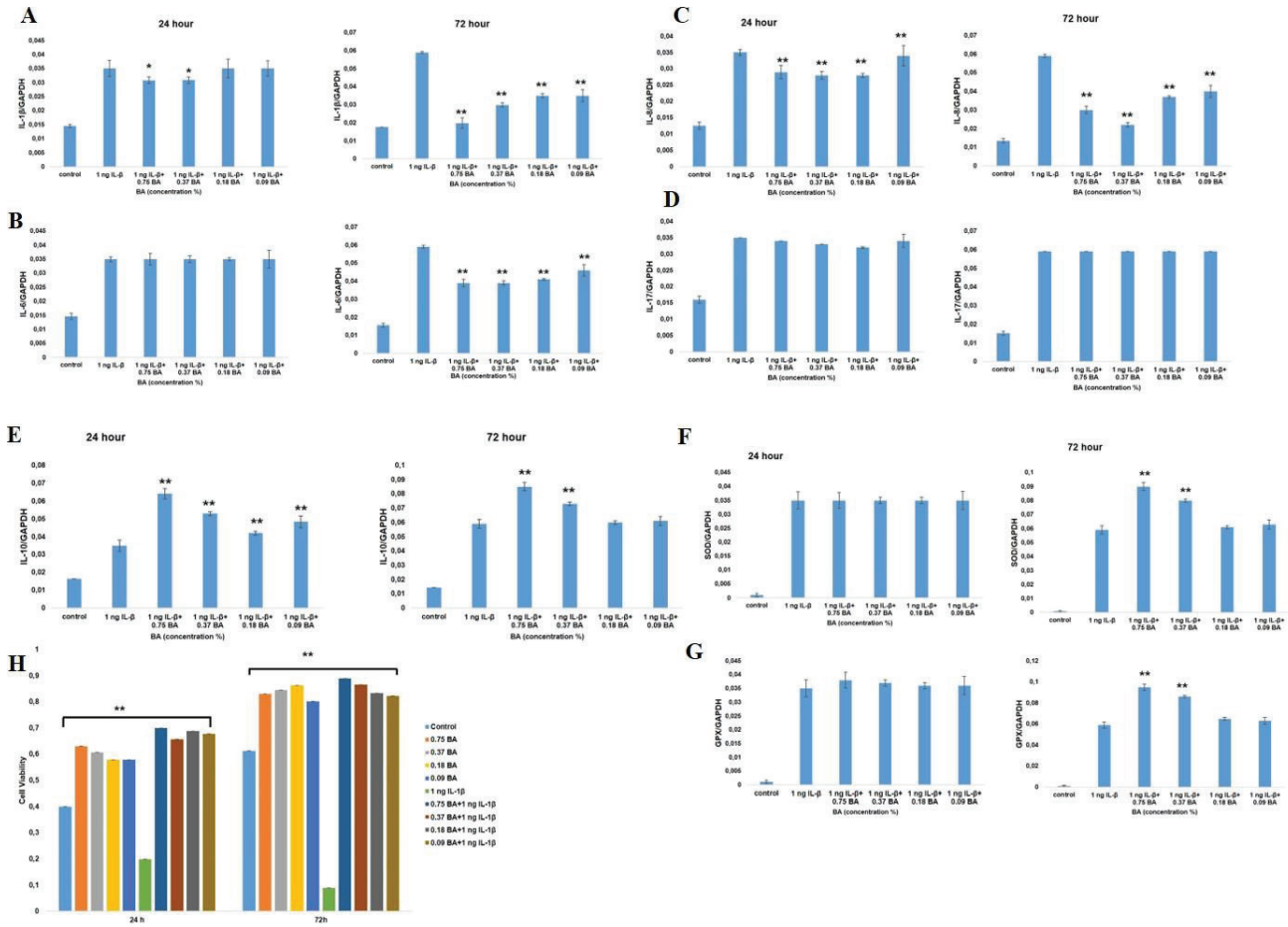
METOTLAR

Enflamatuar periodontal dokudaki IL-1β seviyesinin *in vitro* koşullarda simülasyonu icin İGF hücreleri 1 ng/mL IL-1 β ile muamele edildi. Hücreler 1 ng/mL IL-1 β'ya ilave olarak % 0.75, % 0.37, % 0.18, % 0.09 BA uygulandıktan sonra, hücre canlılığı 24 ve 72. saatlerde (3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide) (MTT) ile değerlendirildi. Total RNA izolasyonu 24 ve 72. saatlerde gerçekleştirilip IL-1β, IL-6, IL-8, IL-10, IL-17 sitokin düzeyleri ile oksidatif stres enzimleri SOD ve GPX mRNA seviyeleri *real-time polymerase chain reaction* (RT-PCR) ile çalışıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hücre canlılığı analizi sonucunda kontrol grubuna göre sadece IL-1β uygulanan hücre canlılığının anlamlı seviyede azaldığı ($p<0.05$) bununla birlikte IL-1β ile birlikte BA uygulamasının doz ve zaman bağımlı olarak hücre canlılığını anlamlı seviyede artırdığını gösterdi ($p<0.05$) (Şekil-1H). Pro-enflamatuvar sitokinlerden IL-1β ekspresyonu, 24. saatte % 0.75 BA, % 0.37 BA konsantrasyonlarda kontrol grubuna göre istatistiksel olarak anlamlı düzeyde azalırken bu etkinin 72. saatte doz bağımlı olarak azaldığı belirlendi ($p<0.05$) (Şekil-1A). IL-6 ekspresyonu 24. saatte deney gruplarında belirlenemezken 72. saatte doz bağımlı olarak kontrol grubuna göre azalış olarak tespit edildi ($p<0.05$) (Şekil-1B). Bununla birlikte hem 24 hem de 72. saatte IL-8 düzeyleri kontrol grubuna göre anlamlı seviyede azalırken ($p<0.05$) (Şekil-1C), IL-17 seviyesi her iki zaman periyodunda da anlamlı olarak belirlenmedi ($p>0.05$) (Şekil-1D). IL-10 seviyesi 24. saatte doz bağımlı olarak kontrol grubuna göre artarken bu artış 72. saatte % 0.75 BA ve % 0.37 BA konsantrasyonlarında

devam etti ($p<0.05$) (Şekil-1E). Oksidatif stres enzimlerinin hem SOD hem de GPX ekspresyonları 24. saatte belirlenemezken 72. saatte % 0.75 BA ve % 0.37 BA konsantrasyonlarında kontrol grubuna göre anlamlı seviyede artış olduğu tespit edildi ($p<0.05$) (Şekil-1F, Şekil-1G).



Şekil 1: **A-**IL-1β mRNA ekspresyon sonucu; **B-**IL-6 mRNA ekspresyon sonucu; **C-**IL-8 mRNA ekspresyon sonucu; **D-**IL-17 mRNA ekspresyon sonucu; **E-**IL-10 mRNA ekspresyon sonucu; **F-**SOD mRNA ekspresyon sonucu; **G-**GPX mRNA ekspresyon sonucu; **H-**Hücre canlılık analizi, *$p<0.05$; **$p<0.01$.

VARILAN SONUÇLAR

Araştırma sonuçları, pro-inflamatuvar çevrenin gingival fibroblast hücrelerin sitokin profilini etkileyebileceğini bununla birlikte borik asitin sahip olduğu anti-enflamatuvar ve antioksidan özellikleriyle, hem antienflamatuar sitokin hem de oksidatif stres enzimlerinin ekspresyonunu artırarak enflamasyonun rezolüsyonuna önemli katkida bulunabileceğini gösterdi.

REFERANSLAR

Hakki S.S., Bozkurt B.S., Hakki E.E., Boron regulates mineralized tissue-associated proteins in osteoblasts (MC3T3-E1) J. Trace Elem. Med Biol. 24(4), 243-250, 2010

Bozkurt S.B., Nielsen F.H., Hakki S.S., Boric Acid Reverses Nicotine-Induced Cytokine Expressions of Human Gingival Fibroblasts Biol. Trace. Elem Res. Apr 20, 2022

Sağlam M., Arslan U., Bozkurt Ş.B., Hakki S.S., Boric acid irrigation as an adjunct to mechanical periodontal therapy in patients with chronic periodontitis: a randomized clinical trial. J. Periodontol. 84(9), 1297-1308, 2013.

Günlük Besin Takviyeleri: Bor-Ester Kompleks Bileşikleri

Melda Bolat[1] and Dursun Ali Köse[2]

[1]Hitit Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, İSG Bölümü, (polatmelda.19@gmail.com)
[2]Hitit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (dalikose@hitit.edu.tr)

GİRİŞ

Bor, bakteri, mantar, yeşil algler için esansiyel bir element olmasa da, vasküler bitkilerin, deniz yosunlarının ve alg flagellatlarının büyümesi ve gelişmesi için gerekli olan mineral bir besin maddesidir. Borun hayvan hücrelerinde henüz temel bir besin maddesi olduğu gösterilmemiş olmasına rağmen, gelecekte daha fazla veri ile muhtemelen bu rol desteklenecektir. Bitki metabolizması için etken rolü açıklanmasına karşın, hayvan ve insan metabolizması için fonksiyonelliği tam olarak detaylandırılamamıştır. Dünya Sağlık Örgütü de, borun insanlar ve hayvanlar için "muhtemelen gerekli" olduğu sonucuna varmış olup, spesifik biyokimyasal fonksiyonları hakkında bir tanımlama yapmamıştır. Borun özellikle kalsiyum ve magnezyum metabolizmasını aktive etme özelliğinden dolayı kemik gelişiminde önemli bir fonksiyonunun bulunduğu bilinmektedir. Buna bağlı olarak artritit, osteoartritit, osteoprozis gibi kemik hastalıklarının önlenmesinde etkili olduğuna dair pek çok çalışma literatürde yer almaktadır. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalarda da özellikle prostat kanseri olmak üzere çeşitli kanser gelişimlerinin önlenmesinde etkili olduğu önerilmiştir. Kardiyovasküler rahatsızlıklarının önlenmesinde de yararlı bir esansiyel element olduğuna dair çalışmalar da bulunmaktadır. Borun beslenmedeki kimyasal durumu önemlidir. Bitkilerde, bor şeker esterleri şeklinde bulunur [1] ve emiliminin bor şeker esterleri kimyasına çok bağlı olduğunu gösteren çalışmalar vardır [2]. Borlu şeker ester molekülleri hücreler tarafından emilim için en iyi kimyasal formdur. Bor içeren ester komplekslerinin tanımlanması, hayvan hücrelerinde etkin bor alımından sorumlu taşıyıcıların ve birçok enzim sistemini inhibe edilebilmesinde boratın rolünün keşfedilmesi bor kimyasının ve bor atomu içeren yeni ilaçların ve nutrasötik (besin desteği) moleküllerin temelini oluşturmaktadır. Böylece borun nutrasötik ajan olarak, metabolizmayı normal gıdalardan daha fazla destekleyici rolü olan bir diyet takviyesi olduğu kabul görmektedir [3].

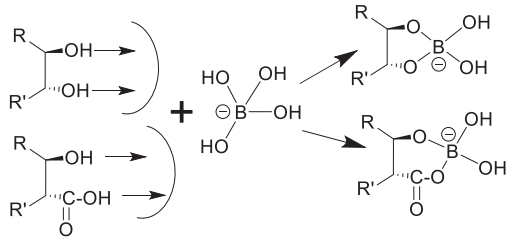
Borat anyonunun fizyolojik molekül olarak kabul edilmesi aşağıdaki özellikleri ile kanıtlanmıştır [4]: i) iyi bir hücre sinyal molekülü, ii) düzenlediği enzimlerin için ko-faktör, iii) non-enzimatik reaksiyonlar için bir ko-faktör, iv) elektron transferi, redoks algılama ve yapısal modüller dahil olmak üzere sahip olduğu yapısal ve fonksiyonel roller, v) hücre iskeletinin yapısında etkin bir rol oynaması.

Borun hayvan hücrelerinde henüz önemli bir besin maddesi olduğu gösterilmemesine rağmen, daha fazla veri muhtemelen gelecekte böyle bir rolü destekleyecektir. Borat anyonunun organik *cis-diol* grupları üzerinden kompleksleşmesi, bu elementin canlılar dünyasının evrimine katılması için en muhtemel kimyasal mekanizma olduğu önerilmiştir [4]. Avrupa Gıda Güvenliği Ajansı (EFSA) ve Amerikan Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) bir yetişkinin günde 10 mg bor almasının güvenli olduğunu belirtmiştir [5]. Bu değer, sürekli alım durumunda herhangi bir sağlık riskine yol açmaz. İki yaygın bor şekli olan borik asit ve boraks, tabletlerde, kapsüllerde, çiğnenebilir tabletlerde, efervesan tozlarda ve gıda takviyeleri olarak sıvı formülasyonlar şeklinde kullanılır. Besin takviyelerinde bulunan borik asit veya boraks gibi türevlerin miktarı bireysel üreticiler tarafından belirlenmektedir. Borlu nutrasötikler mevcut beslenme ürünleri olarak pazarda, kalsiyum fruktoborat, bor sitrat, bor aspartat, bor glisinat şelatları ve bor askorbat veya borik asit ve sodyum borat türevleri şeklinde yer almaktadır. Bor miktarı olarak eksiklik gösteren bir beslenme diyeti romatizmal artrit ile ilişkilendirilmiştir [6]. Günlük bor alımlarının tipik olarak 1.0 mg veya daha az olduğu bölgelerde, artritin tahmini görülme sıklığının %20 ila %70 arasında değiştiğini, günlük bor alımlarının düzenli olarak 3-10 mg olduğu bölgelerde, artrit gelişlim oranının %0 ila %10 seviyelerine düştüğü gözlemlenmiştir. Sağlıklı kemikler ve eklemlerin desteklenmesindeki rolüne ek olarak, borun, erkeklerde prostat kanserine karşı

korumada bir rol oynayabileceği üzerine yapılan çalışmalar da bor takviyesinin önemini artırmıştır. Özellikle dikkat ve kısa süreli konsantrasyon gerektiren işlerde önemli ölçüde daha düşük performansların ortaya çıktığı belirlenmiştir. İnsanlarda bor desteği içeren diyetlerin, el becerisi, algı ve uzun süreli belleği ölçen görevlerdeki performansın arttırılması ile ilişkili olduğu da gösterilmiştir Artrit, kemik ve eklem sağlığında pozitif etkilerinin yanısıra, bor esterlerinin kollajenaz enzimlerinin aktivitesini inhibe ettiği gösterilmiştir. Bu enzimler doğal olarak insan biyokimyasında üretilir ve kollajeni parçalarlar ve yaşlı insanlar üzerinde, buruşuk, sarkmış cilde, daha kırılgan eklemlere, vasküler ve kemik bozulmasına katkıda bulunur [7].
Borlu ester bileşiklerinin muhtemelen şeker taşıyıcılardan birini kullanarak "maskeli" bir taşıma ile hücreye girdiği önerilmiştir. Düşürülen kan kolesterol seviyelerinde bor esterlerinin almanın ana etkisi görülmüştür ki, yan etkileri tespit edilememiştir. Bor esterleri ile karşılaştırıldığında borik asit, bor spesifik taşıyıcısı NaBC1 kullanılarak hücrelere taşınırken, bor esterleri muhtemelen bir şeker taşıyıcı kullanılarak hücrelere taşınır. Borik asit hücreye Na pompaları (kanalları) vasıtasıyla kısıtlı bir şekilde dahil olurken, bor ester bileşikleri hücre memranı tarafından emilerek hücreye dahil olurlar. Bu nedenle borun hücrelerde pozitif etkilerinin ön plana çıkartılabilmesi ve artırılabilmesi için mutlaka bor esterleri yapısındakine benzer esterleşme reaksiyonu ile oluşturulmuş O-B-O ester bağına sahip kompleks yapıların elde edilmesi gerekmektedir [8].

SENTEZ

Kompleksleşme tepkimesi borik asidin sulu ortamda çözünmesi sonucu oluşan $B(OH)_4^-$ anyonunun –OH grupları ile organik ligandın *cis-diol* pozisyonundaki –OH grupları arasında su eliminasyonu ile gerçekleşen esterleşme tepkimesi temeline dayanmaktadır. Bor merkezinin negatif yüklü olmasına bağlı olarak anyonik olan bu ester yapılarını kararlı kılmak için counter-ion olarak metal katyonları kullanılmaktadır [24]. Dengeleyici iyon (counter-ion) metal katyonu olarak Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} ve K^+ kullanılmıştır. Monoesterler hazırlanırken organik ligand, aynı stokiyometrik oranda hazırlanan H_3BO_3 çözeltisi ve metal tuzunu içeren çözeltinin içerisine 1:1 oranında ilave edilmiştir. Daha sonra evoparatörde çözücüsü uzaklaştırılır ve hazırlanan çözeltiye soğuk aseton ilave edilir. Çökelti/kristaller vakumlu süzme işlemi gerçekleştirildikten sonra nem çekmemesi için hemen desikatöre alınır. Diesterler hazırlanırken ilgili organik ligandın bor monoesterini içeren çözeltiye stokiyometrik oranı 1:2 (bor/ligand) sağlayacak şekilde organik ligand ilave edilir. Sonraki adımlar yukarıda bahsedilen monoesterlerin hazırlanmasıyla aynı olarak devam etmektedir.



Figür 1. Bor ester komplkeslerinin genel sentez şeması

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılmış olan spektroskopik, kimyasal bileşim ve termal analiz sonuçları ile borlu ester konplekslerinin yapısal karakterizasyonları irdelenmiştir. Moleküllerin önerilen yapısal formülleri literatürde açıklanmış olan cis-diol ester moleküllerinin özellikleri ile benzerlikler göstermektedir. Özellikle FT-IR spektrumunda gözlemlenen ν(C-O-) & ν_a(B-O)/BO_4 ve ν_s(BO)/BO_4 gruplarına ait gerilme titreşimleri literatürle uyumluluk göstermiştir. TGA/DTA eğrileri ile incelenen kararlılık analizlerinde diester yapılarının mono ester yapılarına nazaran stabilitelerinin yüksek oldukları tespit edilmiştir.

SONUÇLAR

Çalışmalarımızda, *cis-diol* gruplarına sahip biyolojik ligandlarla borun hem mono- hem de diester yapılarının sentezi, yapısal karakterizasyonu ve farmakokinetik çalışmalarını gerçekleştirdik. Tüm test ve analiz aşamaları tamamlanan sitrat ligandının hem mono- hem de diester molekülleri kullanılabilir kalite olarak Türk Gıda Kodeksine dahil edilmiştir. Ayrıca Türkiye'de bir firma bu molekülleri satın alarak 3 mg bor içeriğine sahip boron-sitrat mono-ester sodyum tuzu içeren "Borbone" ticari ürününü piyasaya sunmuştur.

TEŞEKKÜR

TENMAK-BOREN'e 2020-30-06-30-002 nolu proje destekleri için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Richart T, Li Y, Staessen J. Renal versus extra renal activation of vitamin D in relations to atherosclerosis, arterial stiffening and hypertension. Am J Hypetens. 2007;20(9):1007–1015.
2. Ghivercea V, Grecu D, Lichiardopol C, Maria R. Tratamentul osteoporozei cu fructoborat de calciu. Revista de Ortopedie si Traumatologie (Bucuresti). 2004;14(1–2):75–82.
3. Bord S, Horner A, Beeton CA, Hembry RM, Compston JE. Tissue inhibitor of matrix metalloproteinase-1 (TIMP-1) distribution in normal and pathological human bone. Bone. 1999;24(3):229–235.
4. Scorei R. Is boron a prebiotic element? A mini-review of the essentiality of boron for the appearance of life on Earth. Orig Life Evol Biosph 2012; 42(1): 3-17.
5. EFSA (European Food Safety Authority). Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Boron (Sodium Borate and Boric Acid). EFSA Journal 2004; 80: 1-22.
6. Eckhert CD, Barranco WT, Kim D. Boron and prostate cancer a model for understanding boron biology. In: Advances in plant and animal boron nutrition, proceedings of the 3rd international symposium on all aspects of plant and animal boron nutrition, June 7, 2007, pp. 291–297. The Netherlands: Springer, 2007.
7. Miljkovic D, Scorei IR, Cimpoiasu VM, Scorei ID. Calcium fructoborate: plant based dietary boron for human nutrition. J Diet Suppl 2009; 6: 211-26.
8. Scorei R, Ciubar R, Ciofrangeanu C,Mitran V, Campean A, Iordachescu D. In vitro effect of calcium fructoborate on fMPL-stimulated human neutrophile granulocytes. Biol Trace Elem Res. 2007;118:27–37.

Glukozamin Bor Esterleri Takviye Edici Gıda Etken Maddesi

Melda Bolat Bülter[1], Dursun Ali Köse[2]

[1]Hitit Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, 19900, Çorum, (meldabolat@hitit.edu.tr)

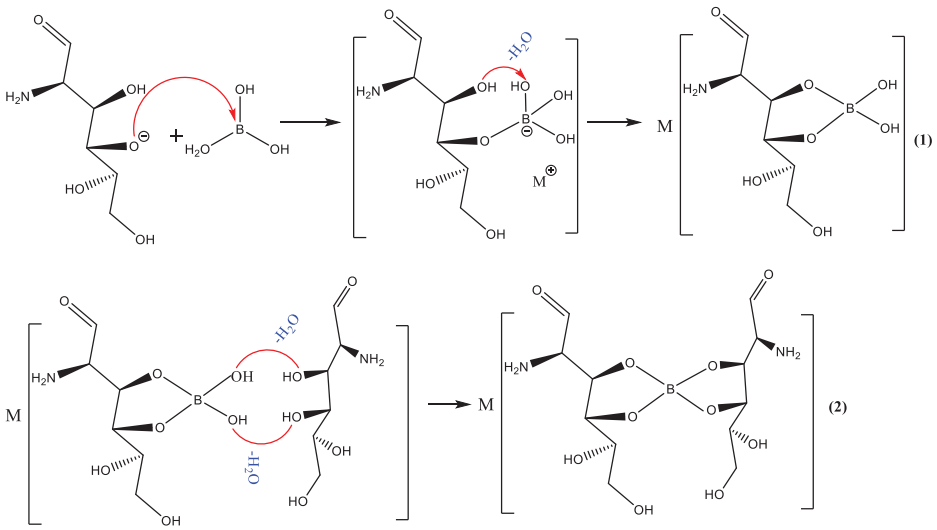
[2]Hitit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 19030, Çorum (dalikosehitit.edu.tr)

GİRİŞ

Eklem kıkırdağında harabiyet artrit, ve sakatlığın en sık nedeni olan osteoartrit ile kemik gücünün azaldığı dolayısı ile kırık riskinin arttığı bir hastalık olan osteoporoz yaşlı insanların büyük çoğunluğunu etkileyip, yaşam kalitesini düşürmektedir [1, 2]. Şu anda, osteoartrit gibi eklem kıkırdak harabiyetinin ilerlemesini önleyen veya geciktiren resmi olarak onaylanmış ilaçlar yoktur ve mevcut farmakolojik tedaviler, sınırlı etkinlik ve uzun vadeli yan etkileriyle ilgili endişeler nedeniyle genellikle etkisizdir [2]. Bu nedenle, OA'nın tedavisi için daha etkili terapötik ajanlara önemli bir ihtiyaç vardır [3, 4]. Bilim adamları, çeşitli bor bileşiklerini araştırırken, meyvelerde, sebzelerde ve diğer gıdalarda doğal olarak bulunan bor bitki formu olan bor esterlerini keşfettiler. Yapılan çalışmalar ile bor esterlerinin osteoartrit ile ilişkili ağrıları azalttığı, kemik sağlığını olumlu etkilediği ve eklem fonksiyonlarını arttırdığı tespit edilmiştir [5,6]. Bor esterlerinin biyokimyasal aktiviteleri, özellikle dahil olan çeşitli organik ligandlara ve ayrıca herhangi bir spesifik moleküle bağlı olarak farklılaşır [7,8]. Glukozamin, kıkırdak oluşumu veya eklemlerin yağlanması amacına hizmet eden bir maddedir. Glukozamin, eklemlerin ve dokuların verimli çalışmasına yardımcı olur. Eklemi koruyan yumuşak doku olan vücut kıkırdağının önemli bir bileşenidir. Artrit ve osteoporoz için tedavi edici olarak kullanılmaktadır [9]. Yapılan çalışmada, osteoartrit,osteoporoz gibi doğal çözümlere ihtiyaç duyulan rahatsızlıklar için glukozamin bor esterleri sentezlenmiştir. Sentezde counter ion olarak Na-K-Ca-Mg tuzları kullanılmıştır. Böylece bu alanda ihyaç duyulan terapötik ajanlara doğal ve etkili bir kazanım sağlanacağına düşünülmektedir.

METOTLAR

Borik asidin glukozamin komplekleşmesi, metal katyonların bikarbonat veya karbonat tuzları ile iyonik duruma getirilen glukozamin ligandının esterleşmesi reaksiyonuna dayanmaktadır [10]. Kompleksleşme için önerilen mekanizma monoester ve diester kompleksleri olarak sentezlenmiş ve Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Bor –glukozamin monoesteri **(1)** Bor-glukozamin diesteri **(2)** için önerilen mekanizma

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen glukozamin-bor mono-ester/di-ester komplekslerinin yapısal karakterizasyonları spektroskopik, termal ve kimyasal bileşim analizleri ile incelendi. Ayrıca kaydedilen kimyasal bileşim analizi ile yapıların formülasyonları hakkındaki öneriler desteklendi.

VARILAN SONUÇLAR

Ergin insanların yarısından çoğunun osteoporoz, osteartrit ve kemik gücü azalmasından kaynaklı ağrılarla uğraştığı. Kalan diğer insanların da bu ağrıları hissetme konusunda aday olduğu bir konu ile alakalı töropotikler konusunda her geçen gün umut vaat eden bor elementi ile "tamamlayıcı ajanlar", "hastalığı modifiye edici ajanlar" veya "hastalığı modifiye edici osteoartrit ilaçları" olarak en çok tercih edilen takviye edici madde olan glukozamin ligantı,içeriği, miktarı ve yapısı doğal olarak bulunan bor esterleri şeklinde sentezlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Çalışmamızı 2020-30-06-30-002 nolu proje ile destekleyen TENMAK-BOREN'e teşekkür ediyorum.

REFERANSLAR

[1] Wang, Y., Tao, Y., Hyman, M. E., Li, J., ve Chen, Y., Osteoporosis in china, Osteoporosis İnternational, vol. 20, no. 10, pp. 1651–1662, 2009.

[2] Hui J. H., ve ark.,Intra-articular delivery of chondroitin sulfate for the treatment of joint defects in rabbit model, Journal of Molecular Histology, vol. 38, no. 5, pp. 483–489, 2007, doi: 10.1007/s10735-007-9120-7.

[3] Kalunian, K. C., Current advances in therapies for osteoarthritis, Current Opinion in Rheumatology, vol. 28, no. 3, pp. 246–250, May 2016, doi: 10.1097/BOR.0000000000000273.

[4] Zhang W., ve ark., OARSI recommendations for the management of hip and knee osteoarthritis Osteoarthritis and Cartilage, vol. 18, no. 4, pp. 476–499, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.joca.2010.01.013.

[5] Scorei, R., Mitrut, P., Petrisor, I., ve Scorei, I., A Double-Blind, Placebo-Controlled Pilot Study to Evaluate the Effect of Calcium Fructoborate on Systemic Inflammation and Dyslipidemia Markers for Middle-Aged People with Primary Osteoarthritis, Biological Trace Element Research, vol. 144, no.1–3, pp. 253–263, 2011, doi:10.1007/s12011-011-9083-0.

[6] Reyes-Izquierdo T.., ve ark., Short-term Intake of Calcium Fructoborate Improves WOMAC and McGill Scores and Beneficially Modulates Biomarkers Associated with Knee Osteoarthritis: A Pilot Clinical Double-blinded Placebo-controlled Study, American Journal of Biomedical Sciences, pp. 111–122, 2012, doi: 10.5099/aj120200111.

[7] Diaz, D.B., Yudin, A.K., The versatility of boron in biological target engagement, Nat. Chem. 9 731– 742, (2017), doi:10.1038/nchem.2814.

[8] Springsteen, G., Wang, B., A detailed examination of boronic acid-diol complexation, Tetrahedron 58 (2002) 5291–5300, doi:10.1016/S0040-4020(02)00489-1.

[9] Runhaar, J., Deroisy, R., Van Middelkoop, M., Barretta, F., Barbetta, B., Oei, E.H., ve ark., The role of diet and exercise and of glucosamine sulfate in the prevention of knee osteoarthritis: Further results from the PRevention of knee Osteoarthritis in Overweight Females (PROOF) study, Semin Arthritis Rheum, 2016; 45(4 Suppl): S42-8.

[10] Köse, D. A., Zümreoglu-Karan, B., Hökelek, T. ve Ahin, E. Boric acid complexes with organic biomolecules: Mono-chelate complexes with salicylic and glucuronic acids. Inorganica Chimica Acta, 363(14), 4031–4037, 2010,doi:10.1016/j.ica.2010.08.001

Yeni Sentez Bor Bileşiklerinin Sars-Cov-2 Hücre Girişine Etkisi

Serap Yildirak[1], Rehime Yapar[1], Burcu Erbaykent Tepedelen[2]
Dursun Ali Köse[3] Mehmet Korkmaz[1]

[1]Manisa Celal Bayar Üniversitesi (mehmet.korkmaz@cbu.edu.tr)
[2]Bursa Uludağ Üniversitesi (berbaykent@uludag.edu.tr)
[3]Hitit Üniversitesi (dalikose@hitit.edu.tr)

GİRİŞ

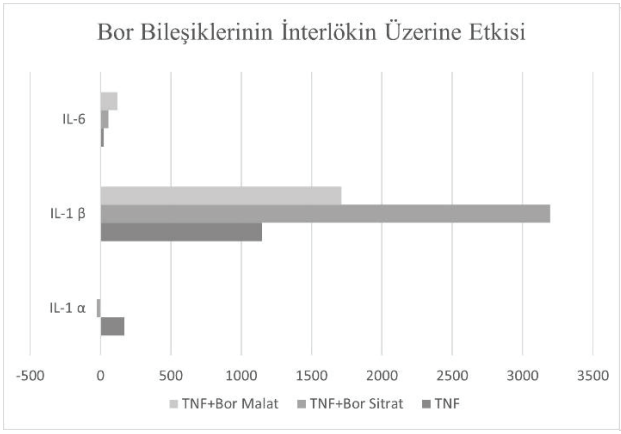
Covid-19 hastalığı pandemi ilan edilmiş ve sebebinin SARS-Cov-2 virüsü olduğu tespit edilmiş ciddi bir hastalıktır. Aşı çalışmalarının devam etmesiyle birlikte henüz kesin bir tedavi ortaya konulamamıştır. Ayrıca SARS-Cov-2 mutasyona uğramış ve uğramaya devam etmektedir. Bu nedenle virüsün hücre içine girişini ve/veya hücre içine girdikten sonra ortaya çıkardığı etkileri engelleyecek ajanlara ihtiyaç duyulmaktadır. SARS-Cov-2 hücreye girişte ACE2 (Anjiyotensin Dönüştürücü Enzim 2) reseptörünü ve serin proteaz ailesinden Transmembran Serin Proteaz 2 (TMPRSS2)'yi kullanır. Öncelikle yapısında bulunan spike (S) proteininin, esas olarak TMPRSS2 ve alternatif olarak catepsin B/L (CatB/L) ile işlenerek alt birimlerine ayrılması gerekmektedir. Bundan dolayı TMPRSS2 ve CatB/L potansiyel tedavi hedeflerindendir. Alt birimlerine ayrılan S proteinin hücreye alınması ACE2 aracılığıyla gerçekleşir (Hoffmann et al., 2020). Bu yüzden bir diğer hedef de ACE2 olarak görülmektedir. Bor anti-enflamatuvar ve immünmodülatör etkiye sahip bir bileşiktir. Aynı zamanda bir Lewis asidi olan borun, serin / treonin reaksiyonlarında geçiş durumu analoğu oluşturarak serin proteazlar veya oksidoredüktazlar için inhibe edici özellikte olabileceği düşünülmektedir.((Kettner & Shenvi, 1984). Çalışmamızda yeni sentezlenen bor sitrat ve bor malat tuzlarının SARS-Cov-2 hücreye girişinde rol oynayan TMPRSS2 ile Anjiyotensin dönüştürücü enzim 2 [ACE2] üzerindeki inhibitör etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca bu bor bileşiklerinin anti-enflamatuvar etkisi de interlökin 1α [IL-1α], interlökin 6 [IL-6] ve interlökin 1β [IL-1β] gen ekspresyonları aracılığıyla incelenmiştir.

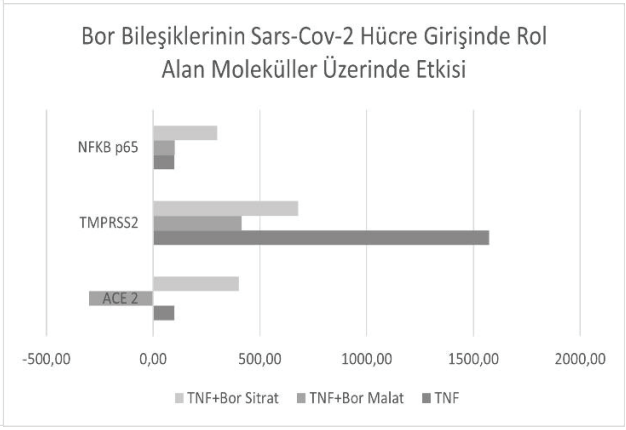
METOTLAR

Çalışmamızda yeni sentez bor bileşiklerinin etkinliği MRC-5 akciğer fibroblast hücre hattı kullanılarak araştırılmıştır. MTT analizi ile bor sitrat ve bor malat tuzlarının MRC-5 hücreleri üzerindeki sitotoksik etkisi değerlendirilmiştir. Ardından TNF-α ile yaratılan enflamatuvar ortam koşullarında bor bileşiklerinin varlığında ve yokluğunda TMPRSS2 ve ACE 2 hedef genleri ile birlikte IL-1α, IL-1β ve IL-6 sitokinlerinin gen ekspresyon seviyeleri RT-PCR ile incelenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bor bileşiklerinin anti-enflamatuvar etkisini araştıran bir çalışmada sağlıklı bireylere Kalsiyum Fruktoborat ve plasebo verilmiştir. Çalışmanın sonunda kalsiyum fruktoborat kullanan grupta LDL-kolestrol, trigliseritler, toplam kolestrol, IL-1B, IL-6 ve CRP seviyelerinde düşüş olduğu görülmüştür. Bu sonuç kalsiyum fruktoboratın sağlıklı enflamatuvar yanıtı desteklediği göstermektedir (Rogoveanu et al., 2015). Çalışmamızda bor sitrat ve bor malat tuzlarının MRC-5 hücre hattında TNF-α indüksiyonu sonrası oluşan enflamatuvar yanıta olan etkisi interlökin 1α [IL-1α], interlökin 6 [IL-6], interlökin 1β [IL-6] açısından gen ekspresyonu düzeyinde incelenmiştir. Bor sitrat ve bor malat tuzları IL-1α'yı baskılarken, IL-1beta ve IL-6 düzeylerinde artışlar olduğu gözlemlenmiştir.





SARS-Cov-2 hücre girişinde rol oynayan moleküller üzerinde bor malat ve bor sitrat tuzlarının etkisi incelendiğinde ise her iki bor bileşiğinin TMPRSS2'yi inhibe ettiği ve özellikle bor malat bileşiğinin daha etkili rol oynadığı belirlendi. Bununla birlikte bor malat bileşiğinin ACE 2 gen ekspresyon seviyesini de azallttığı, tersi olarak bor sitrat bileşiğinin ise ACE 2 seviyesini artırdığı gözlendi. Ayrıca bor malat NF-κB ekspresyonu üzerine herhangi bir etki göstermememişken, bor sitratın NF-κB ekspresyonunu artırdığı saptandı.

VARILAN SONUÇLAR

Çalışmamızın sonucunda özellikle bor malat bileşiğinin hem TMPRSS2 hem de ACE2 gen ekspresyonunu önemli bir oranda baskıladığı belirlenmiştir. Bu bağlamda bor malat bileşiğinin SARS-Cov-2 virüsünün hücreye girişinde inhibitör bir ajan olarak rol oynayabileceği düşünülmektedir.

REFERANSLAR

Hoffmann, M., Kleine-Weber, &et all, SARS-CoV-2 Cell Entry Depends on ACE2 and TMPRSS2 and Is Blocked by a Clinically Proven Protease Inhibitor. *Cell*, *181*(2), 271-280.e8, 2020

Kettner, C. A., & Shenvi, A. B., Inhibition of the serine proteases leukocyte elastase, pancreatic elastase, cathepsin G, and chymotrypsin by peptide boronic acids. *Journal of Biological Chemistry*, *259*(24), 15106–15114, 1987

Rogoveanu, O. C., et all., Effects of Calcium Fructoborate on Levels of C-Reactive Protein, Total Cholesterol, Low-Density Lipoprotein, Triglycerides, IL-1β, IL-6, and MCP-1: a Double-blind, Placebo-controlled Clinical Study. *Biological Trace Element Research*, *163*(1–2), 124–131, 2015.

Employment of Poly(Hydroxyphenylboronic acids-HPBAs) for Voltammetric Fluoride Determination in Pharmaceutical Samples and Significance of DPV Data for Chemometric Discrimination

Fatma Gulay Der[1], Miray Gokcan[1], Cigdem Yengin[2], Emrah Kilinc[1]

University of Ege Faculty of Pharmacy [1]Department of Analytical Chemistry, [2]Department of Pharmaceutical Chemistry 35100 Bornova Izmir, Türkiye (emrah.kilinc@ege.edu.tr)

INTRODUCTION

Including biological and medical applications in the last decade increasing amount of interest is focused on the chemistry of boronic acid (BA) derivatives as they own extensive involvements in organic chemistry, analytical chemistry, material science and engineering [1–5]. The current study focused on three aims. The first is to investigate the dependence of the acidity and hydrolytic stability of ortho-, meta- and paraHPBAs on the related substituents. The second aim was to study electropolymerization of HPBAs and their possible usage in voltammetric fluoride determination. Final aim was to perform chemometric analysis by principle component analysis (PCA) and cluster analysis (CA) on DPV data to for chemometric discrimination of samples.

METHODS

Electrochemical procedures were performed with Bioanalytical Systems Inc. BAS100B/W potentiostat. Reference electrode was Ag/AgCl and auxiliary electrode was a platinum wire and working electrode was a glassy carbon (BAS GCE, MF-2012) electrode. Spectroscopic UV-Vis recordings were done with Thermo Scientific Evolution Array UV-Vis Spectrophotometer and FTIR recordings with Perkin Elmer Spectrum 100 Spectrometer. DSC thermal curves were obtained with Perkin Elmer DSC 6000 Differential Scanning Calorimeter, TGA curves with Perkin Elmer TGA 4000 Thermogravimetric Analyser. Minitab statistical software (version 17.1.0) was used for chemometric analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

Vibrational spectroscopy (FTIR) was used to study the structural data of HPBAs and acidity constants were determined by spectrophotometric and potentiometric (pH-metric) titrations. DSC and TGA profiles were obtained to malke a comparison of thermal stabilities, relative predisposition trends and sensitivity to dehydration. Dehydration results in the generation of corresponding cyclic anhydrides; or boroxines (BXNs). Electropolymerization of HPBAs on GCE was done for selective voltammetric determination of fluoride (in the presence of other halogens). The fluoride detection principle is simple and is based on cathodic shift of anodic peak potential of used HPBAs upon increasing fluoride levels. Results of voltammetric quantification of fluoride in commercial toothpastes (TPs), mouthrinses (MRs) and mineral waters (MWs) are provided. Calibration plot obtained with the anodic peak potential shift is used for quantification. For 4 commercial MRs samples, determined fluoride levels were 6.10×10^{-3}, 2.90×10^{-3}, 2.46×10^{-3} and 5.45×10^{-3}M with relative errors of +11.5%, +6.2%, -12.6% and -2.5% for samples 1–4, respectively. Regarding 14 commercial TPs fluoride levels were determined with relative errors (%) varying in a range of -45.5 to +34.4%. Relative errors were relatively high than those of MRs and MWs The possible reason for this being the presence of various interfering species, making TPs more matrix mediums. Additionaly, relatively different voltammogram shapes were noticable. This may be due to the presence of some colorants, aromas, conservators, flavours, various charged molecules. It wasn't possible to perform interference study on TPs as the exact composition and prescription of them are commercial secrecy. For MWs, fluoride contents and relative errors (%)were in the ranges $9.86\pm0.61\times10^{-6}$ to $34.03\pm0.55\times10^{-6}$M and -12.28% to +10.02%, respectively.

The results of the chemometric analysis of TPs are given in detail as Figure 1. Eigenvectors and Eigen analysis tables as well as dendogram (A), score plot (B) and loading plot (C) are provided. Cluster

analysis (CA) and principle component analysis (PCA) were performed on raw voltammetric data to evaluate the discrimination of TPs between groups.

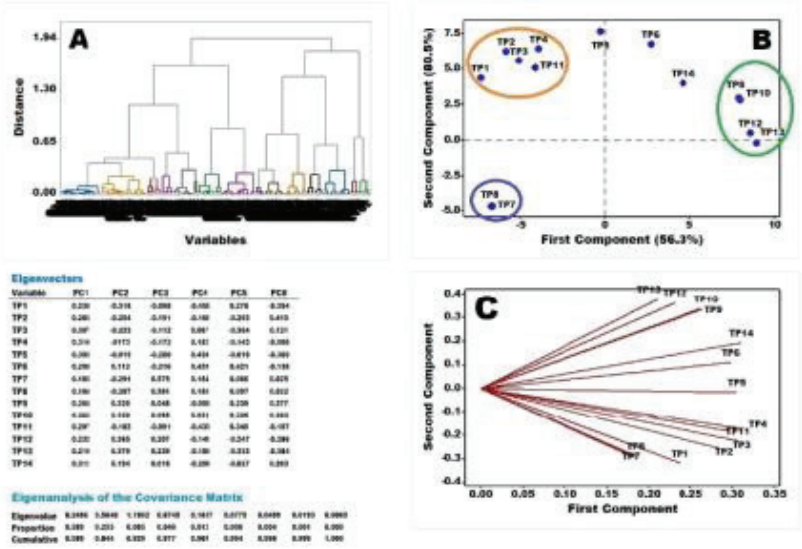


Figure 1. Chemometric analysis of TPs summarized as Eigenvectors and Eigen analysis tables as well as dendogram(A), score plot(B) and loading plot(C).

CONCLUSIONS

Fluoride contents of pharmaceutical formulations and beverages were quantified. Simultaneously, chemometric analysis was performed by principle component analysis (PCA) and cluster analysis (CA) based on raw DPV data, to investigate their significance for the chemometric discrimination. To our best knowledge, this is the first demonstration of determination of fluoride with poly(HPBAs)GCEs so far. Also, due to the lack of experimental data in literature on hydrolytic stability, acidity, spectroscopic and physicochemical properties such HPBAs isomers, findings of the current manuscript will make a contribution to literature.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was partially supported by grants from Ege University Scientific Research Projects Coordination Unit. Project Number: 2008-BIL-002) and National Boron Research Institute of Türkiye (BOREN, Project number: BOREN-2008-Ç0138). The authors also like to thank FABAL (Pharmaceutical Sciences Research Laboratory of Faculty of Pharmacy of University of Ege, Izmir, Türkiye – https://www.fabal.ege.edu.tr) for DSC, TGA and FTIR measurements.

REFERENCES

1) Wang R., Bian Z., Zhan D., Wu Z., Yao Q., Zhang G., Boronic acid-based sensors for small-molecule reactive species: A review. Dyes Pigm.185 108885, 2021.

2) Brooks W. L. A., Sumerlin B. S., Synthesis and Applications of Boronic Acid-Containing Polymers: From Materials to Medicine. Chem. Rev. 116 (3) 1375–1397, 2016.

3) Hall D. G., Boronic acid catalysis. Chem. Soc. Rev., 48 3475–3496, 2019.

4) Silva M. P., Saraiva L., Pinto M., Sousa M. E., Boronic Acids and Their Derivatives in Medicinal Chemistry: Synthesis and Biological Applications. Molecules, 25 4323, 2020.

5) Lacina K., Skladal P, James T. D., Boronic acids for sensing and other applications - a mini-review of papers published in 2013. Chem. Cent. J., 8 60, 2014.

Bor Türevlerinin Küçük Hücreli Akciğer Kanseri Üzerindeki Antikanser Etkisi

Emre Cebeci[1], Büşra Yüksel[1], Fikrettin Şahin[1]

[1]Yeditepe Üniversitesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İstanbul/Türkiye
(emre.cebeci@yeditepe.edu.tr; fsahin@yeditepe.edu.tr; busra.yuksel@std.yeditepe.edu.tr)

GİRİŞ

Kanser, kontrolsüz bölünme yeteneğine sahip hücrelerin neden olduğu geniş bir hastalık ailesidir. Tüm kanser türleri arasında en çok karşılaşılan akciğer kanseri, kardiyovasküler hastalıklara bağlı ölümlerden sonra dünyadaki en çok ölüme sebep olan etmendir. Küçük hücreli ve küçük hücreli dışı olarak iki ana tipi bulunan akciğer kanserinin henüz etkin bir tedavisi yoktur (Nanavaty ve ark., 2014). Öyle ki küçük hücreli dışı akciğer kanserinde 5 yıllık sağkalım oranı %26 iken küçük hücreli akciğer kanserinde bu oran sadece %7'dır (cancer.org).

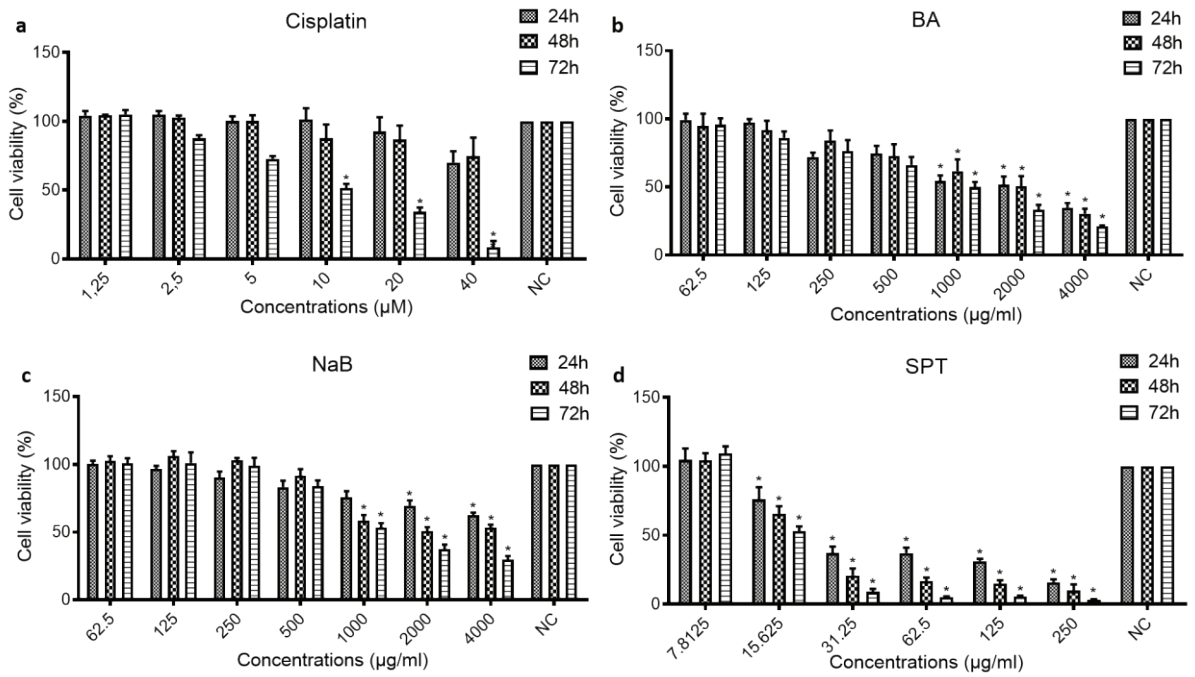
Kanser araştırmaları yapan bilim insanları, akciğer kanseri başta olmak üzere tüm kanserler için etkin antikanser özellik gösteren ve yan etkisi az olan ajanlar üzerinde çalışmaktadırlar. Bu doğrultuda borik asit, boronik asit, boromisin ve kalsiyum fruktoborat gibi bazı bor bileşiklerinin antikanser etkileri keşfedilmiştir. Bu maddelerin akciğer kanseri, prostat kanseri, meme kanseri, servikal kanserser, oral kanserler, kolon kanseri ve endometriyum kanserlerine yönelik antikanser etki gösterdikleri belirlenmiştir. Boronik asit türevli bir ilaç olan Bortezomib ticari olarak ulaşılabilir ilk bor türevi antikanser ilaçtır. Fakat bu ilacın solid tümörlerdeki etkisinin sınırlı olması, periferal nöropati gibi bazı yan etkileri ve intravönöz uygulanmasındaki zorluklardan dolayı Bortezomib'den sonra borlu bileşikler içeren ilaçların ticarileştirilmesine yönelik çalışmalar yavaşlamıştır (Dick ve ark., 2010).

Bu çalışmada, borik asit (BA), sodyum pentaborat pentahidrat (NaB) ve sodyum perborat tetrahidrat'ın akciğer kanseri üzerindeki antikanser etkisi araştırılmış ve bu etki, mekanizmaları ile ortaya konmuştur. NaB'nin ve SPT'nin akciğer kanseri üzerindeki etkileri ilk kez gösterilmiştir. Ayrıca SPT'nin antikanser etkisini ispatlayan ilk bilimsel çalışmadır.

METOTLAR

BA, NaB ve SPT'nin antikanser etki gösterdikleri etkin dozlar MTS ([3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4-sulfophenyl)-2H-tetrazolium) yöntemi ile belirlenmiştir. Borlu bileşiklerin, hücrelerin koloni oluşturma kabiliyetleri üzerindeki etkileri Colony-Forming Unit (CFU) testi ile belirlenmiştir. Borlu bileşikleri apoptoz üzerindeki etkileri Annexin-V testi ile belirlenmiştir. Hücrelerin borlu bileşiklerle muameleden sonra hücre döngüsü tutulumu olup olmadığı, oluyorsa hangi fazlarda olduğu Hücre Döngüsü Testi ile belirlenmiştir. Borlu bileşiklerin hücrelerdeki apoptotik, anti-apoptotik ve tümör baskılayıcı genler üzerindeki etkileri RT-PCR analizi ile belirlenmiştir. Caspase-3 ve p53 protein düzeyleri ise Western Blot analizi ile belirlenmiştir. Tüm testler küçük hücreli akciğer kanser hücre hattı DMS-114 ve sağlıklı akciğer fibroblast hücresi MRC-5 üzerinde 3 tekrar olarak yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 1: Cisplatin, BA, NaB ve SPT'nin DMS-114 hücrelerinin 24., 48. ve 72. saatlerdeki hücre canlılığı üzerindeki etkileri.

VARILAN SONUÇLAR

Çalışmada BA, NaB ve SPT'nin küçük hücreli akciğer kanserine yönelik antikanser etki gösterildiği ispatlanmıştır. NaB'nin akciğer kanseri üzerindeki antikanser etkisi ilk kez gösterilmiştir. SPT'nin antikanser özellikte bir madde olduğu ilk kez ortaya konmuştur. Deneysel sonuçlar borlu bileşiklerin apoptotik genler Caspase-3 ve Bax'ı aktive ederek ve anti-apoptotik genler BIRC2, BIRC5 ve Bcl-2'nin aktivitesini azaltarak kanser hücrelerinde apoptozu tetiklediğini göstermiştir. Ayrıca BA ve NaB'nin G2/M fazında, SPT'nin ise Sub-G1 fazında hücre tutulumuna yol açtığı gösterilmiştir. Tüm bu sonuçlar borlu bileşiklerin küçük hücreli akciğer kanseri tedavisinde kullanılabilmesine yönelik umut vadetmektedir.

TEŞEKKÜR

Çalışmayı destekleyen Yeditepe Üniversitesine Teşekkür ederim.

REFERANSLAR

Nanavaty P, Alvarez MS, Michael Alberts W. Lung cancer screening: advantages, controversies, and applications. Cancer Control. 2014;21(1):9–14.

https://www.cancer.org/cancer/lung-cancer/detection-diagnosis-staging/survival-rates.html

Dick LR, Fleming PE. Building on bortezomib: second-generation proteasome inhibitors as anti-cancer therapy. Drug Discov Today. 2010;15(5–6):243–9

Yara Yönetimi için Borik Asit Katkılı Elektroeğrilmiş Fiber Üretimi

Habip Orhan[1], Bengi Yılmaz[2,3]

[1]Doku Mühendisliği Anabilim Dalı, Hamidiye Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Üsküdar, 34668, İstanbul, Türkiye (habiporhan1991@gmail.com)
[2]Biyomalzeme Anabilim Dalı, Hamidiye Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Üsküdar, 34668, İstanbul, Türkiye (bengi.yilmaz@sbu.edu.tr)
[3]Deneysel Tıp Araştırma ve Uygulama Merkezi, Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Üsküdar, 34662, İstanbul, Türkiye

GİRİŞ

İnsan vücudunun en büyük organı olan deri vücut ağırlığının yaklaşık %15'ini oluşturur (Kolarsick vd., 2011). Deri bütünlüğünün kaybolmasına sebep olan kaza, yanık vb. olaylar veya diyabet gibi hastalıklar sonucunda meydana gelen yaraları dış etkenlerden korumak ve iyileşmesini desteklemek için yara örtüleri kullanılmaktadır. Yara yönetimi, dünya çapında milyarlarca dolara mal olan büyük bir sorun oluşturmaktadır. Buna bağlı olarak, çeşitli yaraları tedavisinde kullanılmak üzere gazlı bez, hidrojel, köpük gibi farklı formlarda çok sayıda yara örtüsü geliştirilmiştir (Dong ve Guo, 2021). Yara bölgesindeki pH, hücre göçü ve bakteriyel yükü gibi yara iyileşmesini etkileyebilen bir faktör olduğundan pH'ı değiştirebilen bileşenleri içeren birçok yara örtüsü üretilmiştir. Örneğin, bazı gelişmiş yara örtüleri aktif bileşen olarak sitrik asit ve asetik asit gibi asitleri içerir (Milne ve Connolly, 2014). Antibakteriyel, antifungal ve antioksidan aktivite sergilediği bilinen borik asitin (Geyikoglu vd., 2019) uzun yıllardır yara tedavisinde topikal olarak uygulandığı bilinmektedir. Bu çalışmada, kayıp veya hasarlı deri dokusunun iyileştirilmesinde kullanılmak üzere, oldukça esnek ve deri dokusunun mekanik özelliklerine uyum sağlayabilecek biyobozunur bir polimer olan poli(L-laktit-ko-ε-kaprolakton) (PLCL) kullanılarak elektroeğirme yöntemi ile borik asit katkılı bir fiber örtü üretilmiştir ve fiziko-kimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

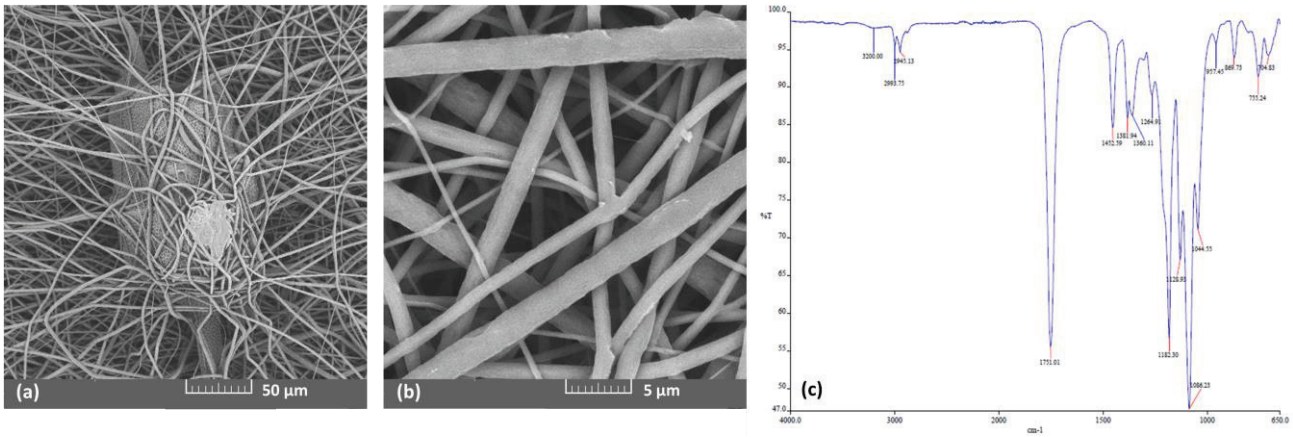
METOTLAR

Hacimce %80 kloroform (Isolab, Almanya) ve %20 1,1,1,3,3,3- hekzafluoro-2-propanol (HFIP, Sigma, ABD) çözücü karşımı içerisine ağırlık/hacim oranı %10 (w/v) olacak şekilde PLCL eklenerek, manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 30 dakika süreyle 800 rpm'de karıştırılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye %1, 3 veya 5 ağırlık/hacim oranında borik asit (Sigma, ABD) parçacıkları ilave edilerek, elektroeğirme parametreleri 10kV voltaj, 15cm iğne-hedef mesafesi ve 1,5mL/saat akış hızı ile fiber kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fiber yapının kimyasal bileşimi, zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) ünitesi bulunan bir Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR, Spectrum 100, Perkin-Elmer, ABD) ile incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Vega 3, Tescan, Çek Cumhuriyeti) geri saçılım metoduyla ile fiber morfolojisi, yönlenimi, borik asit partikül dağılımı ve boyutu incelenmiştir. Borik asit salımına bağlı pH değişiminin belirlenmesi için, numuneler 37ºC'de fosfat tamponlu salin (PBS) çözeltisinde tutulmuştur ve 14 gün boyunca pH takip edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ağrılıkça %3 borik asit parçacığı içeren PLCL çözeltisinin elektroeğrilmesiyle elde edilen fiber yapının SEM ile morfolojik analizi ve FTIR spektrumu Şekil 1'de sunulmuştur. SEM

görüntülerinden, fiber morfolojisinin boncuksuz ve fiberlerin çaplarının 2,5 µm'den düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, fiberlerin yer yer yapıya dağılmış olan borik asit parçacıkları ile etkileşerek etrafını çevreledikleri gözlemlenmiştir. FTIR-ATR analizleri sonucunda ise 1450 cm^{-1}'de B–O gerilimi (BO_3) tespit edilmiştir. Ayrıca, %1-5 borik asit eklenmiş farklı numunelerin 14 gün boyunca ilk pH'ı 7,4 olan PBS içerisinde borik asit salımına bağlı pH en düşük 7,13 olarak ölçülmüştür ve yara ortamının fizyolojik sınırları içerisinde kaldığı belirlenmiştir.



Şekil 1: Elektroeğrilmiş kompozit fiber yapının SEM mikrografileri: (A) bir borik asit parçacığı ile etkileşen fiberler, (B) fiber morfolojisini yansıtan rastgele seçilen alan. (C) %3 borik asit içeren PLCL fiberlerin FTIR spektrumu.

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışmada, doğal derinin mekanik özelliklerine uygun, biyoyozunur ve sentetik polimer olan PLCL'in ağırlıkça %1-5 arasında değişen borik asit ilavesiyle elektroeğrilmesi sonucunda üretilen fiber yapının yara örtüsü olarak değerlendirilebilmesi için üretim optimizasyonu tamamlanmış ve ilk veriler elde edilmiştir. Elde edilen fiber yapının yara örtüsü olarak kullanılabilmesi için sitotoksisite ve antibakteriyel aktivite çalışmaları değerlendirilecektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma S.B.Ü. BAP Koordinatörlüğü tarafından 2019/042 no'lu Yüksek Lisans Tez Projesi kapsamında desteklenmiştir.

REFERANSLAR

Dong, R., Guo, B., Smart wound dressings for wound healing. Nano Today, 41, 101290, 2021.

Geyikoglu, F., Koc, K., Erol, H. S., Colak, S., Ayer, H., Jama, S., Dortbudak, M. B., Saglam, Y. S., The propolis and boric acid can be highly suitable, alone/or as a combinatory approach on ovary ischemia-reperfusion injury. Archives of gynecology and obstetrics, 300(5), 1405-1412, 2019.

Kolarsick, P. A., Kolarsick, M. A., Goodwin, C., Anatomy and physiology of the skin. Journal of the Dermatology Nurses' Association. 3(4), 203-213, 2011.

Milne, S. D., Connolly, P., The influence of different dressings on the pH of the wound environment. Journal of wound care. 23(2), 53-57, 2014.

Bor İçerikli Gıda Takviyesi; Bor-Sitrat Ester Bileşikleri

Gülden Güngör[1], Sema Akbaba,[1] Şule Kurt[1], Serap Topsoy Kolukısa[1], Melda Bolat Bülter[2], Dursun Ali Köse[2]

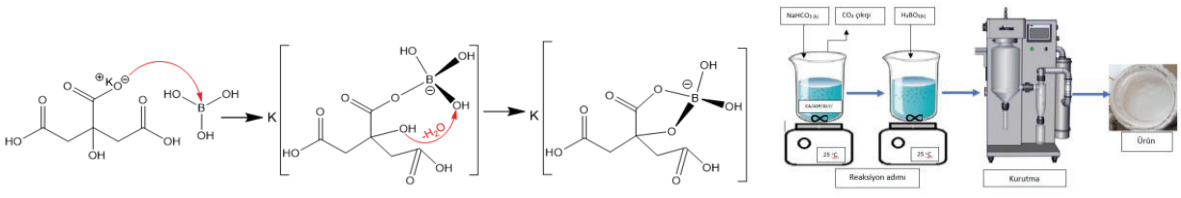
[1]TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü
(gulden.gungor@tenmak.gov.tr; sema.akbaba@tenmak.gov.tr; serap.kolukisa@tenmak.gov.tr)
[2]Hitit Üniversitesi(meldabolat@hitit.edu.tr; dalikose@hitit.edu.tr)

GİRİŞ

Bor, genellikle çeşitli besinleri birleştiren D vitamini, kalsiyum, magnezyum, soya izoflavonları, kondroitin sülfat, glukozamin, kurkumin, boswellia, jelatin, ipriflavon gibi takviyelerin içeriğinde bulunmaktadır. Bilinen bor takviye formları kemik iliği yerine dokularda birikmeye başlaması gibi nedenler ile bir müddet sonra sorgulanmaya başlanmıştır. Bunun üzerine borun bir üst formu olarak bor esterleri sentezlenmiştir. Bor esterleri ile ilgili çok az şey bilinmektedir. Yakın zamanda yapılan çalışmalar ile literatürdeki bu eksiklik giderilmeye çalışılmaktadır [1-3]. Örneğin, bir bor esteri türevi olan fruktoboratların yapılan çalışmalarda sağlıklı kemikler ve eklemleri desteklemek için besin takviyesi olarak kullanıldığı tespit edilmiştir. Daha yakın zamanlarda D vitamini metabolizmasında, prostat sağlığında ve steroid hormon düzeylerinin regülasyonunda kullanılmıştır [4].

METODLAR

Ticari boyutta sentezlenmesi amaçlanan potasyum, sodyum ve kalsiyum bor sitrat esterlerinin sentezi yapılıp Spray Dryer'da (püskürtmeli kurutucu) kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemi temel olarak iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada gıdada kullanılabilir organik biyoaktif ligand molekülleri [sitrik asit (CA)] sulu ortamda oda koşullarında 1:1 mol oranında $NaHCO_3$, $KHCO_3$ veya 2:1 $CaCO_3$ ile reaksiyona sokularak biyolojik aktif ligandların metal tuzları hazırlanır. Reaksiyon sırasında CO_2 gazı çıkışı gerçekleştiğinden sistemde köpürme meydana gelmekte olup metal tuzlarının sisteme yavaş yavaş eklenmesi gerekmektedir. İkinci aşamada ise monoesterlerin sentezi için, ilk basamakta elde edilen çözeltinin içerisine 1:1 mol oranında $H_3BO_{3(k)}$, diesterler hazırlanırken ise 2:1 mol oranında $H_3BO_{3(k)}$ ilave edilerek su eliminasyonuyla reaksiyon gerçekleşir. Böylece borik asitin bu bileşikler ile mono-şelat (1:1 kompleks) veya bis-şelat (1:2 kompleks) ester yapıları oluşturulmaktadır. Sentezlenen bor esterlerinin kurutma işlemi 1500 ml/h(su) evaporasyon kapasiteli maksimum çalışma sıcaklığı 220 °C olan BAKON (B 15) püskürtmeli kurutucuda gerçekleştirilmiştir. Optimum çalışma koşulları belirlenerek sentezlenen bor sitrat esterleri püskürtmeli kurutucuda giriş sıcaklığı 150 °C, hava akış hızı 50 m^3/h ve besleme hızı ise 7-8 mL/dk olarak çözelti şeklinde püskürtmeli kurutucuya beslenmiştir. Püskürmeli kurutucuda çözelti, özel bir püskürtme nozulu yardımıyla çok küçük tanecikler haline getirilerek kurutucu gövdesindeki sıcak kurutma havası içine püskürtülerek kurutma işlemi gerçekleştirilir.

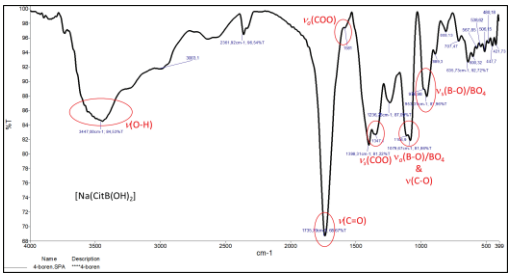


(a) **(b)**

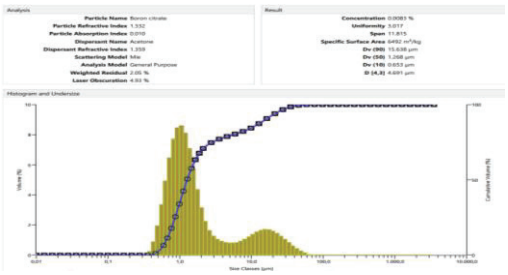
Şekil 1. **(a)** Borik asidin sitrik asit ile önerilen kompleksleşme mekanizması, **(b)** Sentez akış diyagramı

BULGULAR VE TARTIŞMA

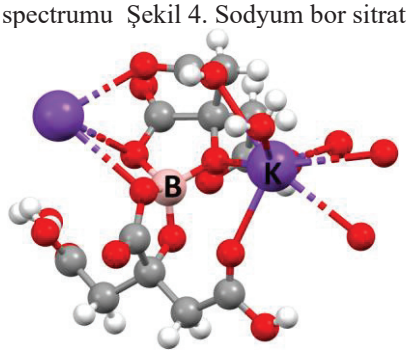
Bu amaçla bu çalışmada bor esterlerinden olan bor sitratın Na, K ve Ca tuzları sentezlenerek farmakokinetik çalışmaları yapılmış ve yapısal özellikleri FTIR, TGA/DTA, kimyasal analiz, tek kristal yapı çözümü ve tane boyutu analizleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca bor sitratın Türk Gıda Kodeksi Tebliğine alınması gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. $Na[B(Cit)(OH)_2]\cdot H_2O$ FT-IR spectrumu



Şekil 4. Sodyum bor sitrat kompleksinin tane boyutu



Şekil 4. $K[B(Cit)_2]\cdot H_2O$ diester molekülünün tek kristal yapı formülü

SONUÇ

TENMAK-BOREN Ar-Ge Laboratuvarı ve Hitit Üniversitesi iş birliği ile yürütülen "Diyet Takviyeleri İçin Bor Ester Kompleksleri, Sentezi, Yapısal Karakterizasyonları" adlı proje kapsamında, borun askorbik asit, aspartik asit, sitrik asit, malik asit, fruktoz, salisilik asit, glukoz amin, kondritin sülfat gibi ligantlar ile mono ve diesterleri ticari boyutta üretilmekte olup sentezlenen moleküllerden bor sitrat esterlerinin yapısal karakterizasyon analizleri ve farmakokinetik çalışmaları tamamlanarak 2020 yılında "Türk Gıda Kodeksi"ne dahil edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Silva, F.J. and Williams, R.J., 1991, The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life, Oxford University Press, Oxford, UK, pp. 58-63.
2. Hunt C.D., 1998, Regulation of Enzymatic Activity: One Possible Role of Dietary Boron in Higher Animals and Humans. Biol. Trace Elem. Res., 66:205-25.
3. Köse, D.A., Zumreoglu-Karan, B., Hökelek, T., 2011. A Comparative Examination of Mono- and Bis-Chelate Salicylatoborate Complexes and the Crystal Structure of Layered Magnesium Bis-Salicylatoborate. Inorganica Chimica Acta 375:236-241
4. Scorei, R., Ciubar, R., Ciofrangeanu, C.M., etc. 2008. Comparative Effects of Boric Acid and Calcium Fructoborate on Breast Cancer Cells. Biol. Trace Elem. Res.,122:197-205.

Poliüretan Süngerin Borik Asit İçermesine Bağlı Olarak Antibakteriyel Etkisinin İncelenmesi

Gülesme Yılmaz[1], Elif İzci[2], Serap Topsoy Kolukısa[3]

[1]Fenerbahçe Üniversitesi (gulesme.yilmaz@fbu.edu.tr)
[2]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi (elifizci@yyu.edu.tr)
[3]TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü (serap.kolukisa@tenmak.gov.tr)

GİRİŞ

Poliüretan (PU), ayarlanabilir fiziksel özellikleri ve uygun mekanik özellikleri ile graft, kateter, film, sünger veya hidrojel şeklinde biyomalzeme olarak tercih edilmektedir. [1,2]. Bu malzemelerden biri olan PU sünger, ideal biyomalzeme için oldukça uygun fizikokimyasal özelliklere sahip olmasına rağmen, zayıf derecede antibakteriyel etkiye sahiptir. Bu, enfeksiyon veya kontaminasyonu önlemek için önemli bir eksikliktir ve iyileşme sürecinin gecikmesine neden olur. PU süngere antimikrobiyal ajanların dahil edilmesi, süngerin antimikrobiyal etkisini önemli ölçüde iyileştirirken, malzemenin ideal biyomalzeme özelliğine de ulaşmasını sağlar. PU yapısına dahil edilecek en yeni ve en popüler antimikrobiyal ajanlardan biri borik asittir (BA) [3]. BA son yıllarda antifungal, antiinflamatuar ve antibakteriyel özelliklerinden dolayı biyomalzemelerde tercih edilmektedir [4,5]. BA, özellikle yara iyileşme süreci üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir [6]. Bu çalışmada, tıbbi uygulamalarda potansiyel kullanımları için geliştirilmiş borik asit içeren PU (BPU) süngerin antibakteriyel etkinliği incelenmiş, bor takviyesiz poliüretan (PU) süngere göre etkisi karşılaştırılmıştır.

METOTLAR

Çalışmada kullanılan borlu ve borsuz süngerler BOREN Borlu Sünger Üretim Laboratuvarı'ndan temin edilmiştir. Süngerlerin antibakteriyel etkinliğini belirlemede, genelde tekstil kumaşlarda kullanılan ISO 20645 metodu tercih edilmiş [7], *S. aureus* ve *P.aeruginosa* bakterileri kullanılmıştır. Steril şartlarda üretilen PU ve BPU süngerler farklı boyutlarda kesilerek steril petri kaplarına konulmuş ve üzerlerine 10^6 mikroorganizma/mL içeren kültürden 1 mL ilave edilmiştir. Farklı boyuttaki süngerlerde toplamda farklı miktarlarda BA bulunmaktadır. Dolayısıyla süngerlerdeki BA miktarının tamamının 1 ml sıvıda çözündüğü kabul edildiğinde sıvıya geçen borik asit konsantrasyonları sırasıyla %0,5, %1, %2 ve %3 olarak hesaplanmıştır. Petri kapları 37 ºC'de 18 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonucunda canlı hücre sayısını belirlemek için süngerler falkon tüplerine alınmış ve santrifüjde 1500 rpm'de 10 saniye spin yaptırılmıştır. Süngerlerin üzerine 1 mL steril TSB ilave edilerek spin işlemi tekrarlanmıştır. Falkon tüplenin üzerinden süngerler çıkarılıp sıvı kısımdan seri dilüsyon yapılarak LB agar besiyerlerine yayma ekim yapılmıştır. Petriler 37ºC'de 24 saat inkübasyona bırakılmış ve inkübasyon sonucunda oluşan koloniler sayılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sayılan bakteri koloni değerleri Tablo 1'te verilmiştir. Tablo incelendiğinde, borsuz süngerlerde daha fazla üreme gerçekleştiğinden, 10^{-7} dilüsyonda dahi koloni sayımı yapılamamıştır.

Tablo 1. Başlangıç bakteri sayısı 10^6 cfu/mL olarak belirlenen borlu ve borsuz süngerlerde petrilerde oluşan bakteri koloni sayısı

Sünger konsantrasyonları (%)			**%0,5**	**%1**	**%2**	**%3**
Bakteri sayısı (cfu/mL)	PU sünger	*P.aeruginosa*	Sayılamayacak çoklukta			
		S. aureus				
	BPU sünger	*P.aeruginosa*	1450 x10^2	421 x10^2	95 x10^2	64 x10^2
		S. aureus	138 x10^2	50 x10^2	37 x10^2	28 x10^2

P.aeruginosa bakterisiyle yapılan deneyde, BPU süngerler için bakteri sayısında azalma olduğu belirlenmiştir. %3 konsantrasyondaki BPU sünger, *S. aureus* bakterisindeki etkiye paralel olarak, *P.aeruginosa* bakterisinde de en yüksek etkiyi göstererek başlangıç bakterisi sayısına göre %99.36 oranında azalma sağlamıştır.

VARILAN SONUÇLAR

BPU süngerin antibakteriyel etkisinin incelendiği deney sonucunda, BA takviyesiyle PU süngerin, bakteriler üzerinde inhibe edici etkisinin belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Farklı BA konsantrasyonuna sahip süngerlerle yapılan deneyde BA oranı arttıkça PU süngerin antibakteriyel etkisi de paralel olarak etkilenmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda BA, hem gram pozitif bakteri türünden olan *S. aureus* bakterisi ve hem de gram negatif türünden olan *P. aeruginosa* bakterisi üzerinde etki göstermiştir. Bu da borik asitin gram negatif ve gram pozitif bakteriler üzerinde antibakteriyel etki spektrumunun geniş olabileceğini göstermektedir. Geliştirilen yeni borlu PU sünger formulasyonu, implant kaplaması, yara pansumanı, sterilizasyon, paketleme gibi birçok alanda etkili ve umut verici bir biyomalzeme olarak alternatif olabilecektir.

REFERANSLAR

1. Cooper, S. L., & Guan, J. (Eds.). Advances in polyurethane biomaterials. Woodhead Publishing, 2016.
2. Choi, J., Dong, H., Matyjaszewski, K., & Bockstaller, M. R. Flexible particle array structures by controlling polymer graft architecture. Journal of the American Chemical Society, 132(36), 12537-12539, 2010.
3. Roy, N., Saha, N., Kitano, T., & Saha, P. Development and characterization of novel medicated hydrogels for wound dressing. Soft Materials, 8(2), 130-148, 2010.
4. Tepedelen, B. E., Soya, E., & Korkmaz, M. Boric acid reduces the formation of DNA double strand breaks and accelerates wound healing process. Biological trace element research, 174(2), 309-318, 2016.
5. Asghari-Sana, F., Khoshbakht, S., & Azarbayjani, A. F. New approach to treat methicillin resistant Staphylococcus aureus with the application of boric acid. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 67, 103006, 2022.
6. Nzietchueng, R. M., Dousset, B., Franck, P., Benderdour, M., Nabet, P., & Hess, K. Mechanisms implicated in the effects of boron on wound healing. Journal of trace elements in medicine and biology, 16(4), 239-244, 2002.
7. Pinho, E., Magalhães, L., Henriques, M., & Oliveira, R. Antimicrobial activity assessment of textiles: standard methods comparison. Annals of microbiology, 61(3), 493-498, 2011.

Dietary Boron and Cancer Relationship

Saniye Elvan Öztürk[1]

[1]Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü
(selvanozturk@aksaray.edu.tr)

INTRODUCTION

Boron is one of the rare elements with biological functions in animals, plants, yeasts, and bacteria [1]. It has been accepted that boron is an essential element for human health and therefore it should be included in the daily diet by paying attention to the tolerable intake level [2]. Most of the daily boron need is taken from drinking water and food. Among them, nuts and vegetables are discussed as high level boron food. Dietary boron is mostly used in the body by converting it to boric acid. The homeostatic balance of boron is very tightly controlled in the body; the excess boron is excreted by kidney. It is known that the rate that should be included in the daily diet for an adult of average weight (~70 kg) is 28 mg.

The role of boron compounds in disease prevention and treatment has become increasingly important. Studies on the therapeutic and preventive properties of boron have put forward many types of cancer. The dietary boron intake has a negative correlation with viability of prostate [3], cervical [4] and breast [5] cancer cells. Boron is the key element of the Bortezomib chemical structure. Besides these, it is also frequently mentioned in the preparation of antibiotics, antiviral agents, and anticoagulants [6].

Boron affects cellular activities by increasing transcription and translation both *in vitro* [7] and *in vivo* [8], and as a reflection of this, it can affect various organs such as the brain, heart, bone and kidney. Many in vitro studies have been conducted to investigate the genotoxicity, anti-proliferative and apoptotic effects of boron and boron compounds. In some *in vitro* studies, it has been found that boron causes cellular activity changes by increasing the amount of RNA transcripts (transforming growth factor-β (TGF-β), vascular endothelial growth factor (VEGF), and tumor necrosis factor-α (TNF-α))[7] and regulating splicing mechanisms [9]. According to a recent study by Tombuloglu et al. in 2020, DNA damage and senescence-like transcriptional reprogramming were observed in HepG2 cells treated with half-maximum inhibitory boric acid concentration. The researchers claim that anti-cancer activity of boric acid is probably by affecting histone deacetylases and triggering the disorder of chromosomes [10]. In a very recent paper, Cebeci and his colleagues studied boric acid and boron-derivatives (sodium pentaborate pentahydrate (NaB) and sodium perborate tetrahydrate (SPT))[11]. The aim of the mentioned study was to explore the effect of these compounds on small-cell lung cancer and the finding was boron derivatives cause cell cycle arrest, activate apoptosis, and tumor-suppressor genes. Scientists conclude that boron and its derivatives have anti-cancer activity on small-cell lung cancer cells without harming the healthy cells. In another study by the same research group, the effects of the three boron compounds mentioned above were monitored by transcriptomic methods in hepatocellular carcinoma cells [12]. Hepatocellular carcinoma is another highly studied type of cancer and boric acid treatment to these cells was investigated as potential anti-cancer therapy by other group in 2022 July [13]. They obtained this result based on AKT signaling pathway studies. Boric acid inhibits AKT signaling and effects on cancer cells in hepatocellular carcinoma cells. Similar results about boric acid were obtained in

colon cancer. According to Sevimli and his colleagues, boric acid has anti-cancer activities in 2-D and 3-D cultures of colon cancers [14].

CONCLUSION

Boron, which is one of the most important underground riches of our country, is abundant in water and natural resources. Although it shows toxic symptoms in plants and rarely in animals and humans in case of excessive intake, it is known that the appropriate dose of boron has various positive effects. The most frequently studied ones are the anti-cancer effects of boron and boron derivative compounds and the possibility that boron and boron derived compounds can be used in preventive medicine.

REFERENCES

1 Scorei, R. Is boron a prebiotic element? A mini-review of the essentiality of boron for the appearance of life on earth. *Orig Life Evol Biosph* **42**, 3-17, 2012.

2 Nielsen, F. H. Update on human health effects of boron. *J Trace Elem Med Bio* **28**, 383-387, 2014.

3 Korkmaz, M., Avci, C. B., Gunduz, C., Aygunes, D. & Erbaykent-Tepedelen, B. Disodium pentaborate decahydrate (DPD) induced apoptosis by decreasing hTERT enzyme activity and disrupting F-actin organization of prostate cancer cells. *Tumor Biol* **35**, 1531-1538, 2014.

4 Korkmaz, M., Uzgoren, E., Bakirdere, S., Aydin, F. & Ataman, O. Y. Effects of dietary boron on cervical cytopathology and on micronucleus frequency in exfoliated buccal cells. *Environ Toxicol* **22**, 17-25, 2007.

5 Touillaud, M. S. *et al.* Effect of dietary intake of phytoestrogens on estrogen receptor status in premenopausal women with breast cancer. *Nutr Cancer* **51**, 162-169, 2005.

6 Baker, S. J. *et al.* Therapeutic potential of boron-containing compounds. *Future Med Chem* **1**, 1275-1288, 2009.

7 Dzondo-Gadet, M. *et al.* Action of boron at the molecular level - Effects on transcription and translation in an acellular system. *Biol Trace Elem Res* **85**, 23-33, 2002.

8 Uluisik, I. *et al.* Boron Stress Activates the General Amino Acid Control Mechanism and Inhibits Protein Synthesis. *Plos One* **6**, 2011.

9 Shomron, N. & Ast, G. Boric acid reversibly inhibits the second step of pre-mRNA splicing. *Febs Lett* **552**, 219-224, 2003.

10 Tombuloglu, A., Copoglu, H., Aydin-Son, Y. & Guray, N. T. In vitro effects of boric acid on human liver hepatoma cell line (HepG2) at the half-maximal inhibitory concentration. *J Trace Elem Med Biol* **62**, 126573, 2020.

11 Cebeci, E., Yueksel, B. & Sahin, F. Anti-cancer effect of boron derivatives on small-cell lung cancer. *J Trace Elem Med Bio* **70**, 2022.

12 Ulu, Z. O., Bolat, Z. B. & Sahin, F. Integrated transcriptome and in vitro analysis revealed anti-proliferative effect of sodium perborate on hepatocellular carcinoma cells. *J Trace Elem Med Bio* **127011**, 2022.

13 Kahraman, E. & Goker, E. Boric acid exert anti-cancer effect in poorly differentiated hepatocellular carcinoma cells via inhibition of AKT signaling pathway. *J Trace Elem Med Biol* **73**, 127043, 2022.

14 Sevimli, M., Bayram, D., Ozgocmen, M., Armagan, I. & Sevimli, T. S. Boric acid suppresses cell proliferation by TNF signaling pathway mediated apoptosis in SW-480 human colon cancer line. *J Trace Elem Med Bio* **71**, 2022.

Boron and Boron Derivatives in Glioblastoma and Prostate Cancer: Antiproliferative and Anticancer Effects

Fatih Kar[1], Ceyhan Hacıoğlu[2]

[1] Department of Basic Sciences, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Kütahya Health Sciences University, Kütahya, Türkiye (.kar@ksbu.edu.tr)
[2] Department of Biochemistry, Faculty of Pharmacy, Düzce University, Düzce, Türkiye (ceyhanhacioglu@duzce.edu.tr)

INTRODUCTION

Cancer types have some common features, they have some specific symptoms. At this point, prostate cancer is the second most important cause of death in malignant tumors in men (1). The most prevalent primary brain tumor in adults is glioblastoma multiforme (GBM), which accounts for 60% of all cases, which derives from glial cells, which are important accessory cells of the brain; GBM is also known as GBM-IV and grade 4 brain tumors. Studies carried out every new day offer us new treatment strategies such as radiation therapy, chemotherapy with oncolytic drugs, and immunotherapy methods, help us improve our quality of life. However, the safety of drugs and capsule used with radiation therapy in newly diagnosed patients has not been fully determined. High doses of exogenous antioxidant compounds are hazardous to cancer cells whereas normal cells are unaffected. Side effects of chemotherapeutic drugs can be reduced by inducing endogenous antioxidant levels, while high-dose therapeutic levels of ROS can inhibit the Warburg effect. Therefore, optimal treatment with new drug candidates for gliomas and other cancer types should trigger apoptosis known as programmed cell death mechanisms by regulating oxidative and inflammation signaling pathways. Boron, Boric acid and other boron-derived compounds that we take into our bodies as trace elements have antioxidant, anti-inflammatory and anti-apoptotic properties. According to our experience, 50-100 mM BA doses have protective and therapeutic properties in our *in vivo* studies, while it has an antiproliferative effect at high doses in *in vitro* cancer research (1-2). What's more, in a recent study on U-87 MG Glioblastoma cells, the antiproliferative effect of BA was detected and it was claimed to be a promising agent, although it was not explained in detail. For the aforementioned reasons, we investigated for the first time the effect of BA on GBM C6 cell and DU-145 prostate cancer cell though biochemical pathways

METHODS

MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) (Sigma-Aldrich M5655) was used in the measurement of cellular cytotoxicity assay. The C6 cells were seeded in 96 flat bottom wells in medium and the cell density in the wells was adjusted to $15x10^3$. The 24, 48 and 72 hour interaction with the boric acid (25, 12.5, 6.25, 3.13, 1.56, 0.78, 0.39 mM) at the determined concentration related to the cells was ensured. Boric acid concentrations from 0 to 12.5 mM were applied to the adhered DU-145cells in a 96-well plate for 24 h. After determining IC_{25}, IC_{50} and IC_{75} concentrations of BA in C6 and DU-145 cells, biochemical analyzes were performed from cell lysates.

RESULTS AND DISCUSSION

Appropriate doses of Boric acid were determined in the cytotoxicity tests, which constituted the first stage of our study. The IC_{50} of BA was found to be 1.56 mM for C6 cells and was used with an upper dose 3.13 mM in the study. Unlike our findings, the BA dose over 2.5 mM decreased the viability in U-87MG cells by about ten percent, and the IC_{50} dose was found to be 17 mM. This phenomenon is

evidence that lower concentrations of cell death are achieved in C6 glioblastoma cells. We obtained IC_{50} value of BA at higher concentrations in different cell lines such as DU-145. Our hypothesis and results provided proof that boric acid prevent tumor progression by regulation of ferroptosis, apoptosis and semaphorin signaling pathway. BA was found to have more effective on SEMA3F/NP2 upregulated against C6 untreated cells. What's more, the novel anticancer candidate drug effect of BA were principally associated with the ACSL4/GPx4, TOS/TAS biochemical marker and SEMA3F/NP2 signaling pathways. Boric acid decreased the number of DU-145 cells and led to several degenerations including cellular shrinkage and rounded cells in a concentration-dependent manner.

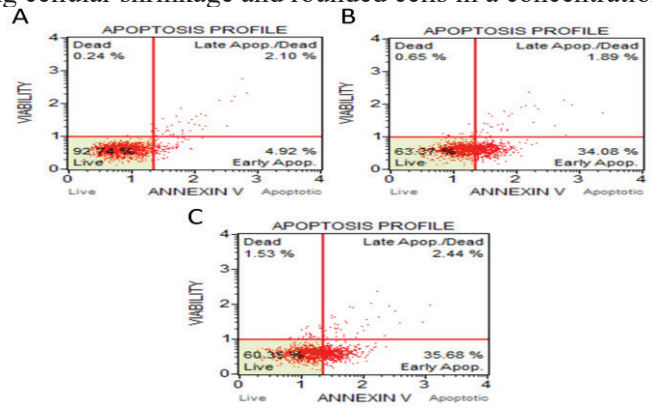


Fig. 1: Annexin V assay (flow cytometry) apoptosis profile in glioblastoma A: untreated cell as control group, B: 1.56 mM dose of BA C: 3.13 mM dose of BA

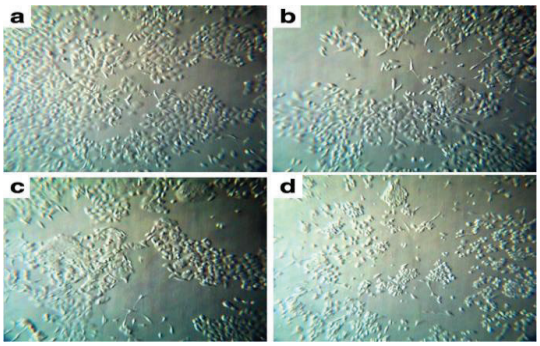


Fig. 2: Inverted microscope images of the DU-145 cells in control (a), 6.25 mM (b), 10.77 mM (c), and 16.15 mM (d) boric acid–treated groups

CONCLUSIONS

We actually revealed that boric acid, known as an antioxidant, may prevent cell proliferation with certain doses in glioblastoma and prostate cancer

REFERENCES

1. Hacioglu, C., Kar, F., Kacar, S. et al. High Concentrations of Boric Acid Trigger Concentration-Dependent Oxidative Stress, Apoptotic Pathways and Morphological Alterations in DU-145 Human Prostate Cancer Cell Line. Biol Trace Elem Res 193, 400–409 (2020).

2. Kar, F., Hacioglu, C., Senturk, H. et al. The Role of Oxidative Stress, Renal Inflammation, and Apoptosis in Post Ischemic Reperfusion Injury of Kidney Tissue: the Protective Effect of Dose-Dependent Boric Acid Administration. Biol Trace Elem Res 195, 150–158 (2020).

Boron and Boron Derivatives in an Experimental Model of Ulcer: Is it Gastroprotective?

Fatih Kar[1], Ayşe Çakır Gündoğdu[1], Cansu Özbayer[3]

[1] Department of Basic Sciences, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Kütahya Health Sciences University, Kütahya, Türkiye (fatih.kar@ksbu.edu.tr)
[2] Department of Histology and Embryology, Faculty of Medicine, Kütahya Health Sciences University, Kütahya, Türkiye (aysecakir.gündogdu@ksbu.edu.tr)
[3] Department of Medical Biology, Faculty of Medicine, Kütahya Health Sciences University, Kütahya, Türkiye (cansu.ozbayer@ksbu.edu.tr)

INTRODUCTION

Gastric ulcers (GU) are one of the most common diseases affecting the gastrointestinal (GI) system. Increased acid-pepsin secretion, bicarbonate neutralization and impaired mucus secretion, increased gastric wall contractions, decreased gastric mucosal blood flow, free oxygen radicals, ethanol, Helicobacter pylori and excessive use of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) represent pathogenic factors that cause gastric ulcer. Therefore, drug therapy of peptic ulcers is aimed either at countering aggressive factors or at stimulating mucosal defenses. However, the prevention or treatment of gastric ulcers poses medical challenges (1). Boron is the fifth element of the periodic table and exists in the form of inorganic forms (boric acid, borax, etc.) formed as a result of its reaction with oxygen. The main source of boron is diet and drinking water. Especially fruits, vegetables and nuts are rich sources of boron. Boric acid (BA) cannot be metabolized in humans and animals because it requires high energy to break the oxygen bond with boron. Orally administered boric acid is completely absorbed by the gastrointestinal tract in rats, rabbits and humans and is excreted unchanged in the urine (2). The advanced molecular mechanisms of boric acid (BA) in ulcer models have not been studied, and the limited work done with BA constitutes an area that needs to be filled in the literature. To elucidate the molecular mechanisms of boric acid, oxidative stress, inflammation and apoptosis pathways should be studied. However, it will set an example for pre-treatment and post-treatment studies in which the effective dose will be applied on experimental animal models, which are of great importance for clinical studies.

METHODS

In the study, 250-300 g *Wistar albino* female rats aged 3-4 months were used. All experimental procedures were carried out in accordance with the circadian rhythm of the rats (12 hours light: 12 hours dark). Rats were divided into four experimental groups; Control, Gastric ulcer (GU), BA, GU + BU with seven animals in each group. Gastric ulcer was created by administering a single dose of 1ml 75% ethanol by gavage. 100 mg/kg Boric acid was dissolved in 1 ml of water and applied by oral gavage.

RESULTS AND DISCUSSION

Boric acid showed protective effects on routine biochemistry parameters in gastric ulcer model. When kidney and liver functions were evaluated, BUN, AST and ALT levels increased in the ulcer group compared to the control group. The BA-treated rats had a reduction compared to the ulcer group. Compared to the control group, increased MDA and TOS levels were found in the ulcer group. The effect of BA on homocysteine, oxidative stress and inflammation parameters, BA pretreatment decreased MDA and TOS levels compared to the ulcer group. BA was also found to be effective on varying apoptotic markers in the ulcer group. As observed in Figure 1, gastric mucosa in rats belonging to the Control

group had normal histological structure. Intense mucosal damage, characterized by epithelial cell loss, hemorrhage, edema and inflammatory cell infiltration, was observed in the stomachs of ethanol administered rats. No histopathological changes were detected in the stomachs of BA administered rats compared to the control group. Compared with the ulcer group, BA administration resulted in a significant reduction in epithelial cell loss, hemorrhagic damage, edema, and infiltration.

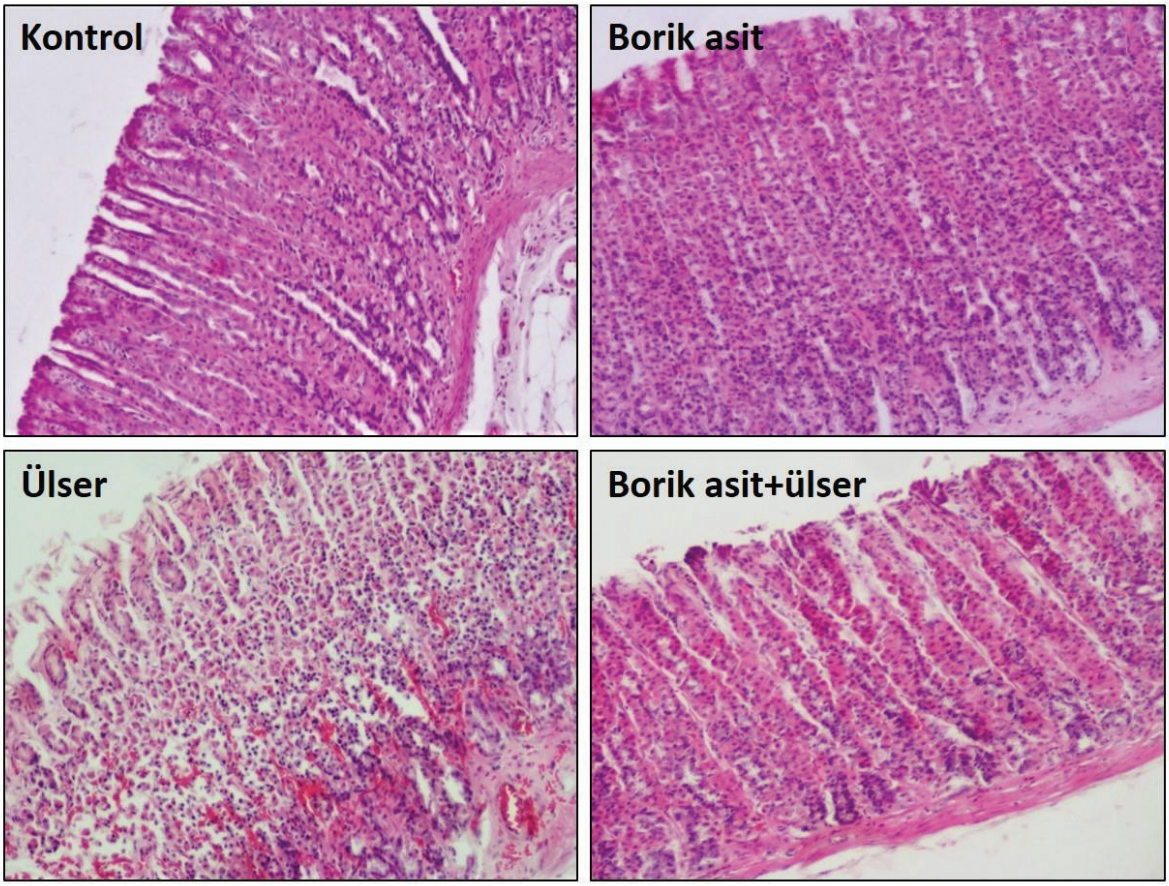


Fig. 1: Histopathological evaluation of effects of BA on the ethanol-induced gastric mucosal damage

CONCLUSIONS

Boric acid was able to ameliorate gastric mucosal injury by modulating oxidant-antioxidant balance, apoptosis and signal pathway

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Kütahya Health Sciences University Scientific Research Projects Coordination Unit with the project code “FBA-2021-88”.

REFERENCES

1. Vonkeman HE, Klok RM, Postma MJ, Brouwers JRBJ, van de Laar MAFJ. Direct Medical Costs of Serious Gastrointestinal Ulcers among Users of NSAIDs. Drugs & Aging. 2007;24(8):681-90.

2. Can, B., Kar, F., Kar, E., Özkoç, M., Şentürk, H., Dönmez, D. B., ... & Alataş, İ. Ö. (2022). Conivaptan and boric acid treatments in acute kidney injury: is this combination effective and safe?. Biological Trace Element Research, 200(8), 3723-3737.

Preclinical Applications of Hexagonal Boron Nitride Nanoparticles: A Cure for Osteoarthritis?

Fatih Kar[1], Yapıncak Göncü[2], Ezgi Kar[3], Cansu Özbayer[4], Nuran Ay[5], Vural Kavuncu[6]

[1] Department of Basic Sciences, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Kütahya Health Sciences University, Kütahya, Türkiye (fatih.kar@ksbu.edu.tr)
[2] Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Osmangazi University, Eskisehir, Türkiye (yapincak.goncu@esogu.edu.tr)
Training and Research Center, Kütahya Health Science University, Kütahya, Türkiye
[4] Department of Medical Biology, Faculty of Medicine, Kütahya Health Sciences University, Kütahya, Türkiye (cansu.ozbayer@ksbu.edu.tr)
[5] Eskisehir Technical University, Engineering Faculty, Department of Material Science and Engineering, Eskisehir, Türkiye (nay@eskisehir.edu.tr)
[6] Department of Physical Medicine and Rehabilitation, Faculty of Medicine, Kutahya Health Sciences University, Kütahya, Türkiye (vural.kavuncu@ksbu.edu.tr)

INTRODUCTION

In recent years, studies on pathological, biomechanical, biomolecular changes and mechanisms in patients with osteoarthritis (OA) have increased. However, the pathogenesis of this disease has not yet been fully elucidated. OA is a multifactorial disease in which genetic, metabolic, mechanical and other factors play a role. There is a lot of work on the early diagnosis, treatment and effective therapy solutions of OA. Current therapy strategies for OA, non-pharmacological, pharmacological, complementary, alternative, and surgical, are the primary goals to reduce pain and improve function and quality of life. However, to date, no treatment has been used to preserve articular cartilage, and there is no approved treatment to prevent progression of OA. There is a lack of a 'gold standard' method for relieving the pain caused by OA. New research focusing on understanding the pathophysiological mechanisms that lead to joint degeneration and pain symptoms is needed to develop longer-term solutions through the prevention or reversal of OA in the future. Boron and its derivatives are effective in bone healing and osteointegration. However, increased boron levels in body fluids can cause toxicity. In recent years, especially boron nitride (BN) nanoparticles and nanotubes (BNNT) have attracted attention due to their unique chemical and physical properties. Depending on its structural characteristics, BN has high oxidation resistance, chemically inert, low thermal expansion, high thermal conductivity and electrically insulating properties. Treatment of bone injuries and defects usually caused by trauma poses a serious problem for reconstructive orthopedic surgery. Studies on both oral supplementation and local implantation of boron-derived compounds have shown that boron mineral has a beneficial effect on bone health. Current studies have mainly focused on the in vitro and in vivo biocompatibility and biosafety effects of hexagonal boron nitride (hBN) nanoparticles and nanotubes. Acute toxicity studies of the 120 nm hexagonal boron nitride nanoparticles we developed were carried out. While toxic effects are observed at high doses, the usability of an effective dose between 50-800 mM has been determined by our research team. The advantages and disadvantages of hBN nanoparticles on osteoarthritis will be revealed due to their properties (1-2)

METHODS

80 male *Wistar albino* rats weighing 200–250 g were divided into eight groups of ten in each group. In this study, there are one control group and seven application groups where hBN nanoparticles are injected at concentrations of 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 3200 µg/kg respectively. The remaining fresh serum were also run in the auto-analyzer for measurement of biochemical parameters. Kidney, liver, spleen, heart and pancreas tissues were taken from the abdomen of the animals whose blood was taken. For histological examinations; kidney, liver, spleen, heart and pancreas samples were placed in 10% formaldehyde and the remainder tissue were stored for biochemical measurements.

RESULTS AND DISCUSSION

These results suggested that boron may have an effect on mineral metabolism. In current study, we did not observe any effect between the groups within a 24-hour dose-dependent hBN NPs. There was also a significant increase in TAS levels at doses of 200 µg/kg and more compared to control. Only at the highest doses of 1600 µg/kg and 3200 µg/kg, OSI levels were significantly increased compared to the control group. Moreover, in vivo efficacy studies were performed in rats on biochemical, histopathological, oxidant-antioxidant and thiol/disulfide homeostasis of hBN nanoparticles. As a result of our studies, it has been revealed that hBN nanoparticles do not cause any toxic effects at low doses. In our current study (R&D project numbered B code 16533), supported by TUSEB, the tribology of newly synthesized injectable boron nitride hyaluronic acid hybrid hydrogels and molecular and biochemical studies on osteoarthritis will be carried out in rabbits. We also aim to carry out human studies of hBN nanoparticles, which have been studied in vitro and in vivo. For this, we aim to conduct a clinical research of the hBN-containing substance, which is made into a cream by making a therapeutic mixture, in osteoarthritis patients.

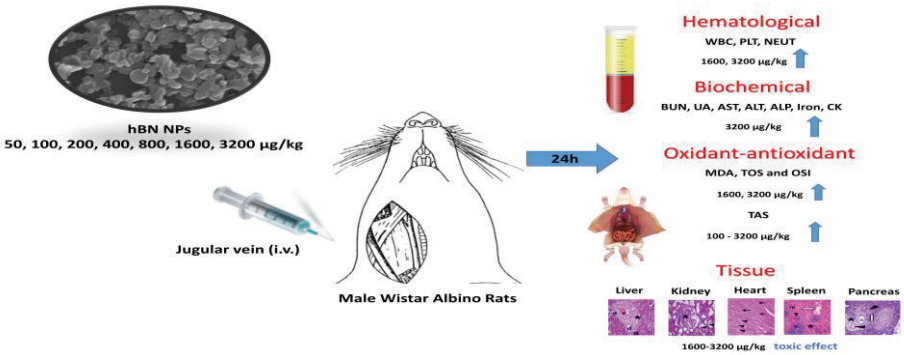


Fig. 1: In vivo assessment of the effect of hexagonal boron nitride nanoparticles on biochemical pathway

CONCLUSIONS

We performed *in vitro* and *in vivo* studies of hBN nanoparticles. For this, we aim to conduct clinical research of the hBN-containing substance, which is made into a cream by making a therapeutic mixture, in osteoarthritis patients.

REFERENCES

1. Kar, F., Hacıoğlu, C., Göncü, Y. et al. In Vivo Assessment of the Effect of Hexagonal Boron Nitride Nanoparticles on Biochemical, Histopathological, Oxidant and Antioxidant Status. J Clust Sci 32, 517–529 (2021)

2. Kar, F., Söğüt, İ., Hacıoğlu, C., Göncü, Y., Şenturk, H., Şenat, A., ... & Kanbak, G (2021b). Hexagonal boron nitride nanoparticles trigger oxidative stress by modulating thiol/disulfide homeostasis. Human & Experimental Toxicology, 40(9), 1572-1583.

Eklem Hareketini Kolaylaştırmada Yeni Bir Mühendislik Yaklaşımı

Yapıncak Göncü[1], Nuran Ay[2]

[1]Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Biyomedikal Mühendisliği Bölümü (yapincak.goncu@ogu.edu.tr)
[2]Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü (nay@eskisehir.edu.tr)

GİRİŞ

Hiyalin kıkırdak, yük taşıyan eklemlerde düşük sürtünmeli ve aşınmaya dayanıklı bir eklem yüzeyidir ve mühendislik yaklaşımıyla "biyolojik taşıyıcı malzemeler" olarak tanımlanabilir [1]. Eklem boşluğunu dolduran sinovial sıvı ile birlikte kıkırdak doku hareket esnasında eklemler arasında ayrım sağlayarak sürtünme aşınmasını azaltır veya önler. İnsan yapımı rulman sistemlerinden daha iyi performans gösterir ve bir kişinin ömrü boyunca herhangi bir hasar olmadan kesme ve yükleme döngülerine dayanabilir. Ancak, obezite, sağlıksız yaşam ve travma nedeniyle kıkırdak yapısı zarar görebilir. Kendi kendini yenileyemez ve yapısı gereği kıkırdak hastalıklarına neden olur [2,3]. Osteoartrit (OA) en sık görülen kıkırdak hastalığıdır ve yaşam kalitesini önemli ölçüde azaltır [4]. Bu çalışma, eklem sıvısının reolojik özelliklerini taklit edebilen hekzagonal bor nitrür içeren hyaluronik asit matrisinden oluşan enjekte edilebilir bir hibrit hidrojeli açıklamaktadır. hBN, güçlü kovalent düzlem içi bağlar ve katmanlar arasında zayıf bir Van der Waals etkileşimi ile karakterize edilen tabakalı bir malzemedir ve uygulanan kesme kuvvetleriyle kolayca tabakalarına ayrılabilir. Hareketli parçalarda sürtünmeyi azaltarak aşınmayı önler. Benzersiz tribolojik özellikleri ile özellikle biyomedikal uygulamalar için güçlü bir adaydır. Bu çalışmada hBN'in yağlayıcı özelliğinin OA belirtilerini hafifletebilecek mevcut eklem enjeksiyonları için yeni bir formülasyon ve strateji önerilmiştir. EP3423920B1 numaralı patent, hBN'nin topikal uygulamasının OA için etkili olabileceğine dair bir referans olarak kabul edilebilir[5]. Mevcut çalışmanın odak noktası düşük ve yüksek moleküler ağırlıklı HA matris ile oluşturulan hibrit HA-hBN hidrojellerin reolojik profilinin sunumu, ticari bir ürün ile karşılaştırılması ve yapısal karakterizasyonudur.

METOTLAR

%2 HA (Na-HA:1.42MDa ve HA: 2-4MDa) içeren PBS çözeltisine modifiye hBN ilave edilmiş ve hBN etkisinin anlaşılması için çapraz bağlayıcı kullanılmamıştır. Hidrojellerin reolojik özellikleri Anton Paar M102 reometresi kullanılarak belirlenmiştir. Deneyler, 25 mm çapında ve 1 mm boşluklu paralel bir plaka geometrisinde 37±0.1 °C'de hassasiyetle sağlanmıştır. Hidrojellerin viskoelastik davranışı, 1Hz frekansında 0.001 ile 100 arasında değişen deformasyonda salınım ölçümü ile gerçekleştirilmiştir. Frekans ve kayma geriniminin bir fonksiyonu olarak kesme depolama modülü (G') ve kayıp modülü (G") belirlenmiştir. Liyofilize edilen hidrojeller FTIR ve SEM kullanılarak karakterize edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hidrojel kodları, kompozisyon ve reolojik özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Hazırlanan hidrojellerin dinamik viskozite eğrileri incelenmiş kayma hızına karşılık çizilen viskozite eğrisinden hidrojellerin Newtonian olmayan akış özelliği ve kayma incelmesi davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Sıfır noktasındaki viskozite değerlerine bakıldığında, bu değerler sağlıklı bir eklemden gelen düşük viskoziteli sinovial sıvıya karşılık gelmektedir.

Tablo 1. Kodlar, hidrojel formülasyonları ve reolojik parametreler.

Deney Kodu	HA (%)	hBN (%)	Sıfır kayma noktası viskozite (Pa.s)	η_0/η_{305}	0.5Hz		2.83 Hz		Crossover Frekansı
					G'	G''	G'	G''	Hz
Na-HA	2	0	21.322	44.820	20.284	27.201	68.755	51.268	1.200
HA	2	0	32.351	183.590	15.070	9.960	30.660	13.510	0.110
Ticari Ürün	2	0	31.345	38.100	31.210	48.850	113.790	97.460	1.600
Na-HABN	2	0.1	24.198	49.960	19.493	26.371	58.872	49.276	1.380
HABN	2	0.1	4.470	34.820	4.103	5.022	19.694	10.316	0.900

Hidrojele eklenen parçacıkların ağ yapısına girmesi ve onu viskoz yapısından çıkarması beklenir. Na-HA içerisine ilave edilen hBN viskozitede önemli bir değişime yol açmazken yüksek moleküler ağırlıklı hyalunorik asit içerisine ilave dilen hBN hidrojelinde (HA-BN), sıfır kesme noktasının dinamik viskozite değerini azalttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte düşük kayma hızlarında Newtonian plato benzeri davranış gözlenmiştir. hBN ilavesi ile gerçekleşen bu değişim moleküler düzeyde hidrojel yapısına giren hBN partiküllerinin hidrojel yapısını karmaşıklaştırdığı sonucuna varılabilir.

SONUÇLAR

Yapısal ve fiziksel karakterizasyonlar, HA-hBN hibrit hidrojellerin enjekte edilebilir formda üretilebileceğini, Na-HA ve HA ile uyumluluğunun olduğunu göstermiştir. Frekansa bağlı olarak hidrojel örneklerin elastik ve viskoz modülü, yürüme ve koşma frekans aralığında değerlendirerek hidrojel reolojisine olan etkisinin HA'nın moleküler yapısına kuvvetle bağlı olduğu tespit edilmiştir. hBN ilavesi uygulanan kesme kuvveti ile birlikte hidrojelin akışkanlığını artırmaktadır. Sonuç olarak, hBN'in üstün yağlayıcı özelliğiyle hidrojel formülasyonunda yer alması OA belirtilerini hafifletebilecek yeni bir strateji olarak önerilebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 202115006 nolu proje kapsamında desteklenmiştir"

REFERANSLAR

[1] D.L. Burris, L. Ramsey, B.T. Graham, C. Price, A.C. Moore, How Sliding and Hydrodynamics Contribute to Articular Cartilage Fluid and Lubrication Recovery, Tribol. Lett. 67 (2019). https://doi.org/10.1007/S11249-019-1158-7.

[2] I.L. Kim, R.L. Mauck, J.A. Burdick, Hydrogel design for cartilage tissue engineering: A case study with hyaluronic acid, (2011). https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.08.073.

[3] D. Rebenda, M. Vrbka, P. Ćípek, E. Toropitsyn, D. Nećas, M. Pravda, M. Hartl, On the dependence of rheology of hyaluronic acid solutions and frictional behavior of articular cartilage, Materials (Basel). 13 (2020). https://doi.org/10.3390/ma13112659.

[4] D. Prekasan, K.K. Saju, Review of the Tribological Characteristics of Synovial Fluid, Procedia Technol. 25 (2016) 1170–1174. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.08.235.

[5] S. Ay, N. Ay, Y. Goncu, Theruopatic Mixtures for treating Osteoartritis Comprising nano Hexagonal Boron Nitride composition,(BORTEK Boron Technologies Inc.) EP3423920A1, 2022.

Investigation of Using h-BN Materials Having Different Diameters On Dose Distribution In Radiotherapy

Gaye Özgür Çakal[1], Aslı Bozkurt[1], Şule Kaya-Keleş[1], Ayşe Kaşkaş[2]

[1]Ankara University, Institute of Nuclear Sciences, Ankara, Turkey (gcakal@ankara.edu.tr; aslisimsek84@gmail.com; Sule.Kaya@ankara.edu.tr;)
[2]Ankara University, Faculty of Science, Department of Physics, Ankara, Turkey (e-mail: kaskas@science.ankara.edu.tr)

INTRODUCTION

In radiotherapy, planning the treatment is important to give a homogenous treatment dose to the target organs. If a patient delivering a radiotherapy treatment has an orthopedic implant, which is commonly made of metal materials such as stainless steel and titanium, the dose distribution is perturbated and a dose increase is encountered especially at the interfaces in the presence of the material having a high atomic number. In recent years, various research has been carried out on the use of low atomic number carbon-PEEK materials, which are biocompatible, have desirable mechanical properties, elasticity coefficient similar to human bone, and are chemically stable, as implants and these materials are reported to cause minimal dose perturbations (Nevelsky et al., 2017). Hexagonal boron nitride (h-BN) with lower atomic number compared to metal implants, one of the boron compounds, has recently been used in bone tissue engineering and nanomedicine as a biomaterial due to its biocompatible, mechanical and chemical properties (Merlo et al., 2018). In this study, the effect of the presence of different diameters of h-BN proposed as an implant material on the dose distribution in radiotherapy was investigated and compared with the other commercial metal implants.

METHODS

Cylindrical rod shaped hexagonal boron nitride (h-BN, %99), Grade-5 titanium (Ti) alloy and 316L stainless steel (SS) were used as implant materials. The lower extremity phantom (LEP) was fabricated from Poly(methyl methacrylate) (PMMA). The phantom included two concentric cylinders having diameters of 10 and 12 cm and the implant materials were placed at the center of LEP. Dose measurements were performed in LINAC using TLD-800 and treatment planning system (TPS) (Varian Eclipse, AAA algorithm) delivering 200 MU dose at SSD 100 cm, 10x10 cm^2 field size using 6 MV photon energy. LEP was filled up with water after the placement of the TLD's and the implant material. CT scans of the LEP with the implant materials were performed with 120 kV, 300 mAs, using 3mm slice thickness. These images were used in TPS to simulate the dose distribution at the same irradiation conditions.

RESULTS AND DISCUSSION

The metal artifacts in CT affect the treatment planning negatively by causing difficulties defining the target volume as it distorts the image resolution and by reducing the dose calculation accuracy. The artifacts resulting from the different implant materials and h-BN implant having different diameters are given in Figure 1. As seen from the streaks in Figure 1, there were more metal artifacts in stainless steel compared to titanium alloy implant whereas no artifacts were seen in the presence of h-BN implant.

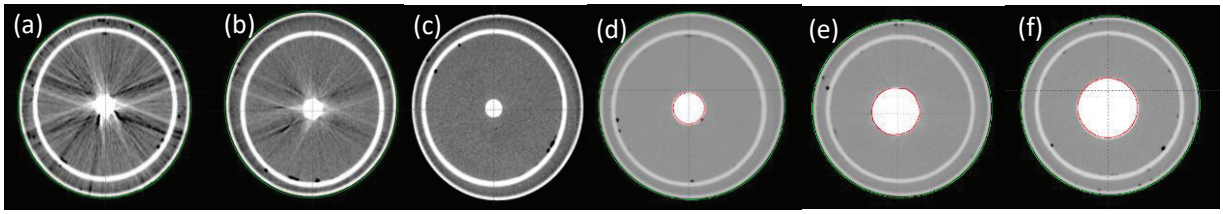


Fig. 1: CT images showing the artifcats due to the presence of 1 cm diameter a) SS implant, b) Ti alloy implant, c) h-BN implant, and d) 2 cm diameter h-BN implant, e) 3 cm diameter h-BN implant, f) 4 cm diameter h-BN implant.

The dose distributions were compared in Figure 2 in terms of diferent types of implants and different diameters of h-BN implant. As seen, the use of SS and Ti alloy implant material caused more dose perturbations which were followed by h-BN implant material. Due to its low atomic number and density, h-BN material did not cause dose perturbations even if the diameter of the h-BN material was increased.

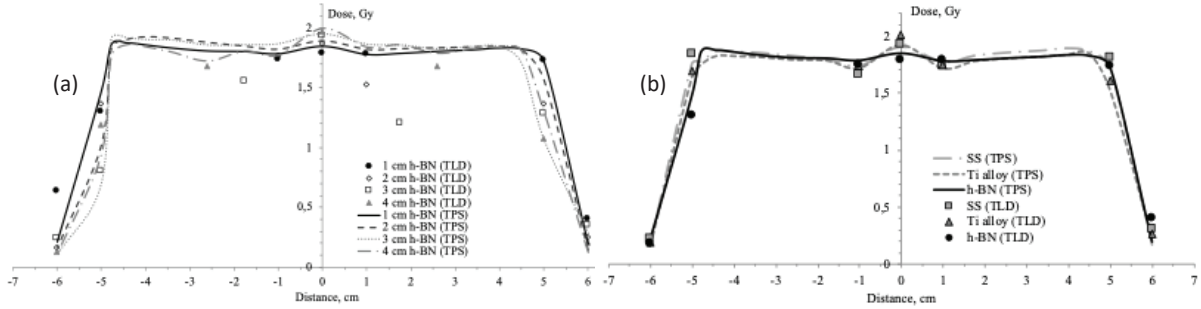


Fig. 2: The comparison of dose distributions with TPS and TLD's using a) different diameters of h-BN, b) different implants having 1 cm diameter

CONCLUSIONS

As a result, h-BN has the potential for more accurate treatment planning as it doesn't cause any artifact. Moreover, h-BN can be recommended as an alternative implant material, similar to carbon-PEEK implants, since it provides a homogeneous dose distribution in the target organ of the patients who will receive radiotherapy.

ACKNOWLEDGEMENT

We are grateful to Dr. Abdurrahman Yurtaslan Ankara Oncology Hospital Radiation Oncology Clinic for giving us the opportunity to use LINAC for the measurements, and Prof. Dr. Vural Emir Kafadar at Gaziantep University for providing the TLD dosimeters.

REFERENCES

Merlo, A., Mokkapati, V. R. S. S., Pandit, S., Mijakovic, I. 2018. "Boron nitride nanomaterials: biocompatibility and bio-applications", Biomaterials Science, 6(9), 2298-2311.

Nevelsky, A., Borzov, E., Daniel, S., Bar-Deroma, R. 2017. "Perturbation effects of the carbon fiber-PEEK screws on radiotherapy dose distribution", Journal of Applied Clinical Medical Physics, 18(2), 62-68.

Bor'un Çocuklarda Büyüme Üzerine Etkisi

İlknur Kaba[1], Havva Nur Peltek Kendirci[2]

[1]Hitit Üniversitesi Çorum Erol Olçok EAH, Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Kliniği
(ilknurkaba@yahoo.com)
[2]Hitit Üniversitesi Çorum Erol Olçok EAH, Çocuk Endokrinoloji Kliniği
(drhnpeltek@yahoo.com)

GİRİŞ

Bor bitki, hayvan, insan sağlığı ve muhtemelen son araştırmaların önerdiği gibi dünyadaki yaşamın evrimi için gerekli olan, metabolizmada çeşitli ve hayati derecede önemli rollere sahip birçok biyolojik süreçte rol oynayan önemli bir mineraldir. Mevcut araştırmalar öncelikle kemik gelişimi ve rejenerasyonu, yara iyileşmesi, seks steroidleri ve D vitamini üretim ve metabolizması, kalsiyum ve magnezyumun emilimi ve kullanımı üzerindeki etkisi dahil olmak üzere, borun insan sağlığı üzerindeki en belirgin etkilerine odaklanmaktadır. Borun çeşitli biyomoleküllerin sentezi ve metabolizmasında rol oynayan hidroksilasyon reaksiyonlarına katıldığı bildirilmiştir (1, 2). Çocukların sağlığı ve esenliği esas olarak içinde yaşadıkları çevreye bağlıdır (3).

METOTLAR

Bor mineralinin büyüme üzerindeki rolü ve etkinliğinin değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmaların araştırılması için; "boron and growth" veya "boron effects" veya "boron metabolites" veya ''human health and boron'' gibi anahtar kelimeler kullanarak, 30 Nisan 2022'ye kadar PubMed, Google Scholar ve Web of Science' da literatür taraması yapılmıştır. Güncel çalışmalar derlenmiş ve kaynak olarak hakemli makaleler tercih edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bor, doğada yaygın olarak bulunmakla birlikte; bitki kaynaklı gıdalarda, içme suyunda da bulunur ve ayrıca gıda takviyesi olarak tüketilmektedir (4). Bor, hücre zarını güçlendirmedeki rolü nedeniyle büyüme için gereklidir (5). Vücut bor düzeyi türden türe değişir (6,7) ve düşük bor düzeyi büyümeyi engeller (8). Yapılan bir çalışmada 160 mg/L bor takviye edilmiş yemle beslenen devekuşu civcivlerinin nihai vücut ağırlığı üzerinde olumlu etkisi gösterilmiştir (9). Başka bir çalışmada; etlik piliçlere su ve yemlere serbest erişim verilerek, farklı gruplara farklı dozlarda bor uygulanmış ve dişilerin vücut ağırlığının diyetteki bordan etkilenmediği, ancak erkeklerin vücut ağırlığının önemli ölçüde arttığı saptanmıştır (9). Fassani ve arkadaşları 21- 42 günlük kuşlarda 30, 60, 90 ve 120 ppm'de bor verilmesinin vücut ağırlığında lineer bir artışa neden olduğunu göstermişlerdir. 30 ppm bor ile beslenen kuşlar, kontrole kıyasla 140 gr daha az yem tüketmiş ve daha iyi yem dönüşümü ve daha az ölüm oranı gösterilmiştir (10). Benzer şekilde, domuzların bor eksikliği olan diyetine bor ilave edilmiş ve artmış bir büyüme hızı gözlemlenmiştir (11).

İçme suyu yoluyla bor maruziyetinin gebelik sonuçları üzerindeki potansiyel etkilerini değerlendirmek amacıyla Kuzey Arjantin'de bir anne-çocuk kohortunda (n=194), gebelik esnasındaki bor maruziyeti ve bebeğin doğum ağırlığı, doğum boyu ve baş çevresi analiz edilmiştir. Çalışmanın sonucunda; içme suyu bor içeriği ile gebelik esnasında anne serum ve idrar bor düzeyleri arasında korelasyon gösterilmiştir (12).

Türkiye'de yapilan bir araştirmada ise, gebelik döneminde bor maruziyeti ile doğum ağirliğinin azalmasi da dahil olmak üzere olumsuz gebelik sonuçlari arasinda herhangi bir ilişki bulunamamiştir (13). Diğer bazi deneysel çalişmalarda da borun kemik

malformasyonlari ve düşük doğum ağirliği dahil olmak üzere erken yaşam gelişimi üzerine etkileri gösterilmiştir (14,15).
Aysan ve arkadaşlarinin yaptiği ve oral borik asit aliminin vücut ağirliğini azaltici etkisinin mekanizmasinin araştirildiği hayvan deneyi çalişmasinin sonucunda oral borik asit alımının adipoz ve iskelet kası dokularinda termojenik proteinlerin aşiri ekspresyonuna neden olduğu, artan termogenez, hizlandirilmiş lipoliz ve vücut ağirliği kaybi ile sonuçlandiği saptanmiştir (16).
Küçükkurt ve arkadaşlarının bor kaynağı olarak diyetle alınan borik asit veya boraksın hormonal durum (leptin, insülin, triiyodotironin (T3) ve tiroksin) ve glukoz, karnitin gibi biyokimyasal parametreler üzerindeki etkileri için ratlarda yaptığı çalışmada; diyete bor takviyesinin (100 mg/kg) vücut ağırlığı, leptin ve insülin düzeylerini azalttığı, buna karşın plazmadaki T3 düzeyini arttırdığı, dolayısıyla ratların metabolik aktivitesini arttırdığı saptanmıştır (17). Yüksek bor maruziyetinin tiroid fonksiyonlarını olumsuz etkilediği (18,19) ve büyümenin bozulma riskini arttırdığı bilinmektedir (20).

VARILAN SONUÇLAR

Erken bebeklik dönemindeki bor maruziyeti yaşamın ilk 6 ayında vücut ağırlığı, boy uzunluğu ve baş çevresi ile ters orantılı olarak bulunmuştur. Bu nedenle, mevcut çocukların takip edilmesi önemlidir. Özellikle, diğer toksik maddelere maruz kalma türleri de dahil olmak üzere tüm risk faktörleriyle etkileşimleri incelenmelidir. İçme suyundaki yüksek bor konsantrasyonlarının dünyanın birçok bölgesinde yaygın olduğu düşünüldüğünde çocuklarda bor maruziyetinin büyüme üzerine etkisine ilişkin ek araştırmalar gerektirmektedir.

REFERANSLAR

1. Haseeb Khaliq , Zhong Juming , Peng Ke-Mei. The Physiological Role of Boron on HealthBiol Trace Elem Res;186 (1):31-51,2018.
2. Kabu M, Civelek . Effects of propylene glycol, methionine and sodium borate on metabolic profile in dairy cattle during periparturient period. Rev Med Vet 163(8):419–430, 2012.
3. Ying X, Cheng S, Wang W, et al. Effect of boron on osteogenic differentiation of human bone marrow stromal cells. Biol Trace Elem Res.;144(1-3):306-315, 2011
4. C.D. Hunt, Dietary boron: progress in establishing essential roles in human physiology, J. Trace Elem. Med. Biol. 26 (2–3) (2012) 157–160.
5. S Songül Yalçin , Suzan Yalçin. J Trace Elem Med Biol 2018 May; 47:31-36. Blood boron levels and anthropometric measurements in prepubertal children.
6. Goldbach HE, Huang L, Wimmer MA .Boron functions inplants and animals: recent advances in boron research and open questions. In: Advances in Plant and Animal Boron Nutrition(2007) pp 3-25.
7. WangW, Xiao K, Zheng X, Zhu D, Yang Z, Tang J, Sun P,Wang J, Peng K Effects of supplemental boron on growth performance and meat quality in African ostrich chicks. J Agricult Food Chem (2014) 62(46):11024–11029.
8. Çinar M, Küçükyilmaz K, Bozkurt M, Çatli AU, Bintaş E, Akşit H, Konak R, Yamaner Ç, Seyrek K Effects of dietary boron and phytase supplementation on growth performance and mineral profile of broiler chickens fed on diets adequate or deficient in calcium and phosphorus. Br Poult Sci (2015) 56(5):576–589 .
9. Rossi A, Miles R, Damron B, Flunker L Effects of dietary boron supplementation on broilers. Poult Sci (1993). 72(11):2124–2130.

Boraks Pentahidratın Glioblastoma Multiforme Hücre Hattı Aracılığıyla Tedavi Potansiyelinin Araştırılması

Burak Çelik[1*], Ezgi Ersöz[1], Mehmet Korkmaz[1]

[1] Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi Biyoloji Anabilim Dalı, MANİSA TÜRKİYE
burak4293@hotmail.com, ezgiersoz1308@gmail.com, korkmaz1@yahoo.com

GİRİŞ

Gliomalar glia hücrelerinin kanserleşmesiyle oluşan ve merkezi sinir sisteminde en sık görülen malign tümörlerden biridir (Hubbard ve ark. 2016; Louis ve ark. 2016). Dünya Sağlık Örgütü tarafından malignitesine göre 4 evrede sınıflandırılan gliomaların IV evresini astrositlerden köken alan glioblastoma multiforme oluşturmaktadır (Hubbard ve ark. 2016; Louis ve ark. 2016). Glioblastoma multiforme, hücre içi sinyalleşmelerdeki değişikliklerle birlikte tümör baskılayıcı genlerin ifadesinde azalmaya paralel olarak onkogenlerin aşırı ifadesi ya da amplifikasyonu sonucu oluşmaktadır (Montano ve ark. 2011). Bor bileşiklerinin, genel olarak canlı üzerinde kanserojenik veya mutajenik bir etkisi olmadığı bununla beraber son dönemde yapılan kanser çalışmalarında da anti-proliferatif etkisi olduğu raporlanmıştır (Barranco ve ark. 2007). Bu çalışmada insan glioblastoma multiforme hücre hattı U-87 üzerinde yeni bir bor bileşiği olan boraks pentahidratın sitotoksik etkisinin değerlendirilmesi ve hangi ölüm mekanizmalarını tetiklediğinin araştırılması amaçlanmıştır.

METOTLAR

Hücre Kültürü: U-87 MG hücre hattı, %10 FBS, %1 Penisilin/streptomisin ve %1 L-Glutamin içeren MEM besiyeri ile 37˚C'de %5 CO_2 içeren inkübatörde çoğaltıldı. Hücre yoğunluğu %80'e ulaşana kadar kültüre edildi.

Sitotoksisite Testi: Boraks pentahidratın sitotoksik etkisinin belirlenmesi için 96 kuyucuklu mikroplakalara ekilen hücrelere son konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde hazırlanan boraks pentahidrat 8 farklı dozda uygulandı (1µM- 10µM -100µM -1000µM -2500µM- 5000µM- 7500µM- 10000µM). Hücre canlılığı 24., 48. ve 72. Saat inkübasyonlardan sonra MTT testi (3- [4,5- dimethylthiazol- 2- yl]- 2,5- diphenyl- tetrazolium bromide) ile ölçüldü ve IC_{50} değeri hesaplandı.

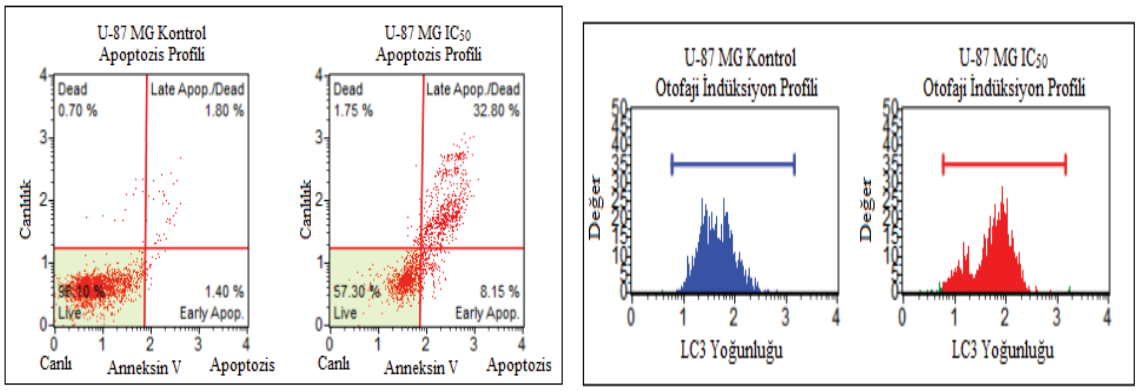
Hücre Ölüm Tipinin Belirlenmesi: Apoptoz (Annexin V) ve otofaji (LC3-antikoru)kaynaklı hücre ölümünün değerlendirilmesi floresan tabanlı bir teknikle çalışan Muse® hücre analiz cihazı ile gerçekleştirildi. Tüm sonuçlar istatistiksel olarak GraphPad Prism ile değerlendirildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

U-87 MG hücrelerinin ikilenme süresinin 72. saatte gerçekleştiği tespit edildi. Sitotoksik olarak boraks pentahirat'ın U-87 MG hücre hattındaki IC_{50} değeri 2454 µM olarak saptandı. Öte yandan kontrol grubuna kıyasla boraks pentahirat uygulanan grupta apoptoz oranı 12,79 kat artar iken otofaji oranının ise 1,2 kat arttığı gözlemlendi. Bu veriler, boraks pentahirat'ın glioblastoma multiforme'ye model oluşturan U-87 MG hücrelerine sitotoksik etkisi belirlenirken, hücre ölümü biçiminin otofaji yerine apoptoz üzerinden gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bütün bunlarla birlikte, boraks pentahirat'ın yeni araştırmalarla desteklenerek glioblastoma multiforme tedavisinde kullanılabilecek alternatif bir ajan olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 1. U-87 MG hücrelerinin 24.,48.,72. saatinde boraks pentahidratın uygulanan konsantrasyonlarındaki % canlılık ölçümleri.

Konsantrasyon	Kontrol	1µM	10µM	100µM	500µM	1mM	2.5mM	5mM	7.5mM	10mM	
	100	91,3	85,4	74,21	71,93	65,94	44,49	35,98	33,83	26,65	72.saat
U-87 MG	100	96,29	90,44	82,96	73,37	65,94	53,81	50,56	49,55	41,48	48.saat
	100	100	100	100	96,39	87,08	78,59	72,68	66,74	54,1	24.saat



Şekil 1: Glioblastoma multiforme hücre kültüründe boraks pentahidrat uygulamasının 72. saatinde U-87 hücrelerinin canlı, apoptotik ve otofajik evreleri.

VARILAN SONUÇLAR

Çalışmamızın verileri, yeni bir bor bileşiği olan boraks pentahidratın, U-87 MG hücreleri ile in vitro olarak oluşturulan glioblastoma multiforme modelindeki olumlu etkileri, hücre ölümünün otofaji yerine apoptoz üzerinden gerçekleştiği verisi aracılığıyla destekledi. Çalışmamız bu alana bir ön çalışma olarak katkı sağlasa da boraks pentahidratın gliobastoma multiforme tedavisine alternatif bir yöntem olarak kullanılabilmesi için daha çok in vitro hatta in vivo çalışmalara ihtiyaç olduğu sonucuna varıldı.

TEŞEKKÜR

Çalışma 113S700 numaralı TÜBİTAK 1001 projesi ile desteklenmiştir.

REFERANSLAR

Barranco W. T., Hudak P. F., Eckhert C. D., Evaluation of ecological and in vitro effects of boron on prostate cancer risk (United States), Cancer Causes Control, 18, 71–7, 2007.

Hubbard J. A, Binder D. K., Astrocytes and epilepsy chapter, 2 - Astrocytes in the mammalian brain, 39-51, 2016.

Louis D. N., Perry A., Reifenberger G., Von Deimling A., Figarella-Branger D., Cavenee W. K., Ohgaki H., Wiestler O. D., Kleihues P., Ellison D. W., The 2016 world healt organization classification of tumors of the central nervous system: A summary, Acta Neuropathol., 131 (6), 803-20, 2016.

Montano N., Cenci T., Martini M., D'Alessandris Q. G., Pelacchi F., Ricci-Vitiani L., Maira G., De Maria R., Larocca L. M., Pallini R. Expression of EGFRvIII in glioblastoma: prognostic significance revisited. Neoplasia. Dec;13(12):1113-21, 2011.

Bor Besin Destek Malzemeleri Olarak Aminoasit- Bor Esterleri, Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

Aynabat Esenjanova[1], Tuğrul Yıldırım[2], Dursun Ali Köse[1]

[1]Hitit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakütesi, Kimya Bölümü(aynashkaeska@mail.ru),
[1]Hitit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakütesi, Kimya Bölümü(dalikose@hitit.edu.tr),
[2]Hitit Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü
(tugrulyildirim@hitit.edu.tr)

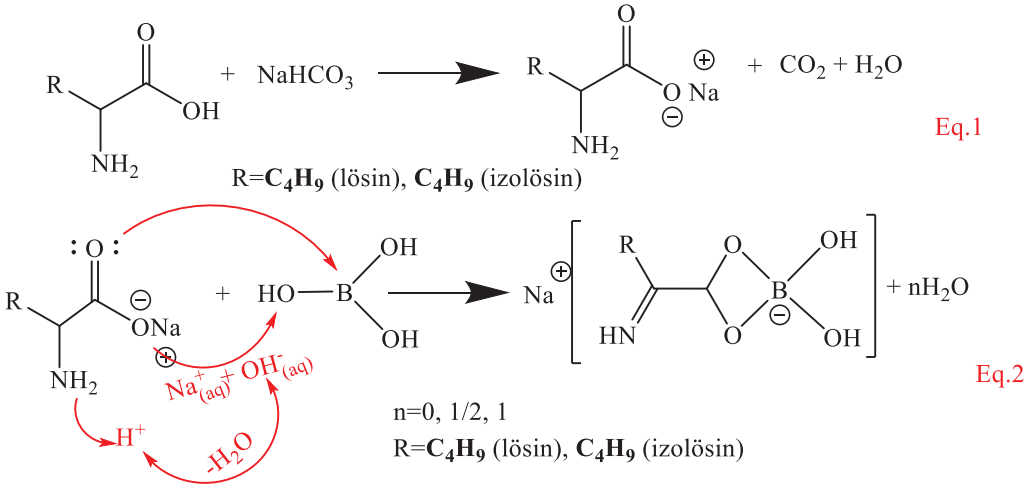
GİRİŞ

Bireylerin sağlık durumlarına bağlı olarak bünyelerinde bulundurdukları bor miktarının farklılık gösterebildiği tespit edilmiştir. Örneğin, artritik hastası olanlarda borun konsantrasyonu 3 ppm iken, sağlıklı olanlarda kemiklerdeki bor konsatrasyonu 56 ppm'e kadar çıkmaktadır (Hunt, 2012). Organlardaki, en yüksek bor konsantrasyonları kalpte 28 ppm olarak tespit edilmiştir (Devirian ve Volpe, 2003).

Köse ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada bor esterinin sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, bir dizi karışık ligand olarak siklik biyomoleküller (salisilik asit ve glukuronik asit) ve asiklikbiyomoleküller (sitrik asit ve malik asit) kullanılmıştır. Kompleksler FTIR, ^{11}B NMR ve TGA/DTA tenikleri ile karakterize edilmiştir.

METOTLAR

Yaptığımız çalışmada dengeleyici karşıt iyon metal katyonu olarak Na^+ katyonu kullanılmıştır. Monoesterler hazırlanırken; organik ligand, aynı stokiyometrik oranda hazırlanan H_3BO_3 çözeltisi ve metal tuzunu içeren çözeltinin içerisine 1:1 oranında ilave edilmiştir. İlk olarak, aminoasit ligandlarının sodyum bikarbonat ile Na-aminoasit tuzuna dönüştürülmesi sağlandı. Bu esnada ortama salınan HCO_3^- anyonu karbon dioksit ve suya dönüşerek reaksiyon ortamından ortamdan uzaklaşmıştır. Monoester bor-aminoasit bileşikleri hazırlanırken, Na-aminoasit çözeltisine 1:1 stokiyometrik oranda borik asit ilave edildi. Reaksiyon çözeltileri evaporatörde çözücüleri uzaklaşıp, jelimsi kıvama gelene kadar buharlaştırıldıktan sonra jelimsi ester bileşiklerini üzerine soğuk aseton ilave edilerek çökelmeleri sağlandı. Daha sonra nemin emilmesini önlemek için çökelti/kristaller hemen desikatöre alınarak vakum etüvlerde kurutulmaları gerçekleştirildi.



Şekil 1: Sodyum katyonlu bor- aminoasit mono ester moleküllerinin sentez reaksiyonları. Eq.1: Sodyum-aminoasit tuz yapısının eldesi. Eq.2: Sodyum bor- monoestereldesi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Lösin ve izolösün bor monoesterleri elemtentel analiz Tablo 1'e göre deneysel ve teorik değerleri uyumlu ve yapıyı doğrulamaktadır. Tablo 2'de FTIR verileri yapının elde edildiğini desteklemektedir.

Tablo 1. Lösin ve izolösün bor monoesterlerine ait erime noktası tayini ve elemantal analizi

Bileşikler	MP(°C)	C(%)	H(%)	N(%)
Sodyum lösin bor monoesteri **Na[B(lös)(OH)2]·H2O**	234	34.10(33.52)	7.12(7.03)	6.51(6.52)
Sodyum izolösin bor monoesteri **Na[B(izlö)(OH)2]·H2O**	160	32.98(33.52)	7.45(7.03)	6.47(6.52)

Tablo 2. Lösin ve izolösün bor monoesterlerine ait FTIR spektrum verileri

Bileşikler	ν(O-H)& ν(N-H)	ν(CN)& ν_a(C=C)	ν_a(COO)	ν_s(COO)	ν_a(BO)/BO_4 &ν(C-O)&ν(N-H)	ν_s(BO) / BO_4
Sodyum lösin asit bor monoesteri	3369-2959	1582	1514	1361	943-1132	833+769
Sodyum izolösin asit bor monoesteri	3504-2964	1583	1514	1355	1037-1130	827+710

VARILAN SONUÇLAR

Ligand pozisyonunda bor merkez atomuna bağlanan aminoasitlere ait organik grubların karakterizstik infrared gerilmeleri spektrumlarda beklenildiği gibi gözlemlenmiş olup, önerilen yapılardaki organik ligandların varlığına işaret etmektedir. Hidrat suyu içeren veya monoester yapılarında mevcut olan –OH gruplarının karakteristik pik gerilmeleri yaklaşık olarak 3500-2900 cm^{-1} bölgelerinde gözlemnirken, amino aistlerin karakteristik N-H bağlına ait gerilme bandının 3200 cm^{-1} bölgelerinde ortaya çıkmıştır

Bileşiklerin termal davranışları incelendiğinde TGA/DTA/DrTG eğrilerinde bozunmaların birbirlerine benzer olduğu görülmektedir.

REFERANSLAR

Devirian, T. A., & Volpe, S. L. Boron is probably important to human health–2003. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *43*(2), 219-231, 2003.

Hunt, C. D. Dietary boron: progress in establishing essential roles in human physiology. *Journal of trace elements in medicine and biology*, *26*(2-3), 157-160, 2012.

Köse, D. A., & Zümreoglu-Karan, B. Mixed-ligand complexes of boric acid with organic biomolecules. *Chemical papers*, *66*(1), 54-60, 2012.

Antimikrobiyal Ajan Olarak Disodyum Oktaborat Tetrahidrat (DOT)'ın Aktivitesinin İncelenmesi

Gülesme Yılmaz[1], Serap Topsoy Kolukısa[2]

[1]Fenerbahçe Üniversitesi (gulesme.yilmaz@fbu.edu.tr)
[2]TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü (serap.kolukisa@tenmak.gov.tr)

GİRİŞ

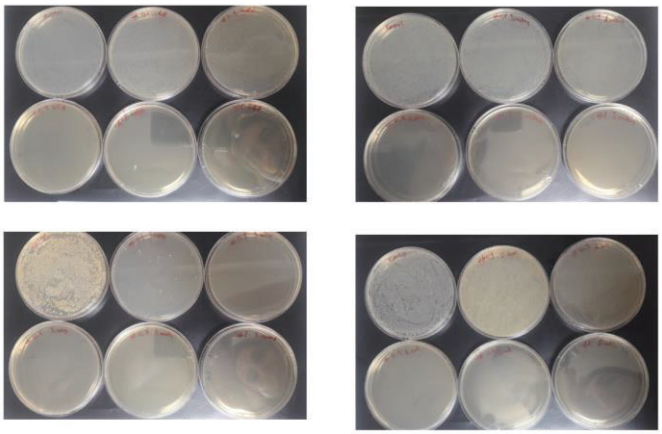
Disodyum oktaborat tetrahidrat (DOT), kimyasal formülü $Na_2O.4B_2O_3.4H_2O$ olan, beyaz renkli, yüksek çözünürlüklü bir bor türevidir [1]. Borlu gübre olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bitki gelişimi üzerine olumlu katkısı ve zararlı mikroorganizmalar üzerinde inhibe edici etkisi olmasından dolayı tarım sektöründe tercih edilmektedir [2]. *S. aureus* ve *E. coli,* Vankomisin Dirençli *Enterococcus* (VRE), *S. Mutans, Candida* ve *A. braliensis* insanlarda hastalıklara neden olan, en yaygın mikroorganizma türlerindendir [3]. Günümüzde antibiyotiklere ihtiyacı en aza indirmek için alternatif ürünler araştırılmaktadır. Bu çalışmada, DOT'un farklı konsantrasyonlarda hem bakteriler hem de mantarlar üzerindeki etkisi incelenmiştir.

METOTLAR

Çalışmada kullanılan disodyum oktaborat tetrahidrat (DOT) ETİ Maden'den temin edilmiştir. Antibakteriyel etkinliği belirlemede, disk difüzyon, MIC ve agar difüzyon test yöntemleri, antifungal aktiviteyi belirlemede nokta ekim yöntemi tercih edilmiştir. *S. aureus* ve *E. coli,* Vankomisin Dirençli *Enterococcus (VRE), S. mutans* bakterileri, antifungal çalışmalarda *Candida* ve *A. braliensis* kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılmak üzere % 0.1-0.3-0.5-0.7-1-3-5-7 konsantrasyonlarda DOT içeren LB Agar, LB Broth, PDA besiyerleri üremeleri gözlemlemek için hazırlanmıştır. Kontrol grububundaki besiyerlerine DOT ilave edilmemiştir. DOT içeren besiyerlerine McFarland standartlarına göre hazırlanan kültürden ekimler yapılmıştır. *A. braliensis* için nokta ekim metodu kullanılmıştır.
Petri kapları, 37 ºC'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonucunda canlı hücre sayısını belirlemek için bakteri kolonileri sayılmıştır. Fungusun üreme çapı ölçülmüştür.

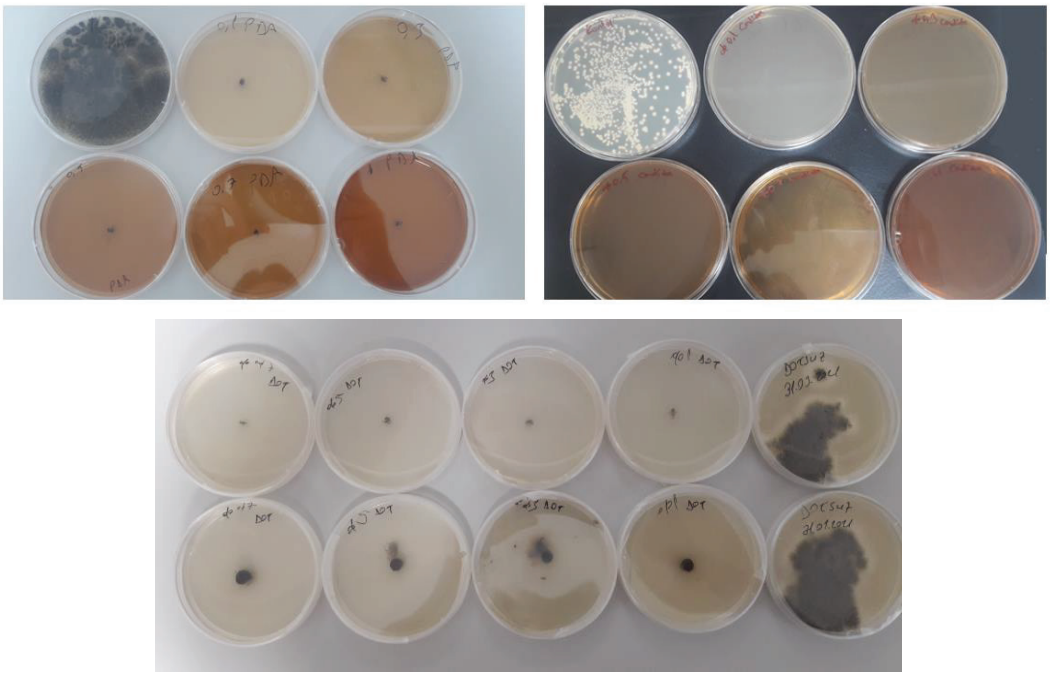
BULGULAR VE TARTIŞMA

MIC deneyleri için %0.3-0.5-1-3-5 konsantrasyonlarında DOT kullanılmıştır. *S. aureus* ve *E. coli* bakterileri için analizler yapılmış ve *E.coli*'nin MIC değeri % 0.5, *S. aureus'*un % 0.3 konsantrasyonda olduğu bulunmuştur.



Resim 1: % 0.1 -0.3- 0.5- 0.7-1 DOT içeren petrilerde VRE, *S. mutans, S. aureus* ve *E. coli*

Agar difüzyon test yönteminde % 0.1-0.3-0.5-0.7-1 konsantrasyonlar incelenmiştir ve VRE üzerinde % 0.5 konstasyondan itibaren, *S.aureus* için % 0.3'den itibaren, *E. coli* için % 0.5'ten itibaren *S. mutans* için % 0.5'ten itibaren antibakteriyel etkiye sahip olduğu görülmüştür.
Antifungal çalışmalarda *Candida* ve *A. braliensis* % 0.1-0.3-0.5-0.7-1-3-5-7 konsantasyonlarında çalışılmıştır ve her iki türde de bütün konsantasyonlarda büyüme olmadığı görülmüştür.



Resim 2: % 0.1-0.3-0.5-0.7-1-3-5-7 DOT içeren petrilerde *Candida* ve *A. braliensis*

VARILAN SONUÇLAR

DOT'un antibakteriyel etkisinin incelendiği deneyler sonucunda, DOT içermeyen kontrol gruplarında sayılamayacak çoklukta bakteri kolonisi bulunurken, DOT konsantrasyonun artmasına bağlı olarak bakterilerdeki üreme oranın düştüğü görülmüştür.
Candida ve *A. braliensis* ile yapılan fungal çalışmalarda en düşük konsantasyon olan % 0.1 konsantrasyonda bile üreme olmadığı görülmüştür.
Yapılan deneyler sonucunda DOT, mantarlar üzerine yüksek antifungal etki göstermiştir. Bu sonuçlar ışığında, DOT ile katkılandırılmış güçlü antimikrobiyal aktiviteye sahip krem, solüsyon gibi ürünlerin geliştirilmesi öngörülebilmektedir.

REFERANSLAR

1.Wester, Ronald C., et al. "In vivo percutaneous absorption of boric acid, borax, and disodium octaborate tetrahydrate in humans compared to in vitro absorption in human skin from infinite and finite doses." Toxicological Sciences 45.1 (1998): 42-51.
2. Erper, I., E. Yıldırım, and M. Türkkan. "Antifungal effect of boron compounds against three Rhizoctonia solani AG-4 subgroups causing root and crown rot." Gesunde Pflanzen 71.1 (2019): 61-71.
3. Karahocagil, Mustafa Kasım, et al. "Hastane enfeksiyon etkenlerinin ve direnç profillerinin belirlenmesi." (2011).

Borik Asitin NF-Kb Sinyali İletim Yolağına Etkisinin NF-Kb-GFP Belirteç Sistemi Entegre Edilmiş Transgenik HEK293 Hücre Hattı Kullanılarak Çalışılması

Feyza Yılmaz Dündar[1] , Ahmet Koç[2]
[1]yilmazfeyza56@gmail.com
[2] İnönü Üniversitesi (ahmet.koc@inonu.edu.tr)

GİRİŞ

Transkripsiyon faktörü olan NF-κB (nükleer faktör kappa B) proteini, hücrenin enflamatuar ve immün tepkileri, hücre büyümesi ve gelişimi gibi bir dizi işlemde yer alan çok çeşitli genlerin ekspresyonunu düzenler (1). En zengin kaynakları Türkiye'de bulunan bor mineralinin, insan sağlığı üzerine birçok metabolik ve biyokimyasal etkisi olduğu bilinmektedir (2). Bu çalışma kapsamında HEK293 hücreleri model olarak kullanılarak borik asitin NF-κB yolağını regüle edebilme kapasitesi araştırılmak istenmektedir. Kullanılan hücre hattında NF-κB transkripsiyon faktörünün bağlanacağı bir promötor bölgesi kontrolünde bulunan yeşil floresan protein (GFP) ifadelenme kaseti genoma entegre edilmiş şekilde bulunmaktadır. Bu modelde NF-κB'yi aktive eden herhangi bir uygulama hücrelerin içerisinde yeşil floresan proteinin oluşumuna neden olur ve bu durumda floresan deteksiyonu akış sitometre sayesinde tespit edilebilir. Bu çalışmada TNFα ile aktive edilen hücrelerde borik asit muamelesinin NF-κB GFP ifadelenmesine etkisi araştırıldı.

METOTLAR

Bu araştırmada NF-κB-GFP belirteç sistemi entegre edilmiş transgenik HEK293 hücreleri model olarak kullanılmıştır. Bu doğrultuda, çalışma için uygun TNFα ve borik asit miktarları tespit edilerek TNFα ile uyarılmış ve aktifleşmiş NF-κB sinyal iletim yolağına, kontrol grubuna kıyasla borik asitin etkisi incelenmiştir. Borik asitin NF-κB yolağını regüle edebilme kapasitesi akış sitometrik analizlerle belirlenmiştir. TNFα ve borik asit uygulanmış hücrelerin GFP yoğunluğunun ortalaması, üç bağımsız biyolojik deneyden hesaplanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

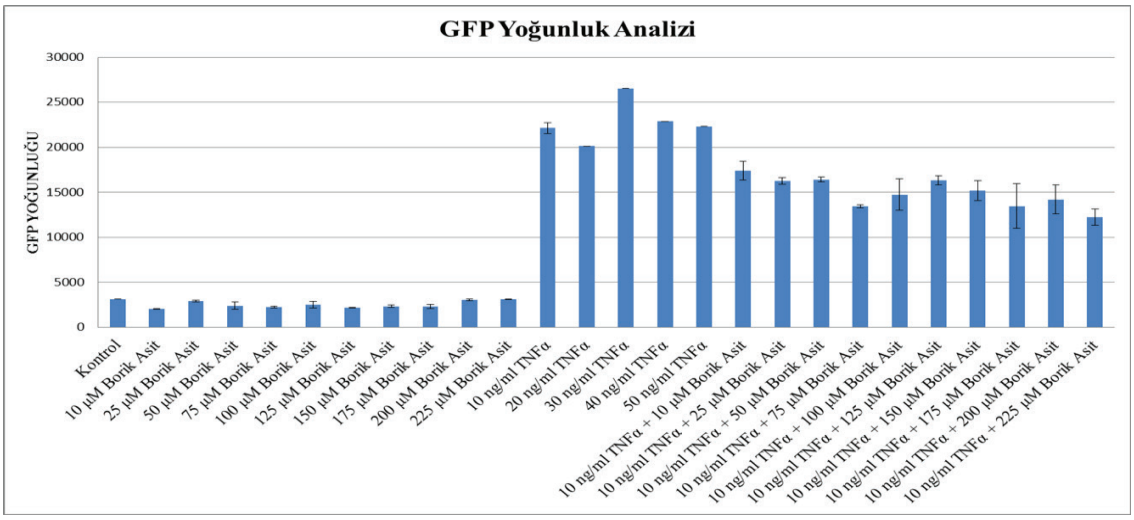
12 saatlik uygulamalardan sonra, akış sitometresi ile toplamda 10.000 hücre analiz edilmiştir.

Tablo 1. HEK293 hücrelerinde, 10 ng/ml TNFα + Borik asit uygulaması sonrası GFP Yoğunluk Ortalaması ve Kat Yoğunluk Değerleri

Gruplar	GFP Yoğunluk Ortalaması	Kat Yoğunluğu
Kontrol grubu	3110	1
10 ng/ml TNFα	22128	7.11
10 ng/ml TNFα + 10 µM Borik asit	17388	5.59
10 ng/ml TNFα + 25 µM Borik asit	16256	5.22
10 ng/ml TNFα + 50 µM Borik asit	16415	5.27
10 ng/ml TNFα + 75 µM Borik asit	13435	4.31
10 ng/ml TNFα + 100 µM Borik asit	14735	4.73

10 ng/ml TNFα + 125 µM Borik asit	16323	5.24
10 ng/ml TNFα + 150 µM Borik asit	15200	4.88
10 ng/ml TNFα + 175 µM Borik asit	13465	4.32
10 ng/ml TNFα + 200 µM Borik asit	14184	4.56
10 ng/ml TNFα + 225 µM Borik asit	12216	3.92

Bu çalışmada kullanılan HEK293 hücrelerine belirli dozlarda TNFα verildiğinde, hücrelerde kontrol grubuna kıyasla 6-8 kat daha yoğun GFP ekspresyonu belirlenirken sadece borik asit uygulandığında, hücrelerde kontrol grubuna kıyasla eşit veya daha az yoğunlukta GFP ekspresyonu gözlemlenmiştir. TNFα ve farklı dozlarda borik asit birlikte verildiğinde ise, TNFα grubuna kıyasla GFP yoğunluğunun azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 1. Borik asit, TNFα, ve TNFα + borik asit uygulamalarının GFP yoğunluk grafiği

VARILAN SONUÇLAR

Analizler sonucunda, HEK293 hücrelerine tek başına borik asitin muamelesi kontrole kıyasla etkili bir fark oluşturmamışken, TNFα ile aktive edilen yolakta borik asit muamelesinin NF-κB aktivasyonunu azaltıcı yönde etkisi olduğu ortaya konmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İnönü Üniversitesi BAP birimi tarafından TYL-2021-2387 nolu proje ile desteklenmiştir. HEK293 NFkB-GFP hücre hattını bizimle paylaştığı için Prof. Dr. Batu Erman'a teşekkür ederiz.

REFERANSLAR

1. Napetschnig J, Wu H. Molecular basis of NF-κB signaling. Annu Rev Biophys. 42 443-68, 2013.

2. Kot, FS. Boron sources, speciation and its potential impact on health. Rev Environ Sci Biotechnol 8(1) 3-28, 2009.

İnsan Akciğer Epitel Hücresi ve Akciğer Kanseri Hücrelerinde Borik Asidin Endoplazmik Retikulum Stresi Üzerindeki Rolü

Furkan Elmas[1], Ahmet Koç[1]

[1]İnönü Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Tıbbi Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı, Malatya
(frkn4423@gmail.com; ahmet.koc@inonu.edu.tr)

GİRİŞ

Endoplazmik Retikulum, hücredeki en büyük organeldir ve protein sentezi ve taşınması, protein katlanması, lipid ve steroid sentezi, karbonhidrat metabolizması ve kalsiyum depolanmasının ana bölgesidir.[1] Ökaryotik hücrelerde salgı yolunun (ER-Golgi-lizozom) ilk bölmesidir. ER, nükleer zarfa uzanan sitoplazmanın büyük bir bölümünü kaplayan uzun tübüller ve düzleştirilmiş disklerden oluşan bir ağ oluşturur.[1] ER stres tepki yollarının ve patolojik insan koşullarının aktivasyonu için birkaç bağlantı vardır. Katlanmamış ya da yanlış katlanmış proteinlerin birikimi sonucu ortaya çıkan ER stresi, kanser hücre çoğalması ve sağ kalımı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.[2] ER' de katlanmamış proteinlerin yükü ile bu yükü yürüten hücresel mekanizmanın kapasitesi arasında oluşan dengesizlik ER stresini ortadan kaldırmak için hücre kendi bünyesinde üç mekanizmayı devreye sokmaktadır. Birinci; protein sentezi ve proteinin ER' ye translokasyonu azaltılıp geçici bir adaptasyon ile ER' ye giren protein yükünde azalma sağlanmaktadır. İkinci; katlanmamış protein cevabı (UPR/unfolded protein response) işleme sokulmaktadır. Bu amaçla UPR hedef genlerinin transkripsiyonel aktivasyonunu gerektiren, uzun süreli bir uyum amacıyla katlanmamış proteinlerle başa çıkmak için ER' nin kapasitesinde bir artma meydana gelecektir. Üçüncü; homeostazin yeniden sağlanmaması durumunda, katlanmamış proteinleri sergileyen hücrelerden organizma yapısının korunması için, hücre ölüm yanıtı oluşmaktadır.[2] Bor biyolojik ortamlarda borik asit formunda bulunur ve hayvan büyümesi ve gelişimi için faydalı bir mikro besin olarak değerlendirilmektedir. Bitkisel organizmalarda hücre duvarı yapısına katılarak karbonhidratların çapraz bağlanmasında görev almakta ve bitkiler için esasidir. Ancak yüksek konsantrasyonlarda bor hücreler için toksikdir ve bu toksisitenin mekanizması ancak kısmen aydınlatılmıştır. Yapılan çalışmalarda borik asidin protein sentezini blokladığı ve mTOR yolağının baskılanmasına benzer hücresel etkiler oluşturduğu bulunmuştur. Ayrıca kanser hücrelerin proliferasyonunu azalttığı yönünde bulgular mevcuttur.[3]

Borik asidin oluşturduğu ER stres cevapları ya da biyolojik etki mekanizmalarının karakterize edilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda akciğer epitel hücreleri ve akciğer kanser hücreleri model olarak kullanılarak borik asidin ER stresi üzerine olan etkileri hem normal hem de kanser hücre hattında RT-qPCR tekniği ile ilgili genlerin mRNA seviyelerini baz alarak çalışılmıştır.

METOTLAR

Hücre kültürü: Çalışmada akciğer epitel (BEAS-2B) hücreleri ve akciğer kanser (A549) hücreleri kullanılmıştır. Hücre hatları uygun şekilde çözündürülüp kültür şartlarına alıştırıldıktan sonra hücre sayımı, canlılık tespiti, borik asit ilavesi yapıldı (Borik asit ilave edilecek kültürler için) ve kültür başlatılmıştır.

Hedef Genler: ER stress ile ilgili alt sinyal yolaklarında görevli proteinlerin genleri hedef olarak seçilmiştir. Bu genler adaptif ER stress için: EİF2AK3(PERK), MAOA, XBP1, ATF6 Kontrol gen için: ACTİN BETA

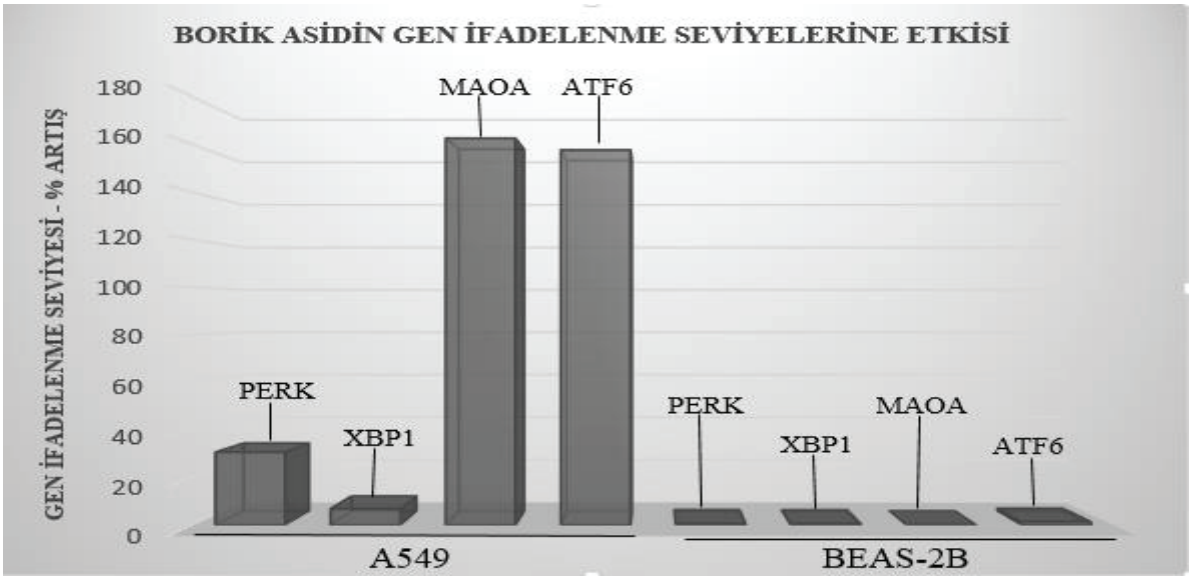
Kültür hücrelerinden RNA İzolasyonu ve Real Time PCR Analizleri

Toplam RNA, ticari bir RNA izolasyon kiti (Invitrogen) kullanılarak bor ile muamele edilmiş ve muamele edilmemiş numunelerden izole edilmiştir. Toplam mRNA' dan tamamlayıcı DNA (cDNA), First Strand cDNA Sentez Kiti (BioLabs) kullanılarak elde edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 1. Hücre Kültüründe İnkübatörde Uygulanan Süre, Sıcaklık ve Borik Asit Konsantrasyon Tablosu

Hücre Hatları	Bor (µM)	Süre (Saat)	Sıcaklık (°)
A549 Kontrol	-	24	37° CO_2
A549 + Borik Asit	1250 µM	24	37° CO_2
Beas-2B Kontrol	-	24	37° CO_2
Beas-2B + Borik Asit	1250 µM	24	37° CO_2



Şekil 1: RT-qPCR Sonucu Ct Değerlerinin Genlere ve Hücre Hatlarına Göre Relative Quantification Analizleri

Yapılan in vitro gözlemlere göre borik asidin epitel hücre üzerinde etkisinin olmadığı fakat kanserli hücre hattında bazı ER stresi yolaklarında etkisinin olduğu gözlemlendi. Borik asidin prostat kanseri modellerinde yapılan çalışmalarında farelerde insan prostat tümörü implantlarının büyüme oranlarını ve kültürlenmiş prostat kanseri hücrelerinde hücre proliferasyonu apoptozu indüklemeden doza bağlı bir şekilde azalttığını göstermiştir.[3] Borik asidin mikro besin haricinde tıp alanında da kullanılabilmesi için bor ile ilişkili çalışmaların artması ve daha sonrasında bu veri birikimlerinin borun antikanser ilaç olarak düşünülmesinin potansiyelini artırmaktadır.

VARILAN SONUÇLAR

Borik asidin A549 kanser hücre hattı üzerinde apoptosiz etkisinin olduğu görülmüş ve etkilerinin de PERK, XBP1 genleri üzerinde etkisi görülmüş diğer genler üzerinde etkisi görülmemiştir. Borik Asidin epitel hücresi olan BEAS2B hücre hattı üzerinde herhangi bir etkisinin olduğu gözlemlenmedi yapılan İn vitro çalışmalarında.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İnönü Üniversitesi BAP birimi tarafından TYL-2021-2712 nolu proje ile desteklenmiştir.

REFERANSLAR

1. Westrate LM, Lee JE, Prinz WA, Voeltz GK. Form follows function: the importance of endoplasmic reticulum shape. Annu Rev Biochem 2015,84:791–811
2. Marciniak SJ, Ron D. Endoplasmic reticulum stress signaling in disease, Physiol. Rev. 2006, 86:1133–1149.
3. Kim DH, Marbois BN, Faull KF, Eckhert CD. Esterification of borate with NAD+ and NADH as studied by electrospray ionization mass spectrometry and 11B NMR spectroscopy. Journal of Mass Spectrometry 2003, 38:632-40.

Fenilalanin ve Triptofan - Bor Esterleri: Sentezi ve Karakterizasyonu

Aynabat Esenjanova[1], Ömer Yurdakul[1], Dursun Ali Köse[1]

[1]Hitit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü(aynashkaeska@mail.ru; omeryurdakul@hitit.edu.tr; dalikose@hitit.edu.tr)

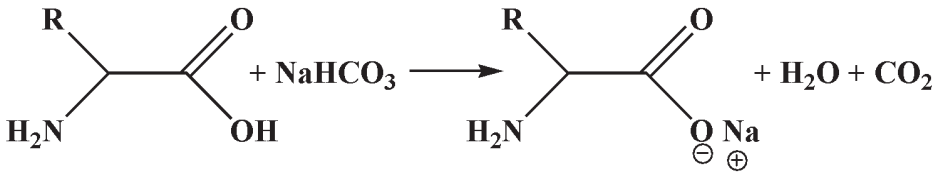
GİRİŞ

Bor, bakteri, mantar, yeşil algler (Loomis, 1992) için gerekli olmasa da damarlı bitkiler, deniz algleri ve alg kamçılıları, diatomlar ve siyanobakterilerin büyümesi ve gelişmesi için gerekli mineral bir besindir (Dembitsky, 2002). Borun hayvan hücrelerinde temel bir besin maddesi olduğu ise son çalışmalarla desteklenerek gösterilmiştir. İnsanlar bor mineralini sürekli olarak içme suyu, maden suyu ve yiyeceklerden almaktadırlar. Ortalama olarak bitki ve hayvanlarda toplam bor miktarı 30-50 ppm arasındadır (Meacham, 2010). Borat tuzları, onları hayvan ve bitki dokularında yaygın hale getiren artan bir çözünürlük ile karakterize edilmektedir. Bitkilerde daha yüksek konsantrasyona sahiptirler. İnsan dokularında ve vücut sıvılarında en fazla bor, borik asit (%98.4) ve borat anyonu (%1.6) şeklinde bulunmaktadır. Bor farklı doku ve organlarda farklı işlevlere ve birikimlere sahiptir. Bor miktarları organlara göre farklılık göstermektedir. İnsan vücudunda toplam bor içeriği 3 ila 20 mg arasında, kanda 0.06 ppm, plazmada 0.02 ppm, idrarda 0.75 ppm ve kemikler, tırnaklar ve saçlarda 4.3-17.9 ppm (en yüksek içerik) arasında yer almaktadır (Hunt, 2012).

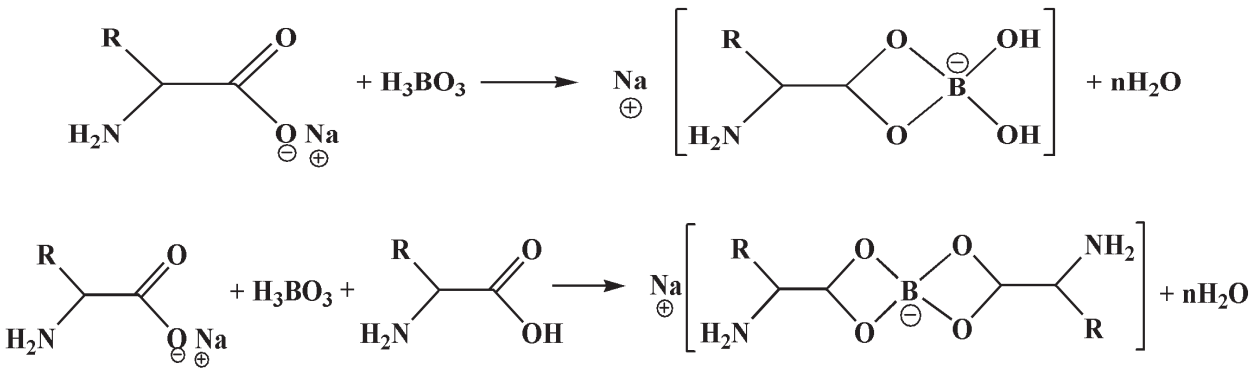
Bor içeriğinin de bireyin sağlık durumuna göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Artritik kemiklerde bor konsantrasyonu 3 ppm iken sağlıklı kişilerde 56 ppm'dir (Scorei, 2012). İnsanlarda en yüksek bor konsantrasyonu kalpte (28 ppm), kaburgalarda (10 ppm), dalakta (2.6 ppm) ve karaciğerde (2.3 ppm) bulunur (Devirian, 2003).

METOTLAR

Bu çalışmada, tamamlayıcı iyon olarak Na^+ katyonu içeren, fenilalanin ve triptofan mono- ve di-bor esterleri hazırlanmıştır. Elde edilen esterlerin elemental analiz, termal analiz, IR spektroskopisi, Erime Noktası Tayini gibi çeşitli yöntemlerle karakterizasyonu yapılmıştır. Esterlerin sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada aminoasit ile sodyum bikarbonatın($NaHCO_3$) reaksiyonundan Na-aminoasit tuzu edilmiş ve oluşan CO_2 ortamdan uzaklaştırılmıştır. Ikinci aşamada stokiyometrik oran(1:1 – 1:2) göz önünde bulundurularak Na-aminoasit çözeltisine borik asit ilave edilmiştir. Diester sentezinde, aminoasit molakülünün sadece biri Na-tuzu formunda kullanılmıştır.



Şekil 1: Na-aminoasit tuzunun eldesi (Aşama 1).



Şekil 2: Mono- ve di- aminoasit bor esterlerinin eldesi (Aşama 2).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Elde edilen esterlerin Elemental Analiz ve Erime Noktası sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Ürünlerin elemental analiz sonuçları teorik değerlerle uyum içindedir.

Tablo 1. Elementel Analiz ve Erime Noktası Tayini Sonuçları

Ester	Erime Noktası (°C)	C (%) (teorik)	H (%) (teorik)	N (%) (teorik)
Na-fenilalanin bor monoesteri	190	43.48 (43.41)	5.40 (5.26)	5.75 (5.63)
Na-fenilalanin bor diesteri	232	52.50 (60.03)	5.45 (5.04)	7.69 (7.78)
Na-triptofan bor monoesteri	248	48.60 (48.93)	5.29 (4.48)	10.25 (10.37)
Na-triptofan bor diesteri	244	58.68 (59.08)	5.14 (4.70)	12.43 (12.52)

VARILAN SONUÇLAR

Esterlerin IR spektrumlarının incelenmesi sonucu; aminoasitlere ait karakteristik titreşimler ve B-O bağlarına ait titreşimler spektrumlarda beklenen bölgelerde görülmüştür. Termal analiz sonuçları elde edilen ürünlerin benzer bir termal bozunmaya uğradığını göstermiştir. .

REFERANSLAR

Dembitsky VM, Smoum R, Al-Quntar AAA, Ali HA, Pergament I, Srebnik M. Natural occurrence of boroncontaining compounds in plants, algae and microorganisms. Plant Sci 2002; 163: 931-42.

Devirian TA, Volpe SL. The physiological effects of dietary boron. Crit Rev Food Sci Nutr 2003; 43(2): 219-31.

Hunt CD. Dietary boron: Progress in establishing essential roles in human physiology. J Trace Elem Exp Med 2012; 26: 157-60.

Loomis WD, Durst RW. Chemistry and Biology of Boron. BioFactors 1992; 3: 229-39.

Meacham S, Karakas S, Wallace A, Altun F. Boron in Human Health: Evidence for Dietary Recommendations and Public Policies. OMPJ 2010; 3: 36-53.

Scorei R. Is boron a prebiotic element? A mini-review of the essentiality of boron for the appearance of life on Earth. Orig Life Evol Biosph 2012; 42(1): 3-17.

Investigation of the Pharmacological Effects of Boron Derivatives on Breast Cancer Cell Lines

Eslam Essam Mohammed[1], Nezaket Türkel[1], Ummuhan Miray Yiğit[1], Altay Burak Dalan[2], Fikrettin Sahina[1*]

[1]Department of Genetics and Bioengineering, Faculty of Engineering, Yeditepe University, Istanbul, 34755, Türkiye;
(eslam.mohammed@std.yeditepe.edu.t r, nezaket.sesli@yeditepe.edu.tr , ummuhanmiray.yigit@std.yeditepe.edu.tr)
[2] Department of Medical Genetics, Faculty of Medicine, Yeditepe University, Istanbul, 34755, Türkiye;
(abdalan70@yahoo.com , fsahin@yeditepe.edu.tr)

INTRODUCTION

Breast cancer is the most frequently diagnosed cancer in women worldwide. Despite the widely used chemotherapy in cancer treatment, the prognosis of cancer patients has not been substantially improved. Furthermore, cellular immunotherapy has been considered a promising therapy for cancer in the last decade. However, some chemotherapies induce the PD-1/PD-L1 signaling pathway, which plays a critical role in the avoidance of immune surveillance by cancerous cells. For that reason, we aimed to investigate the anti-carcinogenic effect of some novel boron derivatives (sodium pentaborate pentahydrate (SPP), sodium perborate tetrahydrate (SPT)) on breast cancer cell lines with a low toxic effect on healthy cells. Besides, investigating the effect of these boron derivatives on the PD1/PD-L1 expression against activated naive T cells.

METHODS

We tried to determine the anti-carcinogenic effect of the boron derivatives by using MTS assay, Annexin V, and cell cycle assay on MCF7 and MDA-MB-231 cell lines and by activating naive T-cells by co-culture with mature DCs stimulated with cell lysate and RNA and then co-culture with cancer cells, we investigated the effect of derivatives on cytotoxic activity of T cells via LDH cytotoxicity assay and cytokine analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

We found that the derivatives showed antiproliferative effects in a time and dose-dependent manner and arrested the cells in the G1-G2/M phase. On the other hand, these molecules increased the PD1/PD-L1 expression and decreased the LDH release, and decreased the concentration of the cytokines.

CONCLUSIONS

We concluded that SPP, SPT, and their combination could have a potential growth inhibition effect on the breast cancer cells, but on the other hand, they might have some immune-oncological side effects through the induction of the PD-1/PD-L1 signaling pathway and decreasing the cytokine release, which resulted in suppression in the activity of the specific activated effector T cells against breast cancer cells.

REFERENCES

1. Torre, L.A., et al., *Global cancer statistics, 2012.* CA Cancer J Clin, 2015. **65**(2): p. 87-108.
2. Zhang, P., et al., *Chemopreventive agents induce programmed death-1-ligand 1 (PD-L1) surface expression in breast cancer cells and promote PD-L1-mediated T cell apoptosis.* Molecular Immunology, 2008. **45**(5): p. 1470-1476.
3. Chieochansin, T., et al., *Cytolytic Activity of Effector T-lymphocytes Against Hepatocellular Carcinoma is Improved by Dendritic Cells Pulsed with Pooled Tumor Antigens.* Sci Rep, 2019. **9**(1): p. 17668.

P-gp Taşıyıcı Proteini İfade Eden Doksorubisin Dirençli MCF-7 Hücrelerinde Borik Asidin Sitotoksik Etkisinin İncelenmesi

Yağmur Atalay[1], Öykü Irmak Dikkatli[1,2], Senanur Nevare Demirci[1], Yaprak Dönmez Çakıl[3], Ceyhun Kayıhan[1], Özlem Darcansoy İşeri[1]

[1] Başkent Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Ankara, Türkiye (yagmuratalayyy@gmail.com, demirciii.senaa@gmail.com, ckayihan@gmail.com, oiseri@gmail.com)
[2] TENMAK,Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Ankara, Türkiye (idikkatli@gmail.com)
[3] Maltepe Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Histoloji ve Embriyoloji Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye (yaprak.cakil@maltepe.edu.tr)

GİRİŞ

Çoklu ilaç direnci (ÇİD), tümör hücrelerinde yapısal olarak farklı antikanser ajanlara karşı direnç oluşma durumudur. Farklı dirençlilik endekslerine sahip doksorubisin dirençli alt hücre hatlarında yaptığımız çalışmalar, ÇİD fenotipinin pek çok moleküler moleküler mekanizmayla ilişkilendirilebileceğini göstermiş ve bu mekanizmalardan bir tanesi de ABCB1/MDR1 (multidrug resistance 1) geni tarafından kodlanan ABC taşıyıcı proteini P-glikoproteinine (P-gp) bağlı ilaç atımı olarak tanımlanmıştır (Darcansoy İşeri, 2009).

Borik asidin kanser hücrelerinde proliferasyonu inhibe ettiği, hücreyi nekroza, apoptoza ve/veya otofojiye götürdüğü gösterilmiştir. Ancak, yapılan çalışmalarda borik asidi ilaç dirençli hücreler ve/veya P-gp ile ilişkilendirilen sitotoksite çalışmalarına rastlanmamıştır. ABC taşıyıcı ailesi proteinleri tüm türlerde korunan proteinlerdir. Farklı çalışmalarda, bitkilerde ABC taşıyıcı proteinlerin boron toksisitesinin bertaraf edilmesinde önemli rol oynayabileceği sonucuna varılmıştır (Öz vd., 2009). Bu çalışmada, doksorubisin dirençli ve P-gp taşıyıcı proteini ifade eden MCF-7 meme adenokarsinom hücre hattında (MCF-7/1000Dox) borik asidin sitotoksik etkilerinin duyarlı parental hücrelerle karşılaştırmalı olarak incelenmesi amaçlanmıştır.

METOTLAR

Önceki çalışmalarımızda MCF-7 meme kanseri hücrelerini artan doksorubisin konsantrasyonlarında seçerek dirençli alt hücre hatları geliştirdik (İşeri, 2009). Hücreler, %10(v/v) fötal bovin serum ve %1(v/v) Penisilin/Streptomisin eklenmiş RPMI 1640 besiyerinde %5(v/v) CO_2 37°C etüv içerisinde kültüre edilmiştir. MCF7/1000Dox hücre hattı 1000nM doksorubisin (Dox) içeren besiyerinde kültüre edilmiştir.

MCF-7 ve MCF-7/1000Dox hücre hatlarındaki sitotoksisite analizleri mitokondriyal aktivitiye dayalı MTT analizi ile yapılmıştır. Çalışmalar, 0.4-200mM aralığında 1:2 borik asit (BA) seri dilüsyonu ile 72 saatlik inkübasyon süresinde yapılmıştır. Hücrelerin %50 canlılık gösterdiği inhibitör konsantrasyon 50 (IC_{50}); konsantrasyona bağlı logaritmik canlılık eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Ek olarak, P-gp inhibitörü verapamil (60 µM) (Dönmez vd., 2010) varlığında MCF-7/1000Dox hücre hattında borik asit sitotoksisitesi MTT ile analiz edilmiştir. MCF-7/1000Dox hücre hattında borik asit ve doksorubisinin etkileşimli sitotoksik etkisinin belirlenmesi için MTT tabanlı Checkerboard yöntemi uygulanmıştır. Belirlenen IC_{50} değerlerinden başlayarak doksorubisin (A) yatay, borik asit (B) ise dikey olarak 1:2 seyreltilmiştir. 72 saat inkübasyonun ardından kombine uygulamalardan fraksiyonel inhibisyon

konsantrasyonları ve fraksiyonel inhibisyon endeksinin hesaplanması ile etkileşim belirlenmiştir (Darcansoy İşeri, 2009).

Borik asidin P-gp pompası ile ilişkilendirilmesi ve potansiyel modülatör etkinin belirlenmesi için P-gp susbstratı olan floresan boyanın (Rhodamin123) hücre içindeki yoğunluğu akım sitometri ile ölçülmüştür (Kars vd., 2006). P-gp inhibitörü elacridar kontrol olarak kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Borik asidin MCF-7 ve MCF-7/1000Dox hücre hatlarındaki IC_{50} değerleri sırasıyla 7 ve 35 mM olarak hesaplanmıştır. Borik asidin doksorubisin direnci üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla duyarlı ve dirençli hatlarda ½IC_{50} borik asit varlığında doksorubisin sitotoksisite analizi yapılmıştır. Borik asit, dirençli ve parental hatlarda doksorubisin duyarlılığını ortalama 10 kat artırmıştır. P-gp inhibitörü verapamil varlığında MCF-7/1000Dox hücre hattında borik asidin sitotoksik etkisinin değişmediği belirlenmiştir. Borik asidin doksorubisin ile aditif sitotoksik etki gösterdiği bulgulanmıştır. Borik asidin dirençli hücrelerde P-gp pompasının modülasyonu yolu ile etki ettiğinin test edilmesi için akım sitometri çalışmaları devam etmektedir. Borik asidin, P-gp susbstratı Rhodamin123'ün hücre içindeki yoğunluğunu artırması substrat boyanın hücre dışına pompalanamadığı yani P-gp aktivitesinin baskılandığı anlamına gelmektedir.

VARILAN SONUÇLAR

Borik asidin MCF-7 ve MCF-7/1000Dox hücrelerinde farklı sitotoksik etki göstermesi mevcut direnç mekanizmalarının borik asidin sitotoksik etkilerini bertaraf ettiğini düşündürmektedir. Borik asit doksorubisin ile aditif sitotoksik etki göstererek dirençli ve parental hatlarda doksorubisin duyarlılığını artırmıştır. P-gp pompasının substratı olan bir bileşik rekabetçi inhibisyon ile başka bir substratın atımını modüle edebilir ve/veya farklı mekanizmaların varlığı nedeniyle borik asit ile doksorubisin beraber uygulandığında doksorubisinin terapötik potansiyelini arttırabilir. Konunun moleküler temellerinin araştırılması ile ilgili çalışmalarımız devam etmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK 2209A kapsamında (Proje no: 1919B012102488) desteklenmiştir.

REFERANSLAR

Ö. Darcansoy İşeri, "Investigation of docetaxel and doxorubicin resistance in mcf-7 breast carcinoma cell line," Ph.D. - Doctoral Program, Middle East Technical University, 2009

Dönmez Y., Akhmetova L., İşeri Ö. D., Kars M. D., Gündüz U., Effect of MDR modulators verapamil and promethazine on gene expression levels of MDR1 and MRP1 in doxorubicin-resistant MCF-7 cell, Cancer Chemotherapy and Pharmacology, 67(4), 823-828, 2010

Kars M. D., Iseri O. D., Gunduz U., Ural A. U., Arpaci F., Molnar J., Development of rational in vitro models for drug resistance in breast cancer and modulation of MDR by selected compounds, Anticancer Research, 26, 4559-4568, 2006

Öz M. T., Yilmaz R., Eyidoğan F., De Graaff L., Yücel M., Öktem H. A., Microarray analysis of late response to boron toxicity in barley (Hordeum vulgare L.) leaves, Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 33(2), 191-202, 2009

An Investigation for the Therapeutic Potential of Momordica Charantia Extract in Combination with a Boron-containing Compound in the in vitro models of Human Gastric Carcinoma

Aslı Hızlı Deniz[1], Elçin Yenigül[1], Esra Aydemir[2], Buğra Onat[1], Hazal Yılmaz[1], Burçin Asutay[1], Zarife Yıldırım[1], and Fikrettin Şahin[1]

[1] Yeditepe University, School of Engineering, Department of Genetics and Bioengineering, Kayışdağı, Istanbul 34755, Türkiye
[2] Biruni University, School of Engineering and Natural Sciences, Department of Biomedical Engineering, Zeytinburnu, Istanbul 34010, Türkiye

INTRODUCTION

Deaths due to gastric cancer represent the second most common cause of cancer death worldwide. Particularly, high toxicity of the combinatorial chemotherapy regimens including non-selective DNA damaging agents can only be an option for well-tolerating and fit patients in the treatment of nonresectable tumors, revealing the urgent need for novel and selective compounds for the treatment of gastric cancers. In the current study, as a novel approach we aimed to evaluate therapeutic potential of a combination comprising of two agents that are well documented for their wound healing activities particularly with the motive of testing these compounds in a cancer type where in a subset of patients recurrent gastric ulcers can precede the malignant transformation. Sodium penta-borate (NaB) and momordica charantia extract (MCE) are such two agents that have well demonstrated wound healing activity and here they were combined at a selected dose range to study the dual effect on cell viability in a panel of gastric cancer cell models as well as two normal cell lines.

METHODS

In order to determine the impact of both NaB and MCE either as a monotherapeutic agent or in combination, they were administered in gastric cancer cell lines for 72 hours when the cell viability was measured using WST-1 stain. Groups where cell viability was lowered were followed up with cell death and cell cycle analysis.

RESULTS and DISCUSSION

Notably, both NaB and MCE were effective in lowering the viability of gastric cancer cells at doses where normal cells retained their viability. Next, the potency of cell toxicity on the cancer cell lines was followed up by cell cycle and cell death analysis where an increased necroptotic cell death was observed in combination treatments. Our findings suggest that both NaB and MCE display potency in distinct gastric carcinoma cell lines where their combination either additively or synergistically promote cell toxicity as a promising lead exerting its selective cell killing effect only towards malignant cells, but not on normal cells. Further studies are in progress to understand the underlying molecular

mechanisms through investigation of gene expression in the key regulators of necroptosis and apoptosis via real time PCR.

REFERENCES

1 Joshi SS, Badgwell BD. Current treatment and recent progress in gastric cancer. CA Cancer J Clin. 2021 May;71(3):264-279. doi: 10.3322/caac.21657. Epub 2021 Feb 16. PMID: 33592120.

2 Sur S, Ray RB. Bitter Melon (*Momordica Charantia*), a Nutraceutical Approach for Cancer Prevention and Therapy. Cancers (Basel). 2020 Jul 27;12(8):2064. doi: 10.3390/cancers12082064. PMID: 32726914; PMCID: PMC7464160.

Investigation of Biocompatibility Characteristics of Four Boron Containing Compounds

Yasemin Pazarçeviren[1], Sema Akbaba[1], Öykü Irmak Dikkatli[1]

[1]TENMAK-BOREN Biotechnology Department, Ankara, Turkey
yasemin.pazarceviren@tenmak.gov.tr

INTRODUCTION

Recently, boron has been the highlight of various studies in the literature for its striking properties in tissue regeneration, cancer therapies and antimicrobial activity. In order to determine the effect of boron on regenerative, antimicrobial, anticancer, immunomodulatory, osteogenic and angiogenic properties, four different boron containing compunds have been produced. Namely, hexagonal boron nitride (hBN), zinc borate (ZnB), etidot and most commonly used boron compound, boric acid (BA), have been synthesized. Here, these boron containing compunds were investigated for their cytotoxic concentrations as per ISO 10993-5:12 standards to categorize these compounds for their potential uses.

METHODS

Cytotoxicity analysis of boron compounds and obtained bioactive products were carried out in accordance with ISO 10993-5:2012 “Biological evaluation of medical devices - Part 5: In vitro cytotoxicity tests”. During the preparation of the samples, the standard ISO 10993-12:2012 “Biological evaluation of medical devices - Part 12: Sample preparation and reference materials” were used as a reference. Cytotoxicity analysis were performed with L929 mouse fibroblast cells (ATCC). Empty wells without cells were used as blank samples, non-treated cell seeded wells were used as negative control and wells treated with dilute phenol solution were used as positive control. MTT assay was conducted to determine cell viability in accordance with the supplier’s protocol. The absorbance data obtained as a result of the analysis were presented by converting to % viability. The concentration that reduces cell viability by 30% or more were called the toxic concentration.

RESULTS AND DISCUSSION

So far, four different boron containing compounds have been analyzed for biocompatibility. When BA and Etidot were compared, Etidot appeared to be more cytotoxic than BA significantly (Figure 1). At concentration as low as 2 mM, Etidot demonstrated cytotoxic effect (60% of control). On the contrary, BA showed cytotoxicity at 16 mM. Comparing highest concentrations, BA still allowed almost 50% of cells to survive while Etidot killed most of L929 cells (96%).

Although low ZnB concentrations (from 64 to 16 times of dilution from main extract of 200 mg/mL) showed similar biocompatibility with hBN, higher concentrations demonstrated rapid decrease in cell viability (Figure 2). However, hBN showed drastic decrease in cell viability at the highest concentration (200 mg/mL extract).

The main objective of this project is to determine regenerative, antimicrobial and immunomodulatory properties of various boron containing compounds. Upto this point, biocompatibility analysis revealed that BA and hBN have promising results for further characterizations.

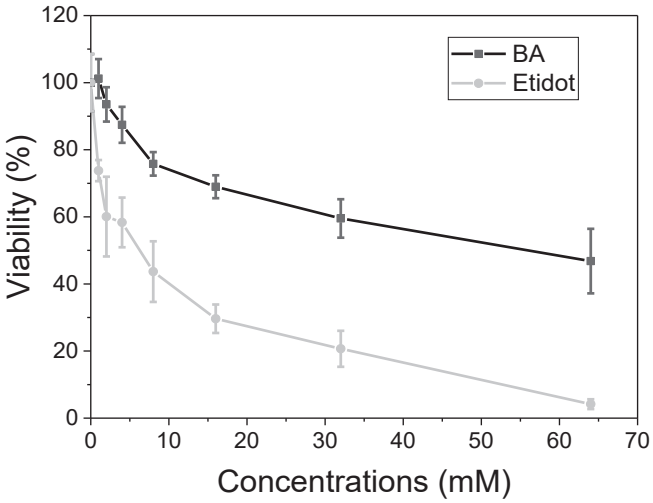


Fig. 1: L929 cells percent viability change in accordance with different BA and Etidot concentrations.

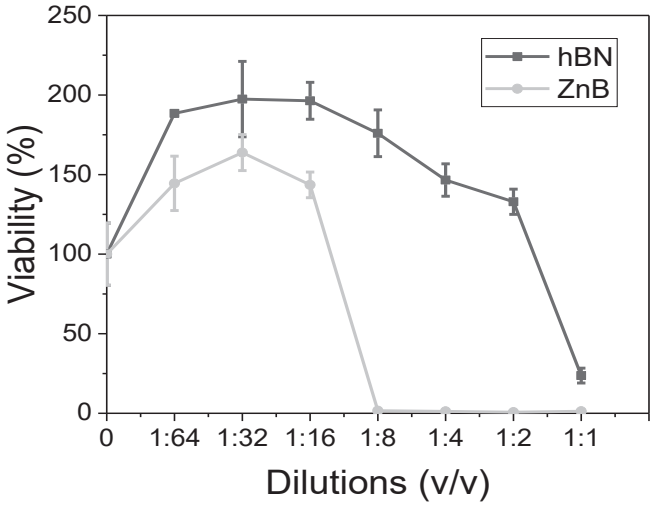


Fig. 2: L929 cells percent viability change in accordance with different hBN and ZnB dilutions.

CONCLUSIONS

According to the results obtained from cytotoxicity assay, ZnB was shown to be more cytotoxic than hBN with the same dilutions from extract and Etidot was observed as more cytotoxic than BA given the same concentrations. In the following steps, antimicrobial properties of these four different boron containing compounds will be analyzed. Among these samples, the most antimicrobial compound will be further evaluated for its osteogenic, angiogenic, and immunomodulatory properties.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank TENMAK-BOREN (Grant: “Bor bileşiklerinin Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi ve Biyomalzeme Alanındaki Potansiyel Kullanımının Araştırılması”) for financial and infrastructural support.

BORUN GERİ KAZANIMI VE ÇEVRE

ENVIRONMENT and BORON RECOVERY

Potential Recovery of Boron from Salar Brine by Alcohols

Abdoul Fattah Kiemde[1], Victoria Flexer[2], Jérôme Marin[1], Alexandre Chagnes[1]

[1] CNRS, GeoRessources, Université de Lorraine, 54000 Nancy, France
[2] CIDMEJu (CONICET-Universidad Nacional de Jujuy), Jujuy, Argentina

INTRODUCTION

Currently, brine is the main source of lithium in the world. According to the U.S. Geological Survey 2021 (USGS), the overall lithium resource is estimated to be 86 million tons, with a repartition of about 24% for lithium ore and 76% for lithium from brine. However, lithium recovery from brines is very challenging due to the high concentration of impurities, particularly sodium, potassium, magnesium, calcium, chloride, sulfate and boron.

Hence, brine is an important source to recover boron. Several methods can be used for this goal such as adsorption, membrane technologies and solvent extraction [1]. In solvent extraction, alcohols were investigated as extractant to remove boron from aqueous solution [2], [3]. In this work, solvent extraction of boron from an aqueous solution constituted by a simulated brine close to salar of Hombre Muerto (Argentina) brine was systematically investigated with various aliphatic alcohols in order to investigate the influence of their chemical structure and the influence of the nature of the diluent on boron extraction and the co-extraction of impurities.

METHODS

Calculations of boron speciation in brine shows that boron exist mainly as boric acid in acidic pH. The extraction ability of 1 mol L^{-1} mono-hydroxy alcohol (2-ethyl-1-hexanol) and di-hydroxy alcohol (2-methyl-2,4-pentanediol) dissolved into two diluents, i.e. kerosene, and a mixture of kerosene and toluene, was studied at 25 °C as a function of the organic to aqueous phase volume ratio (O/A) and pH.

RESULTS AND DISCUSSION

The results showed a very low extraction kinetic when extraction was performed at 25 °C, pH 5.47 and O/A=2 as the steady state was achieved after 4 hours under a stirring rate of 200 rpm. The use of 2-methyl-2,4-pentanediol in a mixture of kerosene and toluene provides the highest extraction efficiency (96.2 %). Most importantly, the extraction process is 100% selective for boron. Then, the boron loaded-organic phase was stripped by using 0.2 mol L^{-1} hydrochloric acid, 0.2 mol L^{-1} sodium hydroxide and deionized water. Among, these stripping agents, sodium hydroxide was strongly efficient. Equal volume of organic and aqueous phase (O/A=1) was needed to strip 85.6 % of boron from the organic phase at 25°C under 200 rpm stirring rate after 2 hours.

CONCLUSION

These results show that di-hydroxy alcohols are efficient to remove boron from lithium-rich brine and their potential industrial application for co-valorization of boron in battery-grade lithium carbonate production.

REFERENCES

[1] N. Hilal, G. J. Kim, et C. Somerfield, « Boron removal from saline water: A comprehensive review », *Desalination*, vol. 273, n° 1, p. 23-35, juin 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.05.012.

[2] J. Guo, Y. Yang, X. Gao, et J. Yu, « Boron extraction from lithium-rich brine using mixed alcohols », *Hydrometallurgy*, vol. 197, p. 105477, nov. 2020, doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105477.

[3] X. Peng *et al.*, « Recovery of boric acid from salt lake brines by solvent extraction with 2-butyl-1-n-octanol », *Hydrometallurgy*, vol. 177, p. 161-167, mai 2018, doi: 10.1016/j.hydromet.2018.03.013.

A New Approach to Solve Industrial Borax Solution Waste Problem

Ayşegül Okumuş Ermiş[1], Mehmet Emre Kenar[1], Fatma Elif Genceli Güner[1]

[1]Istanbul Technical University, The Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Chemical Engineering Department, Istanbul, Turkey

(okumusa17@itu.edu.tr; kenarme@itu.edu.tr; gencelie@itu.edu.tr)

INTRODUCTION

Boron minerals are widely used in process industry. During mining, production and processing various waste materials are formed which are mainly stored in large ponds. Discharge of those boron waste streams not only plays a significant problem for the environment but also acts a crucial fact of losing precious raw materials. Recovering the dissolved minerals as well as water from the process effluent and minimizing the waste is the target of future process technologies [1,2]. Eutectic freeze crystallization (EFC) technology has a significant potential for enlightening these problem cases. Considering borax waste solution handling problem, in this study, EFC is hired to treat the aforesaid stream. Feasibility of the method is evaluated in terms of ice and $Na_2B_4O_7.10H_2O$ crystal sizes, impurity contents and growth rates. Optimum experimental values are employed for economical evaluation calculation of the system.

METHODS

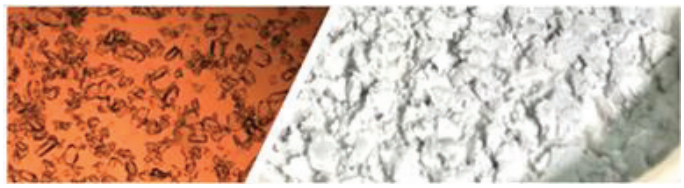
EFC is a fascinating technology that provides a very high level of purity in the final product and avoids unwanted effects such as toxic gases and additional chemicals. EFC shifts the focus from cost to value by introducing a new separation process that converts waste into raw materials with low-energy way. When the aqueous stream is cooled to its eutectic point, ice and salt crystals form simultaneously. Both crystals are highly pure and can easily be separated by their density difference [3]. Industrial borax waste stream provided from Bandırma Eti Mine Company in Turkey was used in this study. This industial solution detected to contain around 7300 mg/L B, 3300 mg/L Na, 115 mg/L K, 43 mg/L Ca, 40 mg/L Mg and totally less than 7.5 mg/L of Si, Sr and Al and minor amounts of (<0.6 kg/L) of As, Zn, Fe and Mn elements.

Totally, nine experimental sets were performed at three different coolant set temperatures and residence times. EFC experiments were operated in a particularly designed jacketed crystallizer, placed in a cold room kept at 0 °C. The crystallizer has salt and ice product collection outlets at the bottom and top parts, respectively. Temperature data were recorded and sensitively controlled from 4 different points of the crystallizer. 4.5 liters of industrial borax waste solution was fed; and the crystallizer was operated first in batch until eutectic point was reached, and ice and salt crystals were seen. Onset of the eutectic point was determined by the occurrence of a sudden jump in the temperature profile and visualized through ice and salt crystal formation. The system was adjusted to operate continuously by feeding precooled waste borax solution into the crystallizer using a previously calibrated pump. Salt, ice, and solution samples were taken from the bottom and top outlets of the crystallizer at specific time intervals to determine the size and impurity contents. Samplings were carried out about 4 hours.

RESULTS AND DISCUSSION

Eutectic point of the borax-water system was investigated as -0.59 ºC. Ice and borax salt pictures are shown in Figure 1. $Na_2B_4O_7.10H_2O$ salt crystals were rectangular while ice crystals were circular shape. Characteristic radii of the ice and borax salt crystals were found out around 65-90 µm and 10-30 µm, respectively. Growth rates of ice and borax salt crystals as a

function of supersaturation (ΔT) are defined as GR=0.0315×(ΔT) and GR=0.0112×(ΔT), respectively, and they have a lineer relationship. In these equations, GR and ΔT have μm/min and ºC units. Impurity contents of ice and salt crystals were determined with washing experiments. 3 times washed ice crystals have impurity content less than 2500 ppm. Salt crystals have less than 5 ppm impurity content after 3 washing steps. The experimental results show that industrial waste borax solution can be treated with EFC method and each products (ice and salt) were filterable and of technical purity. A borax treatment plant operating at a capacity of 2000 tons/year was also designed using these all experimental data. As a result of the economic evaluation conducted, it was calculated that EFC plant would cover the investment cost in 9.2 years.



(a)



(b)

Figure 1: (a) $Na_2B_4O_7.10H_2O$ salt (b) Ice pictures obtained by EFC method.

CONCLUSIONS

The results show that borax and water can be recovered from industrial waste stream via eutectic freeze crystallization, a clean and environmentally friendly technology. EFC is a notable separation and purification process in terms of converting dischages into economic and ecologic value, the pure ice produced can be used as process water and pure salt can be considered a product.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Istanbul Technical University Scientific Research Projects (MGA-2017-40779).

REFERENCES

Eti Mine Company, 2021 Boron Sector Report. Eti Mine Company Strategy Development Department, 2022.

Helvacı, C., Borate deposits: an overview and future forecast with regard to mineral deposits. Journal of Boron, Boron 2 (2), 59-70, 2017.

Genceli, F.E., Scaling-up eutectic freeze crystallization. Delft University of Technology, Netherland, 2008.

Application of Eutectic Freeze Crystallization for the Recovery of Boric Acid Solution

Mohammadreza Akbarkermani[1], Fatma Elif Genceli Güner[2]

[1] KTH Royal Institute of Technology Department of Chemical Engineering, Teknikringen 42, 11428 Stockholm, Sweden(e-mail: mohakb@kth.se)
[2]Istanbul Technical University, The Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Chemical Engineering Department, Istanbul, Turkey, (e-mail: gencelie@itu.edu.tr)

INTRODUCTION

In process industry to extract highly soluble salts from their concentrated aqueous solution, traditionally either cooling or evaporation crystallization is used. Yet, both of these techniques have limitations. For instance evaporative crystallization uses lots of energy and thus usually not cost-effective whereas cooling crystallization is not very effective due to the residual solubility at low temperatures (van der Ham et al., 1998). Currently, Eutectic Freeze Crystallization (EFC), a cutting-edge technique, is a strong contender. In EFC process, ice and salt crystallize concurrently, which revolves around the eutectic point. These solids are then separated based on variations in their densities (Randall et al., 2011). To assess the viability of the technology, this work describes EFC for boric acid-water binary system in a 1-liter experimental setup. Following Eutectic Point (EP) measurement, growth rate of boric acid crystals was examined.

METHODS

1-liter plastic beaker, served as a crystallizer, was put in a jaketed glass vessel that was indirectly cooled by ethylene glycol solution. Boric acid solution was placed inside the crystallizer and supersaturation was defined as the difference between its temperature and ethylene glycol coolant temperature. Upon cooling this solution, salt and ice crystals were visible as the system reached EP. These crystals were separated at the same time due to their density difference. Salt crystals settled in the bottom of the crystallizer whereas ice crystals float at the top. After achieving eutectic condition, boric acid crystals were sampled and investigated by 5X Olympus BX51 Microscope at around 15, 30, 45 and 60 minutes.

RESULTS AND DISCUSSION

Determining the solubility diagram and EP of the solution is the first stage of understanding feasibility of the EFC system. Based on visual observation and constant temperature establishment, eutectic point for boric acid-water system was confirmed at -0.79 °C and 2.5± 0.05 wt%. Boric acid solution's density under eutectic conditions was also measured 1.06±0.001 g/cm^3. Ice and boric acid efficient separation was detected. There was no ice crystals observed at the bottom of the crystallizer, whereas just a little quantity of boric acid was carried out to the surface of the bulk via ice crystals. Typical boric acid and ice crystals optical views are presented in Figure 1. Throughout all images ice crystals are shaped in the circular form whereas boric acid crystals are shaped in between roundish to rectangular form. Following the procedure described in Akbarkermani, for each supersaturation condition a typical radius for the boric acid crystals was determined (Akbarkermani, 2019). Moreover dividing the change in particle size (L) by the time variation (t), an overall linear growth rate (G) can be determined (Mullin, 1976). Boric acid crystal growth rate was determined as the slope of the linear fit of the characteristic radius (r_{charc}) vs residence time data after attaining the EP at each specified supersaturation. In this study, the crystal growth rate in the investigated supersaturation region (T = (3.6-6.5)± 0.2 ºC) was calculated to be around 7.5×10^{-9} m/s. These findings differ from the published growth rate for evaporative crystallization of boric acid salt (Şahin et al., 2000). Similar to the case of ice growth described by Genceli, the growth rate of boric acid crystals under EFC is likely to be regulated by mass transfer rather than surface reaction (Genceli, 2008).

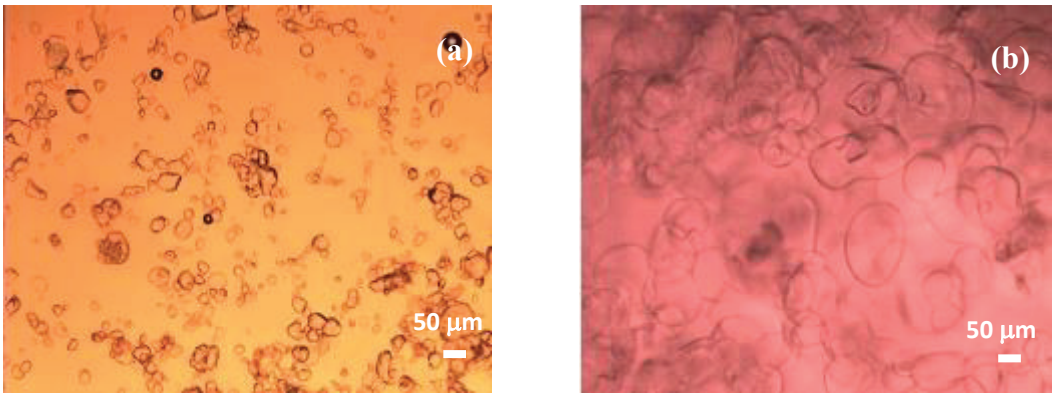


Figure 1. Typical microscopic images of (a) boric acid crystals and (b) ice crystals obtained during EFC operation.

CONCLUSIONS

Under various supersaturation temperatures, the growth rate of boric acid was examined for eutectic freeze crystallization (EFC). Experimental results show that the boric acid-water binary system's eutectic temperature and eutectic concentration are, -0.79 °C and 2.5 wt%, which are in good accord with the literature. Moreover, our major findings suggest that when the system is under supersaturation with remarkable residence time, EFC may be employed to extract sizable crystals of boric acid from the solution. Furthermore, after four washing processes with water, the ice formed during EFC had less than 10 ppm boron, indicating that it is safe to be released into the environment or utilized as process water in the facility. These encouraging results point the possibility of applying EFC in recovering boric acid from related industries and dumped waste ponds.

REFERENCES

Akbarkermani, M. R. (2019). Characterization and applications of eutectic freeze crystallization. MS thesis. Fen Bilimleri Enstitüsü. Istanbul Technical University.

Genceli, F. (2008). Scaling-up eutectic freeze crystallization. https://www.narcis.nl/publication/RecordID/oai:tudelft.nl:uuid:c64d84d8-6552-4d3c-9c02-1d511c689c43

Mullin, J. W. (Ed.). (1976). Industrial Crystallization. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7258-9

Randall, D. G., Nathoo, J., & Lewis, A. E. (2011). A case study for treating a reverse osmosis brine using EFC-Approaching a zero waste process. Desalination, 266(1-3), 256-262.

Şahin, Ö., Özdemir, M., Kendirci, H., & Bulutcu, A. N. (2000). Determination of growth and dissolution mass rate of boric acid crystals by a simple computer program. J. of Crystal Growth, 219(1–2), 75–82.

van der Ham, F., Witkamp, G. J., de Graauw, J., & van Rosmalen, G. M. (1998). Eutectic freeze crystallization: Application to process streams and waste water purification. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 37(2), 207–213.

Tesis Atık Sularından Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemiyle Bor Uzaklaştırılması

Erkan Ertürk[1], Halit Baloğlu[2], Tolga Acar Yeşil[3]

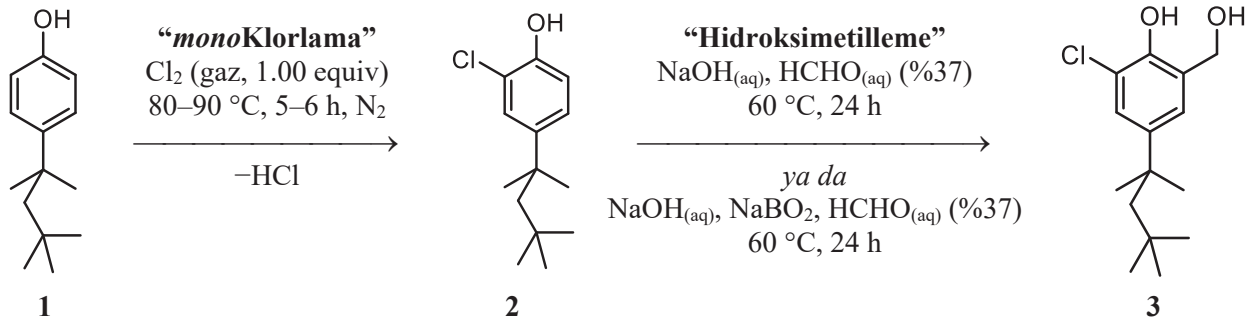
[1]TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Kimyasal Proses Teknolojileri Araştırma Grubu, 41470 Gebze, KOCAELİ (erkan.erturk@tubitak.gov.tr; halit.baloglu@tubitak.gov.tr; tyesil@sinop.edu.tr)

GİRİŞ

Eksikliği ve bor zehirliliği arasındaki konsantrasyon farkının çok az olması dolayısıyla, bor elementinin çevresel ve sağlık açısından takip ve yönetimini özel önlemler gerektirmektedir. Örn. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 2011 yılında yayınlanan yönergede içme sularındaki bor limitinin (maksimum) 2,4 mg/L olması gerektiği tavsiye edilmiştir. Diğer taraftan 5 ppm'den daha fazla bor içeren suların tarımsal sulamada dahi kullanılması durumunda bitkiler zehirlenmektedir.[1] Bu çalışamada, bor tesislerinden çıkan proses atık sularının bor içeriğinin düşürülmesi için sıvı-sıvı solvent ekstraksiyonu yöntemiyle atık suyun azaltılması, satılabilir veya prosese geri gönderilebilir özelliklerde ürünlerin elde edilmesi amaçlandı. 1960'lı yıllardan beridir ABD merkezli American Potash and Chemicals Corporation firması tarafından endüstriyel uygulaması yapılan bir yöntemin laboratuvar ölçekli doğrulanması yapıldı.

METOTLAR

Proje kapsamında, öncelikle bir diol bileşiği olan ve ekstraksiyon için gerekli olan 3-klor-2-hidroksi-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-benzenmetanol isimli organik maddenin (**OCS** ligandı; **3**) sentezi geliştirildi. **OCS** ligandı 4-*tert*-oktilfenolden (**1**) çıkılarak iki basamakta (sırasıyla klorlama ve hidroksimetilleme yoluyla) sentezlendi.[2]



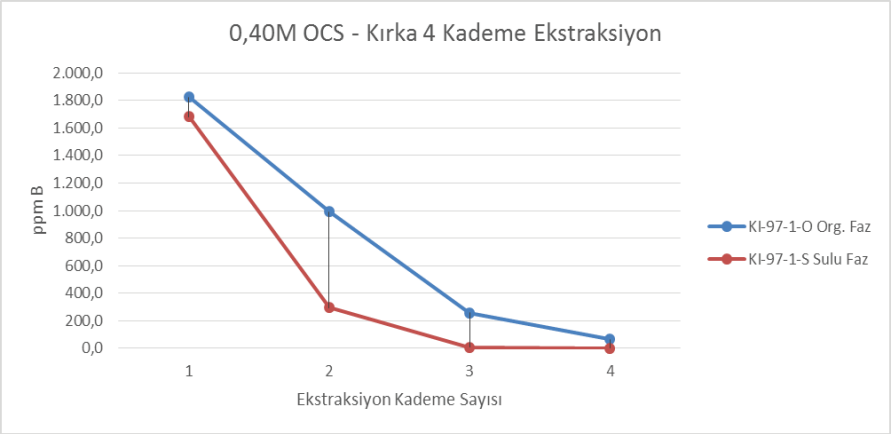
Şema 1. OCS ligandının sentezi.

Daha sonra, 3000–4000 ppm boraks veya borik asit içeren sulu atıklardan, sıvı-sıvı reaktif ekstraksiyon yöntemiyle bor ekstraksiyonu yapıldı: Ekstraksiyonun birinci aşamasında, sudan organik faza sıvı-sıvı bor ekstraksiyonunda, bir organik solventte (örn. kerosen 160–220 °C) çözünmüş OCS ligandı bor içeren sulu atık ile doğrudan etkileştirilmiştir. Bu işlemde ekstraksiyon verimliliği ve sulu fazın organik kirleticiler bakımından en az kontamine olduğu şartlar; 1) organik çözücü türü, 2) ligand konsantrasyonu, 3) pH, 4) sıcaklık ve 5) etkileştirilme süresi faktörleri dikkate alınarak optimize edildi. İkinci aşamada, borat kompleksi olarak bor bakımından zengin organik fazdan borun sulu faza ekstraksiyonu (sıyırma, *stripping*)

gerçekleştirildi. Sıyırma işleminde belirli konsantrasyonda sulu sülfürik asit kullanıldı. Sıyırma işlemleri sonucunda, organik fazda tekrar kullanıma hazır OCS ligandı bulunurken, elde edilen sulu faz ise >8000 ppm bor (borik asit olarak) içermektedir. Sıyırma sonrası ayrılan organik fazın (OCS içerir) bor ekstraksiyonu için tekrar kullanılabilirliği test edildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Öncelikle OCS ligandı 4-*tert*-oktilfenolden (**1**) çıkılarak iki basamakta sentezlendi, yöntem iyileştirildi. Tek seferde 700 g ölçeğinde uygulandı. Hem sentetik boraks ve borik asit çözeltileriyle hem de tesis (Kırka ve Emet Eti Maden İşletmeleri) atık sularıyla bor ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Boraks esaslı Kırka atık suyuyla yapılan çalışmaya ait grafik Şekil 1'de görülmektedir. Yaklaşık 3400 ppm bor içeren atık suyun bor içeriği, 0.4 M OCS organik çözeltisi kullanılarak yapılan 4 kademeli ekstraksiyon sonunda <10 ppm olduğu gösterildi.



Şekil 1. 4 kademeli sıvı-sıvı ekstraksiyon sırasında Kırka atık suyundaki bor konsantrasyonu değişimi.

VARILAN SONUÇLAR

OCS ligandı kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon yönyemiyle >3000 ppm bor içeren tesis atık sularından <10 ppm B içerikli su, ve borca zengim organic faza sulu H_2SO_4 kullanılarak uygulanan sıyırma işlemleri sonucunda >8000 ppm B içeren sulu borik asit çözeltisi üretilebilinmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma BOREN tarafından 2018-30-07-40-002 kodlu proje ile desteklenmiştir.

REFERANSLAR

1. Güler E., Kaya C., Kabay N., Arda M., Boron Removal from Seawater: State-of-the-Art Review, Desalination, 356, 85–93, 2015.
2. Ayers P., Dudeney A. W. L., Kahraman F., Solvent Extraction of Boron with 2-Ethyl-1,3-hexanediol and 2-Chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylol-phenol, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 2097–2100, 1981.

Li-Seçimli Tutucu Malzemeler Kullanarak Yüklü Liç Çözeltilerinden Lityum Kazanımı

Zeynep Aktosun[1], Abdullah Obut[2], İsmail Girgin[3], Abdulkerim Yörükoğlu[3]

[1]Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (zeynepaktosun@hotmail.com)
[2]Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü
[3]Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu Bor Araştırma Enstitüsü

GİRİŞ

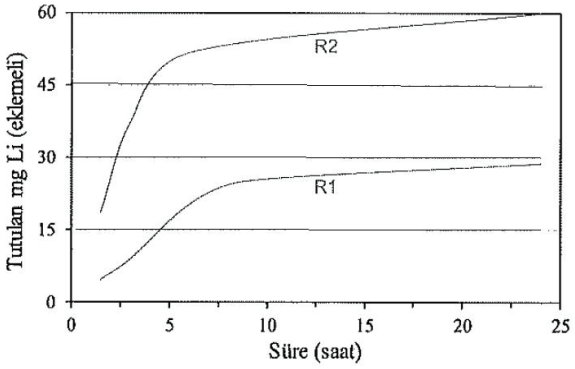
Tükenebilir fosil yakıtların sebep olduğu krizler ile bu yakıtların oluşturduğu atmosferik kirlenme, dünya ülkelerinin fosil yakıt bazlı enerjiden yenilenebilir enerjiye geçiş yapmasını zorunlu kılmaktadır. Bu yüzden, yenilenebilir enerjinin depolanabildiği bataryaların da yakın gelecekte oldukça önem taşıyacağı açıktır. Bataryaların en önemli özelliklerinden birisi, belirli bir hacim-kütle oranı için en yüksek enerjiyi depolayabilmesidir. Buna uygun bir biçimde, düşük yoğunluğa ve yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip olan lityum tekrar doldurulabilir bataryaların en önemli bileşenlerinden birisi konumundadır. Elektronik cihazların üretimi ve kullanımındaki artış ile hibrit ve tümüyle elektrikli araçlara geçişin başlaması, lityum kullanan tekrar doldurulabilir bataryalara ve dolayısıyla lityuma olan talebi artırmaktadır. Ülkemiz, lityum ihtiyacını ithalat yoluyla karşılamaktadır. Ancak, ülkemiz bor bileşikleri üretim tesislerinde her yıl yüksek miktarlarda lityum içeren killi atıklar birikmektedir. Bu çalışma kapsamında, %0,37 Li_2O içeren Kırka Bor İşletmeleri killi atıklarının sülfatlama-su liçi yöntemiyle (Obut vd., 2022) işlenmesi sonrasında oluşan yüklü liç çözeltilerindeki lityumun, iki farklı Li-seçimli tutucu malzeme kullanarak çözelti fazından kazanılması konusu incelenmiştir.

METOTLAR

Literatür (Feng vd., 1992; Recepoğlu vd., 2017) bilgileri uyarınca hazırlanan mangan dioksit (λ-MnO_2) bazlı R1 ve R2 kodlu Li-seçimli tutucu malzemeler, granül formuna (Lin vd., 2019) getirildikten sonra sürekli çalıştırılan bir kolon sisteminde, Kırka Bor İşletmeleri killi atıklarının sülfatlama-su liçi yöntemiyle işlenmesi sonrasında oluşan liç çözeltilerindeki lityumu (ortalama 400 ppm) kazanmaya (tutmaya) yönelik olarak ayrı ayrı test edilmişlerdir.

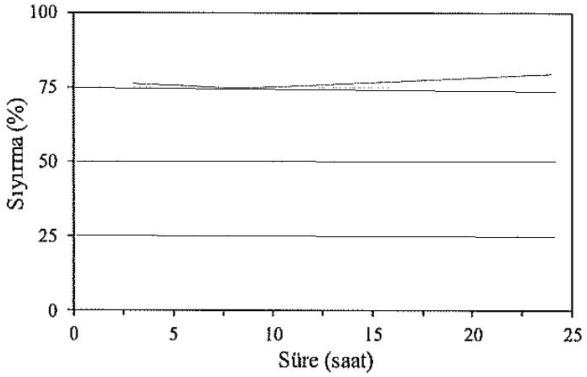
BULGULAR VE TARTIŞMA

R1 ve R2 kodlu Li-seçimli tutucu malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen kolon testleri sonrasında elde edilen lityum tutma eğrileri Şekil 1'de verilmektedir. Yaklaşık olarak 24 saatte dengeye yaklaştığı görülen tutma eğrilerine göre, yüklü liç çözeltiside bulunan lityum, R1 malzemesine kıyasla, R2 malzemesi tarafından daha fazla miktarda tutabilmektedir.



Şekil 1. R1 ve R2 malzemeleri kullanılarak elde edilen lityum tutma deney sonuçları

Daha yüksek miktarda lityum tutma özelliği gösteren R2 malzemesi, tutma işlemi sonrası asitle yıkanarak sıyırma işlemine de tabi tutulmuş olup (Şekil 2) tutulan lityumun %75-80'inin çözelti fazına alınabildiği ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 2. R2 malzemesi kullanılarak elde edilen lityum sıyırma deney sonuçları

VARILAN SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında, Kırka Bor İşletmeleri killi atıklarının sülfatlama-su liçi yöntemiyle işlenmesi sonrasında oluşan liç çözeltilerindeki lityumun, hazırlanmış olan mangan dioksit bazlı Li-seçimli tutucu malzemeler kullanılarak çözelti fazından kazanılabileceği gösterilmiştir. Bu çalışmada elde edilen bilginin, hali hazırda ülkemizdeki bor bileşikleri üretim tesislerinde oldukça büyük miktarlarda birikmiş halde bulunan killi atıklardaki lityumun kazanımına yönelik olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR

"Bu çalışma, Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu Bor Araştırma Enstitüsü (TENMAK BOREN) tarafından (Proje No: 2019-30-06-30-005) desteklenmiştir.

REFERANSLAR

Feng Q., Miyai Y., Kanoh H., Ooi K., Lithium (1^+) extraction/insertion with spinel-typlithium manganese oxides. Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites, Langmuir 8, 1861-1867, 1992.

Lin H., Yu X., Li M., Duo J., Guo Y., Deng T., Synthesis of polyporous ion-sieve and its application for selective recovery of lithium from geothermal water, ACS Applied Materials Interfaces 11, 26364-26372, 2019.

Obut A., Aktosun Z., Girgin İ., Deveci H., Yörükoğlu A., Characterization and treatment of clayey waste using a sulfuric acid roasting-water leaching process for the extraction of lithium, Physicochemical Problems of Mineral Processing 58, 149635 (15 pages), 2022.

Recepoğlu Y.K., Kabay N., Yılmaz-İpek İ., Arda M., Yoshizuka K., Nishihama S., Yüksel M., Equilibrium and kinetic studies on lithium adsorption from geothermal water by λ-MnO_2, Solvent Extraction and Ion Exchange 35, 221-231, 2017.

Emet Konsantratör Atık Sularından Solvent Ekstraksiyonu ile Bor Giderimi

Halit Baloğlu[1], Erkan Ertürk[2]

[1]TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Kimyasal Proses Teknolojileri Araştırma Grubu, 41470 Gebze, KOCAELİ (halit.baloglu@tubitak.gov.tr; erkan.erturk@tubitak.gov.tr)

GİRİŞ

Çalışma kapsamında atık sulardan bor giderimi için suda çözünmeyen ancak borat iyonlarına karşı seçici olan bir ligandın üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen ligandın ekstraksiyon ve seçicilik performansları ölçülmüş ve devamında Emet Bor İşletmesi konsantratör atık suyundan bor giderimi denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Ekstraksiyon deneylerinde kullanılan oktil kloro saligenin veya genel adı saligenin olarak bilinen ligandın fiziksel ve spektroskopik özellikleri literatürde bulunmaktadır. Laboratuvar ölçekte üretimi gerçekleştirilen oktil kloro saligeninin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin literatür verileri ile birebir uyumlu olduğu belirlenmiştir. **OCS** ligandı 4-*tert*-oktilfenolden çıkılarak iki basamakta (sırasıyla klorlama ve hidroksimetilleme yoluyla) üretilmiştir [1].

Eti Maden İşletmeleri tarafından sağlanan Emet Bor İşletmesi konsantratör atık suyunda ortalama 700-750 ppm bor bulunmaktadır. Redistile kerosen ile seyreltilen ligand ile atık sudaki bor içeriği hacimce 1x1 yapılan 2 kademeli solvent ekstraksiyon çalışmaları ile 6-8 ppm aralığına düşürülmüştür. Solvent ekstraksiyonu sonrası bor içeriği olarak temiz olan atık sudaki TOC değeri ise 96 ppm (deşarj limiti 100ppm) olmuştur.

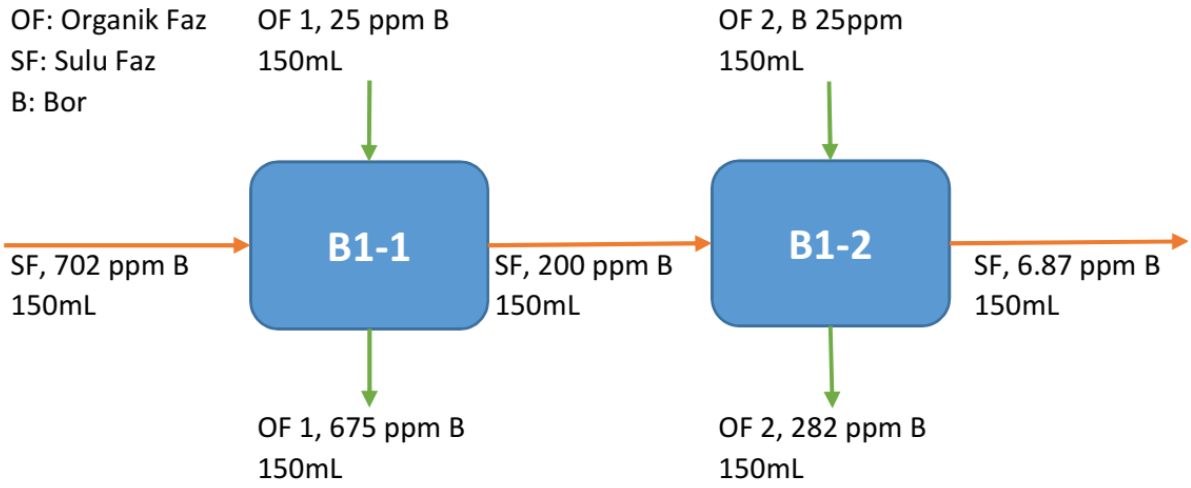
METOTLAR

Atık sudan bor giderimi çalışmasında sıvı-sıvı ekstraktiyon yöntemi kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekte üretimi gerçekleştirilen saligenin %98 saflıkta ve seyreltme için kullanılan redistile kerosen son kaynama noktası ise 190ºC'dir. 0.40 molar veya eşdeğeri ağırlıkça % 10.8 konsantrasyondaki ligand redistile kerosen ile hazırlanmıştır. Çalışmada ekstraksiyon ve faz ayrılması işlemleri, süresi toplam 1 saat olmak üzere, 50 ºC sıcaklıkta ve hacimce 1x1 olarak yürütülmüş olup organik ve sulu faz bor analizleri enstrümantal olarak belirlenmiştir. Konsantratör atık suyundan ekstraksiyon öncesi ve sonrası alınan örneklerde safsızlık tayinleri ile birlikte toplam organik karbon (TOC) analizleri de yapılarak atık suda kalan organik kirlilik değerleri de belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 1. Ekstraksiyon ve sıyırma deneyleri için ortalama bileşimler

İşlem	*Ekstraksiyon*	*Sıyırma*	*Atık su*
Al	0.21	1.95	0.16
As	0.70	0.13	0.07
Ca	0.79	752.29	412.36
Li	0.66	2.08	0.66
K	1.05	140.17	14.48
Mg	0.10	637.46	61.84
Si	3.33	<	<
Sr	<	111.00	23.74
Na	559.31	13634	551.41
B	6.87	5427	702.08
Sülfat	635.80	1119	922.30
TOC	96.48	27.23	0



Şekil 1: Ekstraksiyon işlemi kütle dengesi.

VARILAN SONUÇLAR

Eti Maden İşletmeleri tarafından sağlanan Emet Bor İşletmesi konsantratör atık suyunda ortalama 700-750 ppm bor bulunmaktadır. Redistile kerosen ile seyreltilen ligand ile atık sudaki bor içeriği hacimce 1x1 yapılan 2 kademeli solvent ekstraksiyon çalışmaları ile 6-8 ppm aralığına düşürülmüştür. Solvent ekstraksiyonu sonrası bor içeriği olarak temiz olan atık sudaki TOC değeri ise 96 ppm (deşarj limiti 100ppm) olmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma BOREN tarafından 2018-30-07-40-002 kodlu proje ile desteklenmiştir.

REFERANSLAR

[1] Ayers P., Dudeney A. W. L., Kahraman F., Solvent Extraction of Boron with 2-Ethyl-1,3-hexanediol and 2-Chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylol-phenol, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 2097–2100, 1981.

5 BORON 2022
10.811
INTERNATIONAL BORON SYMPOSIUM

"Meet Us in the Boron Country to Design the Future with Boron"

5 - 7 October 2022, İstanbul, TÜRKİYE

