
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BORAKSTAN ÇİNKO BORAT SENTEZİ VE ÜRÜNÜN ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Kerem USLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Kerem USLU
09/01/2024

BORAKSTAN ÇİNKO BORAT SENTEZİ VE ÜRÜNÜN ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Kerem USLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
OCAK 2024

ÖZET

Günümüzde üretilen çinko boratın yaklaşık %90'ının polimer matrisli kompozitlerde alev geciktirici ve duman bastırıcı olarak kullanılmasının yanı sıra mikro besin elementi vasfıyla direk gübre olarak da kullanılmaktadır. Günümüzde çinko borat endüstriyel olarak, borik asit ve çinko oksitin belli oranlarda reaksiyonuyla mikron boyutunda üretilmektedir. Fakat çinko borat bileşiğinin polimer matrisli kompozitlerde kullanılabilmesi için mikron altı boyutta olması gerekmektedir. Bu itibarla bu tez çalışması kapsamında bor kaynağı olarak boraks dekahidrat kullanılarak mikron altı boyutta çinko borat sentezi, karakterizasyonu ve epoksi reçineli kompozitlerde alev geciktirici olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışma iki bölümde değerlendirilebilmektedir. İlk bölüm çinko oksit ve boraks dekahidratın reaksiyonuyla çinko borat sentezi için optimum reaksiyon koşullarının oluşturulması ve mikron altı boyutta çinko borat ($2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) üretim çalışmalarını içermektedir. Bu amaçla boraks dekahidrattan çinko borat üretmek için farklı reaksiyon parametreleri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Daha sonra katkı maddesi olarak sodyum dodesil sülfat ve ticari bir modifiye ajan (TMA) kullanılarak yüksek karıştırma hızında tane boyutu küçültme çalışmaları yapılarak optimum katkı maddesi ve miktarı belirlenmiş olup mikron altı boyutta çinko borat üretilmiştir. Üretilen çinko borat bileşikleri X-Işını kırınımı (XRD), tane boyutu ölçümü (Mastersizer) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Analiz sonuçları üretilen çinko borat bileşiklerinin; ticari ürün ile aynı yapıda olduğunu ve tane boyutunun da en az %60'ının mikron altı boyutta üretildiğini göstermektedir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise üretilen çinko borat bileşiği alev geciktirici olarak farklı yüzdelerde epoksi reçineye katkılanarak kompozitler oluşturulmuştur. Hazırlanan kompozitlerin alev geciktirici ve mekanik özellikleri sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), dikey yanma testi (UL-94), çekme testi ve üç nokta eğme testleri ile belirlenmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen çinko borat bileşiği %5 oranında epoksi reçineye katkılandığında saf epoksi reçine kompozitin LOI değerini %19'dan %24,5'a çıkarmıştır. Çinko borat katkılamasının kompozitlerde gevrekliğe neden olmasına rağmen kompozitlerin elastik modüllerini değiştirmediği tespit edilmiştir.

Bilim Kodu	:	91213
Anahtar Kelimeler	:	Boraks, alev geciktirici, çinko oksit, çinko borat, tane boyutu
Sayfa Adedi	:	93
Danışman	:	Prof. Dr. Fatih AKKURT

SYNTHESIS OF ZINC BORATE FROM BORAX AND INVESTIGATION OF USABILITY OF THE PRODUCT AS A FLAME RETERDANT

(M. Sc. Thesis)

Kerem USLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2024

ABSTRACT

Today, about 90% of the zinc borate produced is used as a flame retardant and smoke suppressant in polymer matrix composites, as well as being used as a direct fertilizer as a micronutrient element. Today, zinc borate is produced industrially in micron size by the reaction of boric acid and zinc oxide in certain proportions. However, in order for the zinc borate compound to be used in polymer matrix composites, it must be submicron in size. Therefore, within the scope of this thesis, it is aimed to investigate the synthesis, characterization and use of zinc borate in submicron size as flame retardant in epoxy resin composites by using borax decahydrate as a boron source. The study can be evaluated in two sections. The first part is the creation of optimal reaction conditions for the synthesis of zinc borate by the reaction of zinc oxide and borax decahydrate and the production of zinc borate in submicron size ($2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) include production works. For this purpose, optimum conditions were determined by examining different reaction parameters to produce zinc borate from borax decahydrate. Then, by using sodium dodecyl sulfate as an additive and a commercial modified agent (TMA), grain size reduction studies were carried out at a high mixing speed, and the optimal additive and quantity were determined and zinc borate was produced in sub-micron size. The zinc borate compounds produced were characterized by X-Ray diffraction (XRD), grain size measurement (Mastersizer) and thermogravimetric analysis (TGA) methods. The analysis results show that the zinc borate compounds produced have the same structure as the commercial product and at least 60% of the grain size is produced in sub-micron size. In the second stage of the study, composites were formed by adding the zinc borate compound produced as a flame retardant to epoxy resin in different percentages. Flame retardant and mechanical properties of the prepared composites were determined by limiting oxygen index (LOI), vertical combustion test (UL-94), tensile test and three-point bending tests. When the zinc borate compound synthesized within the scope of the study was added to the epoxy resin at a rate of 5%, the LOI value of the pure epoxy resin composite increased from 19% to 24.5%. It has been found that although zinc borate doping causes brittleness in composites, it does not change the elastic module of composites.

Science Code : 91213
Key Words : Borax, flame retardant, zinc oxide, zinc borate, grain size
Page Number : 93
Supervisor : Prof. Dr. Fatih AKKURT

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü konuda bana destek olan, çalışmalarımın her aşamasında bana yol gösteren, deneyimlerinden ve bilgi birikiminden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Fatih AKKURT'a teşekkür ederim. Yüksek Lisans tez çalışmam kapsamında gerekli deneyleri ve analizleri bünyesinde gerçekleştirmiş olduğum Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu Bor Araştırma Enstitüsüne teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım süresince desteğini ve yardımını esirgemeyen sevgili çalışma arkadaşlarım; Esra BABÜR'e, Emre ÖKSÜZ'e, Sinem ERDEMİR GURAN'a, Hüsnü Kadir ŞAL'a, Nasibe ARSLAN'a ve Resul BİBEROĞLU'na teşekkür ederim. Hayatımın her aşamasında yanımda olan, desteğini, sevgisini ve yardımını esirgemeyen, tüm sıkıntılarımı birlikte aştığımız annem Cevriye USLU'ya, babam Süleyman USLU'ya ve abim Eser USLU'ya teşekkür ederim. Son olarak; göstermiş olduğu sabır ve fedakârlığından dolayı sevgili eşim Funda USLU'ya teşekkür ediyor ve hazırlamış olduğum bu çalışmayı kızlarım Meryem Ece USLU'ya ve Melis USLU'ya ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT..... v

TEŞEKKÜR..... vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ..... ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ x

RESİMLERİN LİSTESİ xii

SİMGELER VE KISALTMALAR..... xiii

1. GİRİŞ..... 1

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI..... 3

2.1. Bor ve Bor Mineralleri..... 3

2.1.1. Bor mineralleri rezervleri 4

2.2. Metal Borat Bileşikleri ve Kullanım Alanları 5

2.2.1. Monoboratlar grubu..... 7

2.2.2. Diboratlar grubu 8

2.2.3. Triboratlar grubu..... 8

2.2.4. Tetraboratlar grubu 9

2.2.5. Pentaboratlar grubu..... 11

2.2.6. Hegzaboratlar grubu 12

2.2.7. Nonaboratlar grubu..... 13

2.3. Çinko Boratlar 13

2.3.1. Çinko borat üretimi..... 15

2.3.2. Çinko borat kullanım alanları 16

Sayfa

2.4. Epoksi Reçineler 17
2.5. Alev Geciktiriciler 19
2.5.1. Alev geciktirici etki mekanizması 19
2.5.2. Alev geciktirici malzemelerin sınıflandırılması 20
2.5.3. Alev geciktirici olarak çinko borat 24
2.6. Literatür Araştırması 25
3. MATERYAL VE YÖNTEM 31
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler 31
3.2. Yöntem 31
3.3. Karakterizasyonda Kullanılan Test ve Ölçümler 38
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR 45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 65
KAYNAKLAR 69
EKLER 73
ÖZGEÇMİŞ 93

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Dünya bor rezervleri 4

Çizelge 2.2. Faklı yapıda çinko borat bileşiklerinin dehidrasyon sıcaklıkları 14

Çizelge 2.3. Çinko boratın polimer matrisli kompozitlerde kullanımı 17

Çizelge 3.1. 1. Aşama deney koşulları 33

Çizelge 3.2. 2. Aşama deney koşulları 34

Çizelge 3.3. 3. Aşama deney koşulları 34

Çizelge 3.4. Oluşturulan kompozitler ve oranları 37

Çizelge 3.5. Yanma testinin malzeme sınıflandırması 38

Çizelge 4.1. Aşama deneylerinde tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen başlangıç pH değerlerinde elde ürünlerin ICP-OES analiz sonuçları 46

Çizelge 4.2. pH=2 başlangıç koşulu ile yapılan deneylerin tane boyut dağılımları 49

Çizelge 4.3. pH=3 başlangıç koşulu yapılan deneylerin tane boyut dağılımları 50

Çizelge 4.4. %2 (%2 SDS) ve %3 (%3 SDS) katkılanmış çinko borat bileşiklerinin tane boyut dağılımı analiz sonuçları 51

Çizelge 4.5. Kütlece %5-15 TMS katkılı deneylerin tane boyut dağılımları 51

Çizelge 4.6. %10 TMA katkılı ve katkısız “high shear mixer” ile yapılan deneylerin tane boyut dağılım sonuçları 52

Çizelge 4.7. %10 TMA katkılı süspanse ortamında alınan ve kurutulup katı halde elde edilen ürünlerin tane boyut dağılım analiz sonuçları 53

Çizelge 4.8. %10 TMA katkılı; reaksiyon sonu süspansiyon (%10 TMA RSÇN), 15 gün sonra süspansiyon (%10 TMA 15 GSÇN) ve 15 gün sonra katı ürün (%10 TMA 15 GSÇN) tane boyut dağılım analiz sonuçları 54

Çizelge 4.9. Hazırlanan epoksi reçine kompozitleri üzerine yapılan LOI ve UL-94 test sonuçları 58

Çizelge 4.10. Saf epoksi reçine ve nihai ürün (SÇB) katkılı epoksi reçine kompozitlerin çekme testi sonuçları 62

Çizelge 4.11. Saf epoksi reçine ve nihai ürün katkılı epoksi reçine (SÇB) kompozitlerin üç nokta eğme test sonuçları 63

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Bor elementinin orbital şeması 5

Şekil 2.2. Borik asit molekülünün su ile olan tepkimesinin yapısal gösterimi 6

Şekil 2.3. $B(OH)_3$ /$[B(OH)_4]^-$ bileşiklerinin ve bazı poliborat türevlerinin 25 ºC'de kararlı olan pH bölgeleri..... 7

Şekil 2.4. Borik asit molekül yapısı 7

Şekil 2.5. Pinnoit bileşiğinin yapı formülü 8

Şekil 2.6. Triborat sistemindeki mevcut poliborat anyon türleri 8

Şekil 2.7. $[B_4O_7]$ temel yapı birimi içeren tetraborat anyonları yapı formülleri..... 10

Şekil 2.8. Seyreltik sulu çözelti ortamında $B(OH)_3$ /$B[(OH)_4]^-$ türlerinin pH'a bağlı değişimi 10

Şekil 2.9. $[B_5O_6]$ temel yapı birimi içeren kararlı yapıda olan pentaborat temel yapı birimleri 12

Şekil 2.10. $[B_6O_{10}]$ temel yapı birimi içeren kararlı yapıda olan hegzaborat temel yapı birimleri 13

Şekil 2.11. Çinko borat bileşiğinin moleküler yapısı..... 15

Şekil 2.12. Çinko borat üretimi akış şeması 16

Şekil 4.1. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü ETİ-ZnBor (12767-90-7 CAS Numuralı) XRD deseni..... 45

Şekil 4.2. 1. Aşama deneylerinde tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen başlangıç pH değerlerinde elde edilen ürürünün ve ticari çinko borat bileşiğinin XRD desenleri 56

Şekil 4.3. Optimum deneysel koşullarda elde edilen nihai ürünün XRD deseni..... 55

Şekil 4.4. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün 12767-90-7 CAS numaralı ETİ-ZnBor ticari isimli çinko borat ve nihai ürünün karşılaştırmalı olarak TG-DTA analiz sonuçları..... 56

Şekil 4.5. Nihai ürün (Sentez Çinko Borat) ve ticari çinko borat katkılı epoksi numunelerin % LOI değerleri..... 60

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.6. Saf epoksi reçine ve nihai ürün (Sentez katkılı) epoksi reçine kompozitlerin çekme testi kuvvet-yüzde uzama grafiği..... 62

Şekil 4.7. Saf epoksi reçine ve nihai ürün katkılı epoksi reçine kompozitlerin üç nokta eğme testi kuvvet-şekil değişimi grafiği..... 64

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. Aşama deney düzeneği 32

Resim 3.2. Tane boyutu küçültme deneyleri deney düzeneği 36

Resim 3.3. LOI cihazı 39

Resim 3.4. UL94 dikey ve yatay yanıcılık test cihazı TF328 39

Resim 3.5. Malvern panalytical empyrean marka XRD cihazı 40

Resim 3.6. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı 40

Resim 3.7. pH metre cihazı 41

Resim 3.8. Tane boyutu ölçüm cihazı 41

Resim 3.9. Thermo Scientific/iCAP 7000 Marka ICP-OES metal analiz cihazı 42

Resim 3.10. Çekme ve üç nokta eğme testleri cihazı 43

Resim 4.1. Çinko borat katkılı epoksi reçine kompozitlerin a) %1 sentezlenmiş ürün katkılı, b) %1 ticari çinko borat katkılı, c) %3 sentezlenmiş ürün katkılı, d) %3 ticari çinko borat katkılı, e) %15 sentezlenmiş ürün katkılı, f) %15 ticari çinko borat katkılı görüntüleri 57

Resim 4.2. Sentezlenmiş nihai ürün katkılı epoksi reçine kompozitlerin UL-94 testi kapsamında yakma işlemi sonrasındaki a) saf epoksi reçine, b) %1, c) %3, d) %5, e) %10, f)15, g) %20 kompozit görüntüleri 59

Resim 4.3. Ticari çinko borat katkılı epoksi reçine kompozitlerin UL-94 testi kapsamında yakma işlemi sonrasındaki a) saf epoksi reçine, b) %1, c) %3, d) %5, e) %10, f)15, g) %20 kompozit görüntüleri 59

Resim 4.4. Nihai ürün katkılı epoksi reçine kompozitlerin LOI testi kapsamında yakma işlemi sonrasındaki a) saf epoksi reçine, b) %1, c) %3, d) %5, e) %10, f)15, g) %20 görüntüleri 61

Resim 4.5. Ticari çinko borat katkılı epoksi reçine kompozitlerin LOI testi kapsamında yakma işlemi sonrasındaki a) saf epoksi reçine, b) %1, c) %3, d) %5, e) %10, f)15, g) %20 görüntüleri 61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
M	Molarite
ml	Mililitre
µm	Mikro metre
nm	Nano metre
pH	Potansiyel Hidrojen
rpm	1 Dakika İçerisinde Gerçekleştirilen Dönüş Sayısı

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
ATH	Alüminyum Trihidroksit
CTAB	Setil-Trimetil-Amonyum Bromür
LCD	Liquid-Crystal Display (Sıvı Kristal Ekran)
LOI	Limit Oksijen İndeksi
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
PET	Polietilen tereftalat
PHRR	Maksimum Isı Yayılım Hızı
PSMA	Polistiren-Co-Maleik Anhidrit
SÇB	Nihai ürün
TÇB	Ticari Çinko Borat
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TFT	Thin-Film-Transistor (İnce Tabakalı Transistör)
TGA	Termogravimetrik Analiz
TMA	Ticari Modifiye Ajan
XRD	X-Işını Difraksiyonu

1. GİRİŞ

Bor, yer kabuğunda nadir olarak bulunan bir elementtir. Dünya bor rezervi B_2O_3 tenörü bakımından yaklaşık 1,3 milyar tondur. Türkiye rezerv olarak %73,3 ile dünyanın en büyük bor rezervine sahip ülkesidir. Cam sanayisi, tarım, seramik, deterjan başta olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. 2021 yılında Dünya bor ürünleri tüketiminin sektörel olarak dağılımına bakıldığında %50 payla cam sanayi (borosilikat camlar %21, cam yünü %14, cam elyafı %12, TFT-LCD %3), 1. sırada olmak üzere onu %17 payla tarım, %15 payla seramikfrit, %2 payla deterjan-temizlik sanayilerinin izlediği görülmektedir [1].

Çinko borat, esas olarak çeşitli polimer türlerinde alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılan çok işlevli bor içerikli inorganik bir bileşiktir [2]. Bu amaçla endüstride 1940'tan beri kullanılmakta olup çok çeşitli hidrat formunda bileşikleri bulunmaktadır. Endüstride alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılan farklı yapıdaki çinko borat bileşiklerinin yapısı dehidrasyon sıcaklıklarının yüksekten düşüğe sıralanmış hali $2ZnO.3B_2O_3$, $4ZnO.3B_2O_3.H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$, $ZnO.B_2O_3.2H_2O$, $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$ bileşikleridir. Bunlardan en yaygın kullanılanı $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiğidir.

Endüstride çinko borat üretimi bor kaynağı olarak borik asit, çinko kaynağı olarak çinko oksit kullanılarak stokiyometrik oranda tek adımda kimyasal çöktürme yöntemiyle üretilmektedir [3]. Endüstride üretilen çinko borat bileşiği genel olarak $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısındadır. Dünyada çinko borat üretici firmalara bakıldığında genellikle mikron boyutunda üretimler görülmektedir. Dünyada çinko borat üretiminin yaklaşık %90'ı polimer matrisli kompozitlerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [4]. Polimer bileşiklerini kullanan çoğu firma, genellikle proseslerinde kullanmak üzere mikron altı tane boyutunda çinko borat talep etmektedir. Ayrıca literatürde, eklendikleri malzemelere çok daha üstün özellikler kattığından nano boyutta partikül üretim çalışmaları çokça yer almaktadır. Bu çalışmalara bakıldığında çinko borat partiküllerinin SEM analizi sonuçlarında farklı üretim yöntemlerinde nano boyutlu çinko boratın sentezlendiği görülmüştür. Fakat sentez esnasında aglomerasyon sorunu olduğu için lazerli tane boyutu ölçüm cihazlarında, tane boyutu ölçümü yapıldığında tanelerin D90 ve D50 ölçüm aralıklarının mikron boyutunda olduğu görülmüştür.

Tüm bu bilgiler ışığında bu çalışmada, polimer bileşikleri kullanan firmaların talepleri doğrultusunda aglomere olmayan mikron altı boyutta çinko borat üretimi amaçlanmıştır. Bu çalışmada bor kaynağı olarak borik asit yerine maliyet açısından daha uygun olarak değerlendirilen boraks dekahidrat kullanılmıştır. Çinko kaynağı olarak da endüstride hali hazırda çinko borat üretiminde kullanılmakta olan çinko oksit bileşiği kullanılmıştır. Ayrıca nano boyutta partikül sentezi çalışmalarındaki üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında ekonomik ve hali hazırda kullanılmakta olan tek adımda çöktürme yöntemiyle çinko borat üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu kapsamda çalışmalar iki kısımdan oluşmaktadır. 1. kısımda borakstan çinko borat üretimi için optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Daha sonra tane boyut küçültme çalışmaları için katkı maddesi ilave edilerek en uygun katkı maddesi ve miktarı belirlenerek deney düzeneği revize edilmiş ve belirlenen reaksiyon parametreleri doğrultusunda mikron altı boyutta çinko borat üretim çalışmaları yapılmıştır.

Çinko borat eldesini takiben gerçekleştirilen uygulanabilirlik çalışmaları kapsamında çinko boratın %90'ının alev geciktirici olarak kullanıldığı polimer bileşiklerinden epoksi reçine seçilmiştir. Epoksi reçineler, düşük molekül ağırlığa sahip termoset polimer grubuna dahildir. Epoksi reçineler başta boyalar ve kaplamalarda, lekelere, çatlaklara, aşırı sıcaklıklara, kabarmaya ve kimyasallara karşı mükemmel dirençleri nedeniyle konut ve ticari binalarda, gemi inşa endüstrilerinde, otomotivde ve atık su arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Küresel epoksi reçine pazar büyüklüğü 2022'de 12,84 milyar ABD Doları'dır. Ancak içerdikleri karbon ve hidrojenden dolayı oldukça yanıcı bir bileşiktir. Bu yüzden termal dayanımlarının artırılması için alev geciktirici katkı maddeleri ilave edilmektedir [5].

Bu bağlamda epoksi reçinelerin termal dayanımlarının artırılması için elde edilen çinko borat ürünlerinin ve ticari çinko borat bileşiğinin epoksi reçinelere katkılanması suretiyle elde edilen kompozitlerin termal ve mekanik analizleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Bor ve Bor Mineralleri

Bor tarihi ile ilgili erken döneme ait bilgilerin çoğu tahminler üzerine kurulmuş olup kullanımının 4000 yıl önce ilk olarak Babiller tarafından altın işleminde kullandıkları tahmin edilmektedir [6]. Zamanla seramiklerde sır malzemesi olarak, mumyalama işlemelerinde, temizlik malzemesi, tedavi amaçlı ilaç ve mikrop öldürücü olarak Mısırlılar, Çinliler, Tibetliler ve Araplar tarafından bor bileşikleri kullanılmıştır. 1700 yılında borik asit borakstan üretilmiştir. 1800 yıllarında başında ise Joseph Louis Gay- Lussac ile Louis Jacques Thernad ve onlardan bağımsız olarak Sir Humphry Davy, borik asiti potasyum ile ısıtarak elementel boru ayrıştırmışlardır. Birçok kaynağa göre Marco Polo 13. Yüzyılda boraksı Tibet'ten Avrupa'ya getirerek modern boraks endüstrisini başlatmıştır. 1852 yılında İtalya'da sıcak su kaynaklarında borik asit varlığı saptanmış ve 1852 yılında endüstriyel olarak ilk boraks madenciliği Şili'de başlamış ve tüm dünya tüketimi bu kaynaktan karşılanmıştır. 1964 yılında Kaliforniya'da tuzlu göllerde borun varlığı tespit edilerek üretime geçilmiştir. 1927 yılına kadar dünyanın çeşitli ülkelerinde dağınık ve küçük işletmeler şeklinde sürdürülen boraks madenciliği, Kaliforniya'daki boraks ve kernit yataklarının bulunmasıyla birden değişmiş ve dünya tüketiminin büyük bir kısmı yataklardan karşılanarak üretim denetimi A.B.D.'nin eline geçerek ve günümüze kadar gelmiştir [2].

Bor, Türkiye tarihinde ise ilk olarak 1850 yılında bir Fransız mühendis olan Camille Desmazures ve Polonyalı Henri Groppler tarafından yapılan araştırmalar sonucunda Balıkesir Susurluk/Sultançayırı bölgesinde yüksek miktarda bor madeni olduğunu tespit etmişlerdir. 1856 yılında Desmazures Padişah Abdülmecid'ten bölgede 20 yıl süreli madencilik yapma izni alarak bu bölgeden çıkardığı pandermit olarak adlandırılan kalsiyum borat mineralini develerle Bandırma üzerinden Fransa'ya aktarmıştır. Bu durum yerel halk ve iş adamları arasında huzursuzluk yaratmasına rağmen yabancı firmaların faaliyetleri durdurulmamış aksine 19. Yüzyılın sonuna doğru Borax Consolidated Ltd. gibi şirketlere imtiyazlar verilmiş olup " Türk Boraks Madencilik A.Ş." adı altında 1960 yılına kadar ülkemizde faaliyet göstermişlerdir.

Cumhuriyetin ilanı ile başlatılan ulusallaştırma çalışmaları kapsamında 1935 yılında çıkan 2805 sayılı Kanun ile Etibank kurulmuştur. 1956 yılında Kütahya'nın Emet ilçesinde MTA tarafından borat yatakları keşfedilmiş ve 1958 yılında Etibank tarafından işletilmeye başlanmıştır. 1959-1960 yılları arasında Türk vatandaşlarının yaptığı araştırmalar neticesinde Eskişehir'in Kırka Bölgesinde zengin bor yataklarının bulunmuştur. 1968 yılında Borax Consolidated Ltd'nin sahip olduğu bütün ruhsatlar Bakanlar Kurulu kararıyla elinden alınarak Etibank'a devredilmiştir. Etibank bünyesinde 1958 yılında Kütahya – Emet Kolemanit İşletmesi, 1964 yılında Balıkesir – Bandırma Boraks İşletmesi, 1970 yılında Eskişehir – Kırka Boraks İşletmesi, 1976 yılında Balıkesir – Bigadiç Bor İşletmesi ve 1979 yılında Bursa – Kestelek Kolemanit İşletmesi kurulmuştur. 1978 yılında çıkan 2172 sayılı kanun ile, bor maden yataklarının devlet tarafından işletileceği kanunlaşmıştır. 1998 yılında Etibank yapılandırılarak Eti Holding A.Ş. olarak, sonrasında ise 2004 yılında tekrar yapılandırılarak Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü adını almıştır [6,7].

2.1.1. Bor mineralleri rezervleri

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, A.B.D, Rusya ve Güney Amerika olmak üzere 4 bölgede yoğunlaşmıştır.

Çizelge 2.1. Dünya bor rezervleri (2021)

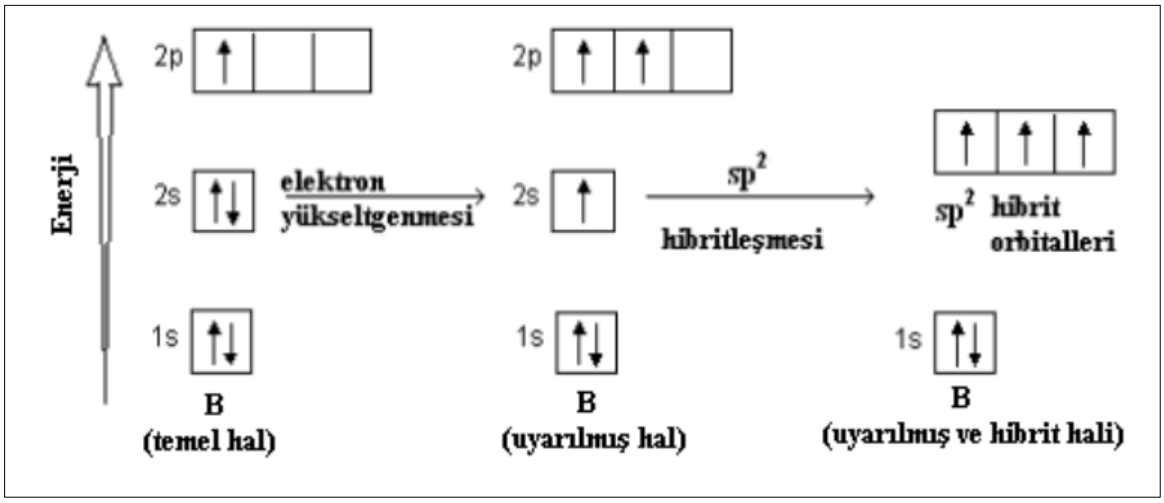
Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin Ton B_2O_3)	Dağılım (%)
Türkiye	939 782	73,3
Rusya	100 000	7,8
A.B.D	80 000	6,2
Peru	22 000	1,7
Arjantin	9 000	0,7
Çin	36 000	2,8
Bolivya	19 000	1,5
Şili	41 000	3,2
Kazakistan	15 000	1,2
Sırbistan	21 000	1,6
Toplam	1 282 782	100

Türkiye rezerv olarak %73,3 ile dünyanın en büyük bor rezervine sahip ülkesidir. Ülkemizde bulunan bor rezervleri Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmakta olup rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri ise kolemanit, tinkal ve üleksittir. Türkiye dışındaki diğer önemli bor rezervlerinin bulundukları

bor yatakları ise Amerika'da, Kuzey Amerika'daki Boron (Kramer) yatakları, Kalifornia'daki Searles Lake Yatağı, Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı, Mojave Desert ve Death Valley Bor Yatakları Arjantin'de Salar de Olaroz ve Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı ve Bolivya'da Salar de Uyuni yataklarıdır [8].

2.2. Metal Borat Bileşikleri ve Kullanım Alanları

Bor; periyodik cetvelde 3A grubunda bulunan, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve özgül ağırlığı 2,3-2,46 olan yarı iletken bir elementtir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ olup orbital şeması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Bor elementinin orbital şeması

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi bor, p orbitali oktedini tamamlayamadığı için elektron eksikliği göstererek sp^2 hibritleşmesi yapmaktadır [5]. Bor elementinin bileşiklerinde uygulayabildiği tek oksidasyon sayısı +3 olmasına rağmen ilk üç iyonlaşma enerjisinin yüksek olması nedeniyle B^{+3} iyonunu oluşmaz bunun yerine kovalent bağlı halka, kafes, küme ve ağ sistemi gibi kompleks şekiller oluşturur.

Bor, elektron eksikliği gösteren bir element olduğu için oksijene karşı afinitesi yüksektir. Doğada serbest halde olmayıp B-O grupları oluşturarak değişik metal elementleriyle kovalent bağlı metal borat bileşikleri halinde bulunmaktadır. Bundan dolayı sayısı iki yüzü geçen borat mineralleri bulunmaktadır.

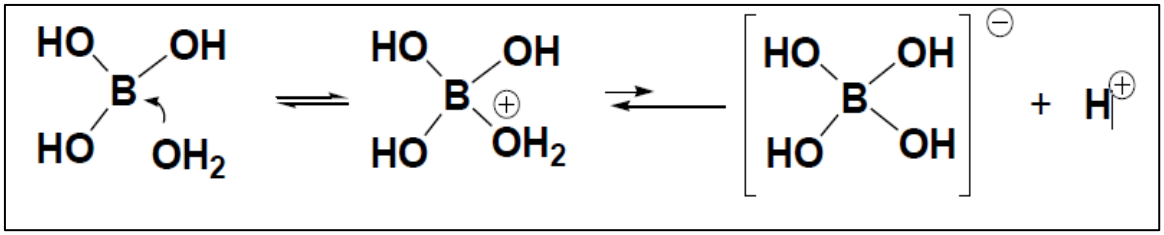
Metal borat bileşikleri inorganik bor oksijen ürünleri arasında bor minerallerinin büyük bir kısmını oluşturan sanayide en çok kullanılan bor ürünleridir. Borat bileşiklerinin kristal yapılarında genellikle koordinasyon sayısı üç olan trigonal BO_3 grupları veya koordinasyon sayısı dört olan negatif yüklü BO_4 grupları veya bunların kombinasyonları bulunmaktadır. Yapı çeşitliliği bakımından silikatlardan daha zengindir.

Borat şekillerinde temel yapı birimi olarak BO_3 grupları bulunmaktadır. BO_3 gruplarında bulunan O (oksijen) atomları H (hidrojen) atomlarıyla protonlanarak hidroksil grupları halinde borik asit yapı formülü olan $B(OH)_3$ şeklini alırlar. Borik asit H_3BO_3 ya da $B_2O_3.3H_2O$ formüllerinde de gösterilmektedir ve ortoborik asit olarak da adlandırılmaktadır. Ortoborik asit yapısındaki su moleküllerini kaybederek metaborik asit (HBO_2) ve bor trioksite (B_2O_3) dönmektedir.

Borik asit su ortamında zayıf bir asit olmakla beraber genel asit teorisinde olduğu gibi asitliğe neden olan H^+ iyonları borik asitten kaynaklanmamaktadır. Borik asit baz alıcıdır. Su molekülündeki OH^- gruplarını yapıya alarak tetrahidroksi borat anyonu olan $[B(OH)_4]^-$ yapısına döner ve asitliğe neden olan H^+ iyonları su molekülünden sağlanır. Borik asit bir lewis asitidir. Aşağıdaki denklem borik asit konsantrasyonunun 0,1 M'dan küçük olduğunda geçerlidir.

$$B(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow [B(OH)_4]^- + H^+ \quad \text{veya} \qquad (2.1)$$

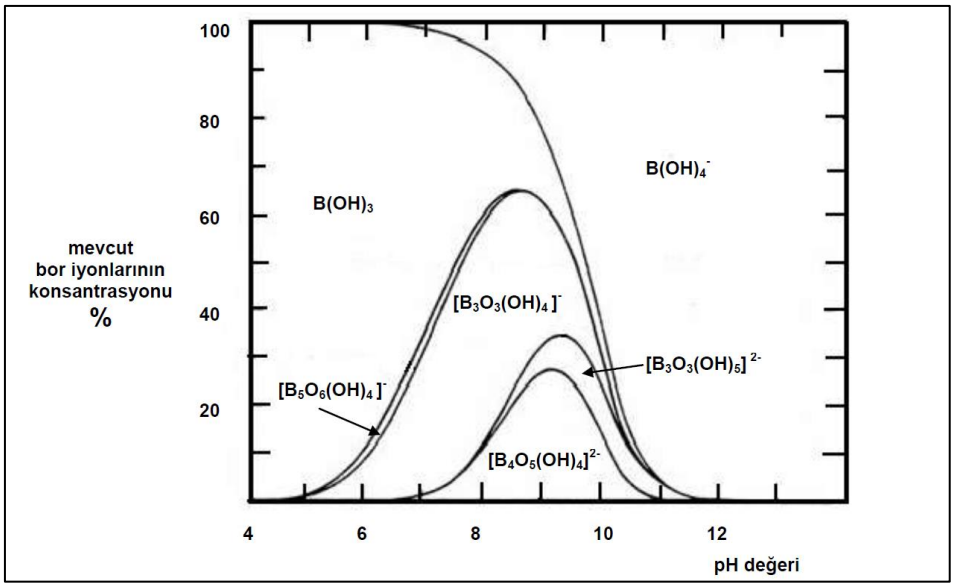
$$B(OH)_3 + 2H_2O \leftrightarrow [B(OH)_4]^- + H_3O^+ \ (Ka{:}6x10^{-10}, pKa{:}9{,}23, \text{su ortamında ve } 25^oC\text{'de}) \qquad (2.2)$$



Şekil 2.2. Borik asit molekülünün su ile olan tepkimesinin yapısal gösterimi

Şekil 2.2'deki borik asitin su ile olan reaksiyonuna bakıldığında asitliğe neden olan protonlar su molekülünden kaynaklandığı için borik asit/su çözeltilerindeki pH değerinin borik asit konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. Borik asit seyreltik su çözeltilerinde borik asit konsantrasyonu 0,1M'dan büyük olduğu durumlarda $B(OH)_3$ ve $[B(OH)_4]^-$ molekülleri

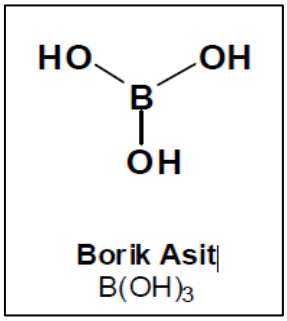
kondensasyon reaksiyonlarına girerek poliborat türevleri oluşturdukları bilinmektedir. Aşağıdaki şekilde $B(OH)_3$ /$[B(OH)_4]^-$ bileşiklerinin pH değerlerine ve konsantrasyonuna bağlı olarak poliborat türlerinin kararlılık bölgeleri tespit edilerek grafik üzerinde gösterilmiştir [6].



Şekil 2.3. $B(OH)_3$ /$[B(OH)_4]^-$ bileşiklerinin ve bazı poliborat türevlerinin 25 ºC'de kararlı olan pH bölgeleri [6].

2.2.1. Monoboratlar grubu

Monoboratlar grubu BO_3 molekül parçaları bulundurmaktadır. En tipik örneği borik asittir [6].



Şekil 2.4. Borik asit molekül yapısı

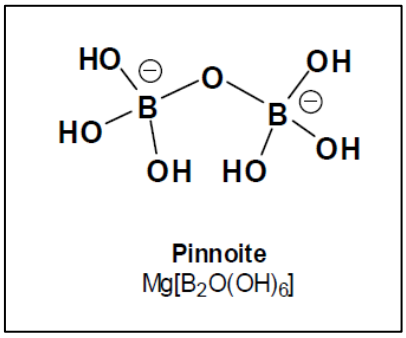
Borik asit aşağıdaki reaksiyon denklemine göre genellikle kolemanit cevherinin sülfürik asit ile reaksiyonu ve sonrasında kristalizasyon işlemi uygulanmasıyla üretilmektedir.

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O\ _{(k)} + 2H_2SO_4\ _{(çöz)} + 6H_2O \rightarrow 6H_3BO_3\ _{(çöz)} + 2CaSO_4.2H_2O\ _{(k)} \qquad (2.3)$$

Borik asit, diğer borat bileşiklerine göre yapısında herhangi bir metal oksit bileşiği içermediğinden dolayı rafine ürünler içerisinde özel bir öneme sahiptir. Bu nedenle sanayide ham madde, ara ürün veya katkı maddesi olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Cam sanayisi başta olmak üzere alev geciktirici, korozyon önleyici, antiseptik olarak, organik sentez yönteminde katalizör olarak frit, sır ve emay olarak, metalürji ve nükleer uygulamalar gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır [9].

2.2.2. Diboratlar grubu

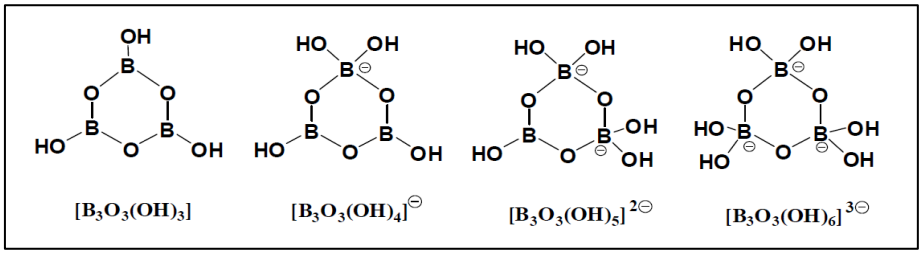
İki adet $[B(OH)_4]^-$ tetrahedron birimlerinden bir mol su molekülünün ayrılmasıyla oluşmaktadır. Magnezyum borat bileşiği olan pinnoit minerali diborat grubundadır.



Şekil 2.5. Pinnoit bileşiğinin yapı formülü

2.2.3. Triboratlar grubu

Triborat grubu poliborat grubunda en sık rastlanan yapı birimi altı üyeli B-O halkasıdır. Su ortamında Şekil 2.6'da kondensasyon reaksiyonlarına göre triborat türleri oluşmaktadır [6].



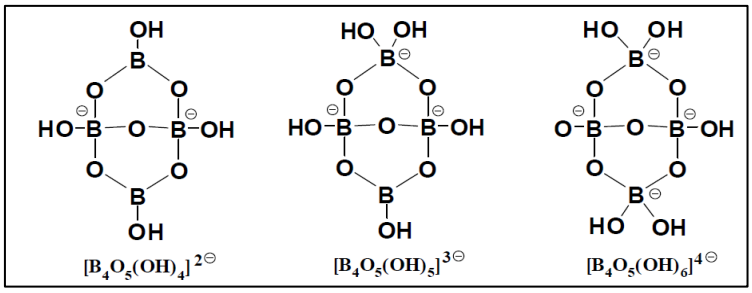
Şekil 2.6. Triborat sistemindeki mevcut poliborat anyon türleri [6].

Yukarıdaki kondensasyon reaksiyonlarına ve oluşan triborat türlerine bakıldığında su ortamında kondensasyon reaksiyonun başlaması için ilk olarak borik asit çözülmekte ve $[B(OH)_4]^-$ tetrahedron anyonları oluşmaktadır. Çözülmeyen borik asit molekülleri tetrahedron anyonundaki OH^- gruplarından hidrojen iyonunun ayrılmasıyla yapıya borik asit molekünün bağlanmasıyla poliborat türleri oluşmaktadır.

Triborat grubunda oluşan poliborat türleri inyoite $Ca[B_3O_3(OH)_5].4H_2O$, meyerhofferite $Ca[B_3O_3(OH)_5].H_2O$, inderite $Mg[B_3O_3(OH)_5].5H_2O$, inderborit $CaMg[B_3O_3(OH)_5]_2.6H_2O$'dir. Ayrıca $[B_3O_3(OH)_5]^{-2}$ nun bir adet su molekülünü kaybetmesi ile oluşan $[B_3O_4(OH)_3]^{-2}$ dianyonu ile kolemanit $\{Ca[B_3O_4(OH)_3]_2.H_2O\}_n$ ve kalsiyum magnezyum borat olan hidroborasit $\{CaMg[B_3O_4(OH)_3]_2.3H_2O\}_n$ triborat grubunda bulunan poliborat türleridir. Bu grupta ticari öneme sahip olan kolemanit ve hidroborasit sanayide en çok kullanılan triborat türevleridir. Kolemanit cam ve seramik sektöründe malzemenin kullanım ömrünü uzatarak malzemenin dayanıklılığını maksimum seviyeye çıkarmaktadır. Metalürji, cam elyafı, gübre, deterjan ve kozmetik sektörlerinde de sıklıkla tercih edilmektedir. Kolemanit bor ürünleri arasında en yaygın bulunan bor mineralidir. Dünyada konsantre tesislerinde kırma öğütme ve zenginleştirme işlemlerine tabi tutularak konsantre edildikten sonra direkt ürün olarak satılabildiği gibi ayrıca borik asit üretiminde bor kaynağı olarak ham madde yerine kullanılmaktadır. Dünyada sodyum ve kalsiyum boratlardan sonra en çok kullanılan çinko borattır. Bileşikleri arasında ticari öneme sahip olan $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ yapısal formülü ile gösterilen $2ZnO.3B_2O_3.3{,}5H_2O$ molekül formülüne sahip çinko borat bileşeni de triborat grubunda yer almaktadır [6].

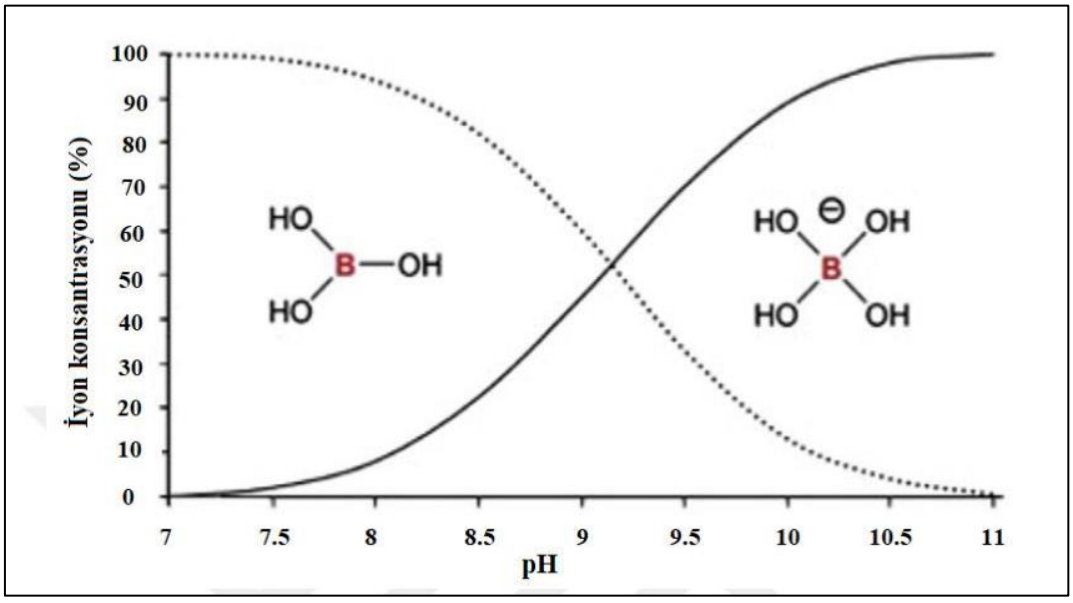
2.2.4. Tetraboratlar grubu

Tetraborat grubunda OH^- grupları ile yapılandırma şekilleri farklı olan $[B_4O_7]$ ve $[B_4O_4]$ yapı birimleri olarak iki farklı temel yapı birimi tanınmaktadır. Ticari öneme sahip olan yapı birimi ise $[B_4O_7]$'dir. Şekil 2.7'de borik asitin tetraborat anyonları oluşturmak için kondensasyon reaksiyonlarının oluşumları gösterilmiştir [6].



Şekil 2.7. $[B_4O_7]$ temel yapı birimi içeren tetraborat anyonları yapı formülleri [6].

$[B_4O_7]$ temel yapı birimi içeren tetraborat anyonları içerisinde özel bir yeri olan anyon türü $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ anyonudur. Bu anyon biriminin oluşması için çözeltideki pH değeri Şekil 2.3'deki grafiğe bakıldığında en az 7,5 değerinde olması gerekmektedir. Çünkü kondensasyon reaksiyonu için 2 mol $[B(OH)_4]^-$ tetrahedron anyonlarının birleşmesi sonucu başlamaktadır ve $B(OH)_3$ ile $[B(OH)_4]^-$ tetrahedron anyonlarının dengede olduğu pH değeri 9,3 değeridir. Bu pH değeri tetraborat türlerinin oluşması için optimum pH değeridir [6].



Şekil 2.8. Seyreltik sulu çözelti ortamında $B(OH)_3$ /$B[(OH)_4]^-$ türlerinin pH'a bağlı değişimi [6]

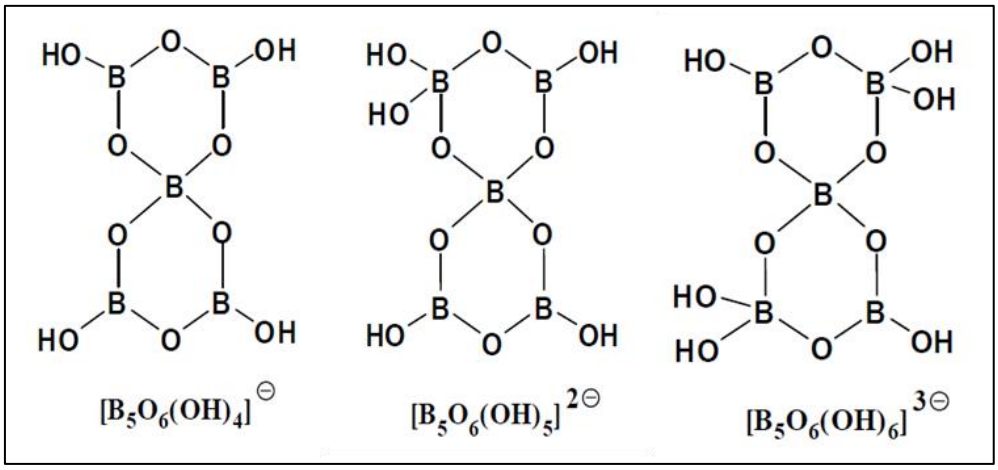
Tetraborat türleri arasında en tanınmış borat türevlerinden biri $Na_2[B_4O_5(OH)_4].8H_2O$ yapı formülüne sahip olan borakstır. Ayrıca aynı dianyon yapısı tinkalkonit $Na_2[B_4O_5(OH)_4].3H_2O$ ve hungkaoit $Mg[B_4O_5(OH)_4].7H_2O$ minerallerinde de tespit edilmiştir. Bir başka ticari öneme sahip olan kernitin yapısında da $[B_4O_6(OH)_2]^{-2n}$ anyonlu polimerik zincir yapısı mevcuttur. Ayrıca sentetik olarak üretimi yapılan ticari öneme sahip

lityum tetraborat $Li_2B_4O_7$, potasyum tetraborat tertrahidrat $K_2B_4O_7.4H_2O$ ve amonyum tetraborat tetrahidrat $(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ bileşikleri de tetraborat grubuna dahildir [6].

Boraks doğada boraks minerali (tinkal) olarak bulunmakta ve endüstride boraks dekahidrat olarak tanınmaktadır. Tinkalkonit ise boraks pentahidrat yapısındadır. Boraks pentahidrat ve dekahidrat formları endüstride en çok kullanılan borat mineralleri arasındadır. Boraks ürünlerinin üretimi büyük ölçüde tinkal cevherinden yapılmaktadır. Tinkal yataktan çıkarıldıktan sonra zenginleştirme tesislerinde kırma, öğütme, yıkama ve sınıflandırma işlemleriyle ince killerden ayrılarak tenör bakımından %32-33 ve %6 nem içeren konsantre bir cevhere dönüşür. Daha sonra konsantre cevher yaklaşık 90-95 ºC sıcaklıkta bir seri reaktörde su ve zayıf çözelti ile çözme işlemine tabi tutulur. Çözme işleminden sonra çözelti tiknere alınarak cevherdeki istenmeyen gang minerallerini çöktürmek için değişik molekül ve iyon yapısında flokülantlar ilave edilir ve istenmeyen gang mineralleri çöktürülerek berrak çözelti alınır ve kristalizasyon işlemlerine tabi tutulur. 90-95 ºC'deki çözelti kristalizasyon ünitesinde 60 ºC'e kadar soğutularak boraks pentahidrat süspansiyon çözeltisi elde edilir. Santrifüj ünitesinden sonra nemli boraks pentahidrat kristal katıları kurutma işlemiyle kurutularak boraks pentahidrat kristalleri elde edilir. Boraks dekahidrat ise santrifüj ünitesinden ayrılan çözeltinin kristalizasyon ünitesinde 46 ºC'ye kadar soğutulmasıyla boraks dekahidrat süspansiyonu elde edilerek santrifüj işlemiyle katı sıvı ayrımı yapıldıktan sonra sıvı olan zayıf çözelti cevheri çözmek için sisteme geri döndürülür. Katı kristal olan boraks dekahidrat ise kurutma işlemine tabii tutularak elde edilir [10].

2.2.5. Pentaboratlar grubu

Pentaboratlar grubu boratlar arasında temel yapı biriminde iki halka sistemi mevcut olan en çeşitli yapı özelliği gösteren poliborat grubudur. Şekil 2.9'da borik asitten pentaborat anyonları oluşturmak için kondensasyon reaksiyonlarının oluşumları gösterilmiştir.



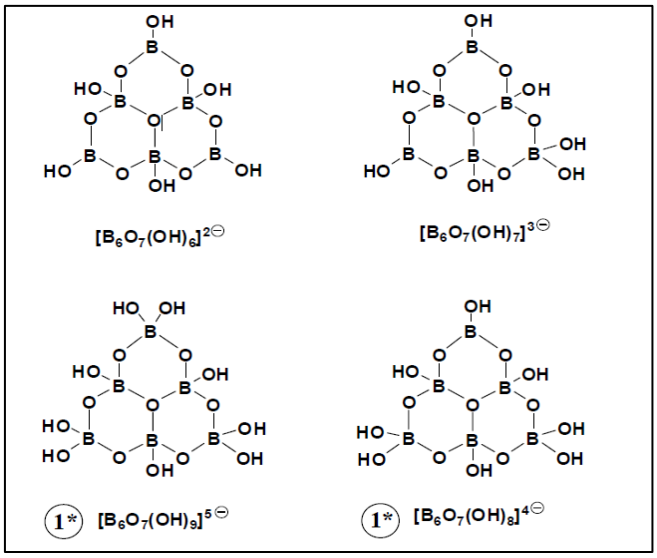
Şekil 2.9. $[B_5O_6]$ temel yapı birimi içeren kararlı yapıda olan pentaborat temel yapı birimleri [6]

Pentaborat anyonlarının oluşabilmesi için1 mol $[B(OH)_4]^-$ tetrahedron anyonunun ortamda bulunması gerekmektedir. Borik asit suda çözündüğünde bu anyon oluşmakta ve çözelti ortamında var olmaktadır. Bu yüzden pentaborat anyonları Şekil 2.9'daki gibi pH 4'ten başlamak üzere ortamdaki bor konsantrasyonuna bağlı olarak pH 11,5'e kadar geniş bir pH aralığında oluşabilmektedir.

$[B_5O_6(OH)_4]^-$ tek anyonlu olan pentanorat anyonu sborgite mineralinde $Na[B_5O_6(OH)_4].3H_2O$ bulunmaktadır. Çift anyonlu $[B_5O_6(OH)_5]^{-2}$ anyonu ezcurrite mineralinde $Na_2[B_5O_7(OH)_3].2H_2O$ bulunmakta olup bazı pentaborat grubu yapılarında $B(OH)_3$ ek olarak bulunduğu gowerite {$Ca[B_5O_8(OH)]. B(OH)_3.H_2O$}minerali gibi yapılar mevcuttur. Ayrıca üç anyonlu $[B_5O_6(OH)_6]^{-3}$ anyonu da ticari öneme sahip üleksit ($NaCa[B_5O_6(OH)_6].5H_2O$) mineralinde ve bu yapıdan üç mol su molekülünün uzaklaştırılmasıyla elde edilen boraks üretiminde bazen proses hattının borularının tıkanmasına sebep olan probertite ($NaCa[B_5O_7(OH)_4].3H_2O$) molekülü de bu grupta yer almaktadır [1]. Minerallerin yanı sıra sentetik olarak dünyada $NH_4B_5O_8.4H_2O$ yüksek kalitede elektrolitik kapasitörlerde, alev geciktiricilerde ve su arıtma kimyasalı olarak üretilip ticari olarak satılmaktadır. $KB_5O_8.4H_2O$ bileşiği de otomotiv endüstrisinde yağlayıcı olarak üretilip ticari olarak satılmaktadır [11].

2.2.6. Hegzaboratlar grubu

Yapılarında altı adet bor atomu bulunduran yapı birimi üç halka içeren poliborat grubudur.



Şekil 2.10. $[B_6O_{10}]$ temel yapı birimi içeren kararlı yapıda olan hegzaborat temel yapı birimleri

Şekil 2.10'da 1* gösterilen yapılar teorik olarak mümkün olan yapıları göstermektedir. Hegzaborat yapısı genellikle stronsiyum ve magnezyum borat türevlerinde görülmekte olup ilk olarak tunelite minerali olan stronyum borat ($Sr[B_6O_9(OH)_2].3H_2O$) mineralinin yapısında tespit edilmiştir. Sonra aynı yapı düzeni macallisterite ($Mg[B_6O_7(OH)_6]_2.9H_2O$), aksaite ($Mg[B_6O_7(OH)_6]_2.2H_2O$) ve ($Na_6Mg[B_6O_7(OH)_6]_4.10H_2O$) minerallerinde tespit edilmiştir [6].

2.2.7. Nonaboratlar grubu

Diğer boratlara göre daha nadir olarak bulunmaktadır. Moleküllerinde dokuz adet bor atomu içerir. Temel yapı formülü B_6O_{12}'dir [6].

2.3. Çinko Boratlar

Çinko borat beyaz renkte, yarı kristal toz formda, nem çekmeyen, suda çözünürlüğü düşük ve yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip bir metal borat bileşiğidir. Kristal haldeki özgül ağırlığı 4,22 g/cm^3, amorf haldeki özgül ağırlığı ise 3,64 g/cm^3'tür [12] . Çinko boratlar 1940'tan beri farklı kompozisyon bileşiklerinde ve faklı hidrat formlarında endüstride kullanılmaktadır [13]. Çok çeşitli hidrat formu mevcut olup en önemli hidrat formu bileşikleri aşağıdaki gibidir.

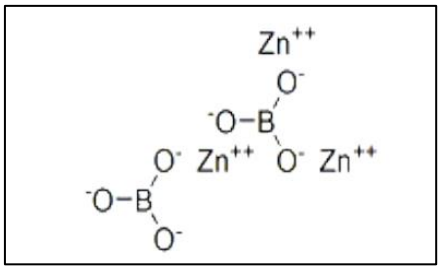
- $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$,
- $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$,
- $2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$,
- $4ZnO.3B_2O_3.H_2O$,
- $2ZnO.3B_2O_3.9H_2O$,
- $3ZnO.5B_2O_3.14H_2O$,
- $ZnO.5B_2O_3.4,5H_2O$,
- $6ZnO.5B_2O_3.3H_2O$,
- $ZnO.B_2O_3.2H_2O$

Yukarıda sıralanan çinko boratın farklı yapı ve hidrat formu bileşikleri B_2O_3/ZnO mol oranı, yapıdaki kristal suyu miktarı, reaksiyon stokiyometrisi, sıcaklık ve zaman gibi parametreler değiştirilerek sentezlenmektedir [14].

Çizelge 2.2. Faklı yapıda çinko borat bileşiklerinin dehidrasyon sıcaklıkları

Çinko Borat Yapısı	Dehidrasyon Sıcaklığı (ºC)
$2ZnO.3B_2O_3.7H_2O$	170
$ZnO.B_2O_3.2H_2O$	183
$2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$	200
$2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$	290
$4ZnO.3B_2O_3.H_2O$	415
$2ZnO.3B_2O_3$	600

Çizelge 2.2'deki dehidrasyon sıcaklık verilerine göre kristal formda en yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip çinko borat bileşiği $4ZnO.3B_2O_3.H_2O$ olması rağmen endüstride en çok kullanılan çinko borat bileşiği $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$'dir. Teknik ve ticari çinko borat, literatürde $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ formunda kullanılmasına rağmen tek kristal X-ışını yapısal tespiti yapıldığında bu bileşik formunun $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ formunda olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden bu çinko borat bileşiği için $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ formunda kullanılması uygun olduğu tespit edilmiştir [3]. Çinko borat bileşiğinin yapısal karakterizasyon formu $Zn[B_3O_4(OH)_3]$'dur ve triborat grubu içerisinde yer almaktadır. Aşağıdaki şekilde çinko borat bileşiğinin molekül yapısı gösterilmektedir [12].



Şekil 2.11. Çinko borat bileşiğinin moleküler yapısı [12]

Her bir çinko atomu, poliborat zincirlerindeki oksijen atomları ile etkileşimde bulunur ve iki koordinasyon bölgesi iki adet B_3O_3 halkalarına dahil oksijen atomu ve bir adet hidroksil grubu ile bağlanarak tamamlanarak ZnB_2O_3 halkaları oluşmaktadır. Çinko atomunun kalan iki koordinasyon bölgesi iki farklı poliborat zincirinde yer almış $BO_2(OH)_2$ gruplarındaki hdiroksil grupları tarafından doldurularak $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ formüllü çinko borat bileşiği oluşmaktadır [6]. Endüstride kullanılan bu çinko borat bileşiğinin üretimi genelde reaktant olarak borik asit ve çinko oksit kullanılarak aşağıdaki reaksiyon mekanizmasıyla 70 ºC ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

$$6B(OH)_{3(aq)} + 2ZnO_{(s)} \rightarrow 2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O_{(s)} + 5{,}5H_2O_{(s)} \quad (2.3)$$

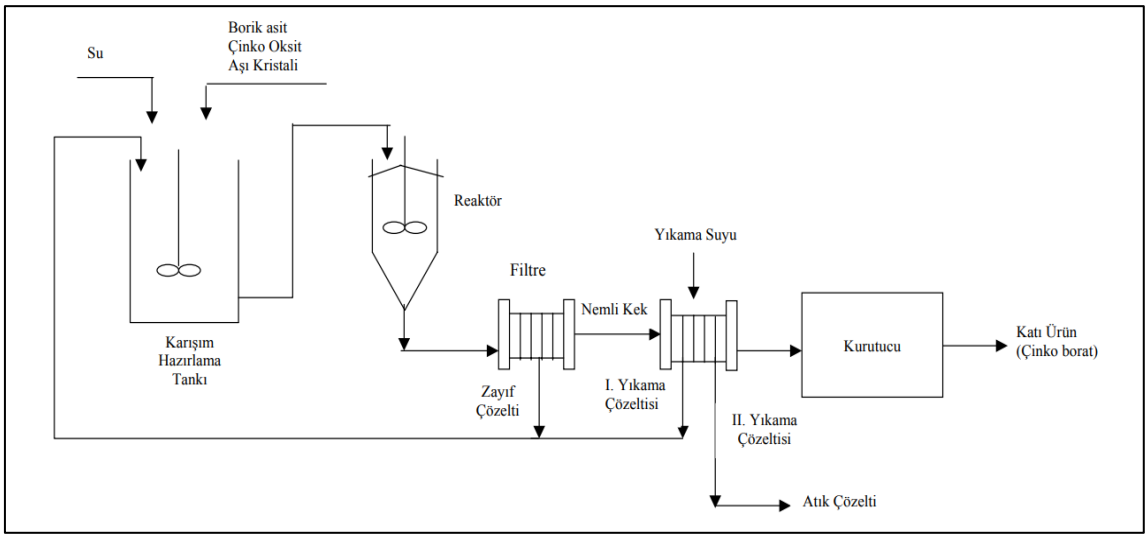
Reaksiyon bir çökelme tepkimesidir. Çoğu çökelme tepkimeleri homojen olmasına rağmen bu tepkimede reaktantlardan biri olan borik asit çözünmüş formda çözeltide yer alırken diğer reaktant olan çinko oksit katı formda yer almaktadır. Bu yüzden bu tepkime heterojen bir çökelme tepkimesidir [15].

Dünyada çinko borat pazarı 2022 yılında yaklaşık 222 milyon ABD dolarıdır. Kuzey Amerika tek başına bu pazarın %40'ına sahipken Avrupa ve Asya Pasifik ülkeleri bu pazarın %50'sinden daha fazlasına sahiptir [16].

2.3.1. Çinko borat üretimi

Endüstride çinko borat üretimi bor kaynağı olarak borik asit, çinko kaynağı olarak çinko oksit kullanılarak stokiyometrik oranda kimyasal çöktürme yöntemiyle yapılmaktadır. Borik asit ısıtmalı bir reaktörde stokiyometrik oranın fazlası ilave edilerek tamamen berrak bir çözelti elde edilene kadar belli bir sıcaklıkta suda çözünür. Stokiyometrik oranda çinko oksit katısı borik asit çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon süresini azaltmak ve çinko borat

oluşumunu hızlandırmak için reaksiyon ortamında oluşan ürünün belli bir miktarı kadar çinko borat aşı kristali ilave edilir. Reaksiyon süresi boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Reaksiyon tamamlanınca katı sıvı ayrımı yapılması için çinko borat çözeltisi filtrasyon ünitesine gönderilir. Filtrasyon ünitesinde kek olarak oluşan nemli çinko borat kristalleri ve sıvı fazda zayıf çözelti ayrımı yapılır. Zayıf çözelti reaksiyon ortamında su ile birlikte borik asiti çözmek için bir sonraki reaksiyonlar için zayıf çözelti tankına alınarak oradan da belli bir miktarda reaktöre beslenir. Oluşan nemli çinko borat kristalleri istenmeyen safsızlıklardan kurtulmak için yıkanır ve tekrar filtre edilerek yıkama çözeltisi zayıf çözelti tankına gönderilirken nemli çinko borat kristalleri kurutulması için kurutma ünitesine gönderilir. Kurutma işlemi gerçekleştikten sonra paketleme için silolara gönderilerek üretim işlemi tamamlanır. Aşağıda çinko borat üretiminin genel olarak akış şeması gösterilmektedir [3].



Şekil 2.12. Çinko borat üretimi akış şeması [3]

2.3.2. Çinko borat kullanım alanları

Üretilen çinko boratın yaklaşık %90'ı polimer matrisli bileşiklerde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Çinko borat, yapısında bulundurduğu mikro besin elementleri olan çinko ve bordan dolayı direkt gübre olarak dünyada kullanılmaktadır. Aynı zamanda mantar öldürücü ve diğer tarımsal bileşiklerin önemli bir bileşenidir. Çinko borat yüksek elektriksel iletkenlik özelliğinden dolayı özel seramik camlarda kullanılmaktadır [17]. Aşağıdaki tabloda çinko boratın polimer matrisli bileşiklere katkılandığında sağladıkları faydalar ve kullanım alanları gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Çinko boratın polimer matrisli kompozitlerde kullanımı [18]

Polimer Tipi	Fonksiyonları	Uygulamaları
Esnek ve Sert PVC	Duman bastırıcı Alev geciktirici Antimon trioksit ile sinerjist ajanı Kömür oluşumu	Konveyör bantlarda Araç içi kaplamalarda Çatı kaplama membranı Kablolarda, Duvar kaplamalarında
Poliolefin ve EVA	Duman bastıcı Kömür oluşumu Uzama özelliklerini geliştirici Ark önleyici ajan	Tel ve kablo Köpük Yalıtım, Elektrik parçası
Poliamidler	Çatlak önleyici ajan ve Ark önleyici ajan Halojen kaynaklarının sinerjisti	Elektrikli bileşenler Yapıştırıcılar
Elastomerler,SBR,Silikon,EPDM,Neopren	Duman bastıcı Çatalak önleyici ve ark önleyici ajan İçten yanma bastırıcı	Tel ve kablo Konveyör bantları Çatı membranı Köpük izolasyonu Zemin izalatörü Kaplamalar Sızdırmazlık malzemeleri
Termoset reçineler (epoksi, doymamış poliester, üretan, fonolikler)	Duman bastırıcı Antimon trioksit ile sinerjist etki ajanı Kömür oluşumu	Elektrikli parçalar Şişen kaplamalar Paneller, Yapıştırıcılar Konteyner Köpükler

2.4. Epoksi Reçineler

Epoksi reçineler, düşük molekül ağırlığa sahip termoset polimer grubuna dahildir. Endüstride novolak reçineler, sikloalifatik reçineler, bromlu reçineler ve fenoksi reçineler gibi birçok epoksi reçine türü kullanılmaktadır. Epoksiler en basit halde alkenleri bir peroksi asit (RCO_3H) ile oksitlenerek elde edilmektedir. Bundan dolayı epoksiler, endüstride ve literatürde etilen oksit veya glisidol olarak da adlandırılmaktadır [19]. Termoset polimer grubu içerisinde en yaygın olarak kullanılan reçinelerden biri olan epoksi reçineler; kimyasal stabilite, elektriksel yalıtım, üstün fiziksel ve mekanik özelliklerine sahiptir. Bundan dolayı inşaat, havacılık, demiryolu taşımacılığı, elektronik, otomotiv makineleri ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [20]. Küresel epoksi reçine pazar büyüklüğü 2022'de 12,84 milyar dolardır. Boya ve kaplama sektörü, 2022 yılında epoksi reçinelerden

elde edilen gelirin %37,4'ünden fazlasını oluşturmaktadır. Özellikle Çin ve Hindistan'dan gelen, artan otomobil talebiyle birlikte alt yapının gelişimi boya ve kaplama talebinin artmasıyla Asya Pasifik'i epoksi reçine tüketen en büyük bölge haline getirmiştir. Epoksi reçine bazlı boyalar ve kaplamalar; lekelere, çatlaklara, aşırı sıcaklıklara, kabarmaya ve kimyasallara karşı mükemmel dirençleri nedeniyle diğerlerinin yanı sıra konut ve ticari binalarda, gemi inşa endüstrilerinde, otomotivde ve atık su arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. 2022 yılında epoksi reçinelerden elde edilen gelirin yaklaşık %60'ını başta Çin olmak üzere Asya Pasifik ülkeleri oluşturmaktadır [21].

Epoksi reçineler; uzun ömürlü, rijit , yüksek sıcaklıklarda koruduğu mekanik yapısı, organik solventlere ve kimyasal maddelere olan direnci, kullanıldığı yüzeylerde iyi adhezyon oluşturması sebebiyle tercih edilen malzemelerdir [22]. Epoksi reçinelerin moleküler yapısı esas olarak karbon, hidrojen ve oksijenden oluştuğu için bu bileşenler epoksi reçinelerin yanmasını kolaylaştırmakla kalmayıp çok fazla siyah duman, toksik ve zararlı gazlar üreten benzen halkasını da yapısında içermektedir. Bundan dolayı epoksi reçineler, yanma sürecinde insan canına, malına ve ekolojik çevre güvenliğine ciddi zararlar vermektedir. Geleneksel epoksi reçinenin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) yalnızca %19,8 civarındadır. Bu da büyük bir yangın tehlikesi göstermektedir. Aynı zamanda epoksi reçinelerin yanması sırasında oluşan damlacıklar yangının kolaylıkla yayılmasına yol açmaktadır. Bu durum epoksi reçinelerin uygulanmasını kısıtlayan önemli bir faktördür. Özellikle demiryolu taşımacılığı, havacılık vb. üst düzey uygulama alanlarında yangın güvenliği seviyesi giderek daha sıkı hale geldiğinden dolayı yüksek verimli alev geciktirici ve duman bastırıcı özellikler epoksi reçineler için önemli bir araştırma alanını oluşturmaktadır. Bu yüzden alev geciktirici katkı maddeleri eklemek epoksi reçinelerin alev geciktiriciliğini artırmanın en kolay yoludur [20,23].

Epoksi reçinelerde iyi dağılım ve güçlü ara yüzey etkileşiminin temel özelliklerini sergileyen inorganik alev geciktiriciler sinerjist olarak kullanılmaktadırlar. Örneğin titanyum, çinko oksit, karbon dolgu maddeleri ve fosfatlar gibi çeşitli parçacık türleri sinerjist alev geciktirici olarak yaygın kullanılmaktadır. Sinerjistler olarak nanopartiküller, nano ölçekli etkilerinden dolayı yaygın ilgi görmektedir [24]. Bu tez kapsamında epoksi reçinelere alev geciktirici katkı maddesi olarak sentezlenen çinko borat katkılanarak alev geciktirici etkileri ve mekanik dayanım etkileri araştırılmıştır.

2.5. Alev Geciktiriciler

Alev geciktiriciler katı, sıvı veya gaz fazındaki fiziksel veya kimyasal etkilerle; tutuşma sürecini önleyen veya geciktiren, duman oluşumunu ve damlamayı engelleyen, yanma sırasında oluşan ısıyı etkin bir şekilde azaltan katkı maddelerine denir [15,16]. Alev geciktirici katkı maddeleri temel olarak içerisine katkılandığı ana malzemenin işlenme özelliklerine zarar vermemelidir. Etkili bir alev geciktirici katkı maddesinin sahip olması gereken önemli özellikler şunlardır:

- Düşük tutuşma hızı,
- Yanma şiddetini azaltması,
- Bozunma sırasında yüzey alanı fazla olan oksitli bileşikler meydana getirmesi,
- Yapısında çok az çözünebilen veya çözünmeyen safsızlık ihtiva etmesi,
- Katkılandığı ana malzemede homojen olarak dağılması için ince parçacık boyutunda olması,
- Duman oluşturmaması,
- Toksik gazlar meydana getirmemesi,
- Ürün maliyetinin uygun olması [15].

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, nano boyutlu alev geciktiricilerin katkılandıkları bileşenlerde homojen bir şekilde dağıldığı için mikro boyutlu alev geciktiricilere göre daha üstün alev geciktiriciliğe sahip olduğunu göstermektedir. Yüksek yangın dayanımı ve yüksek mekanik özellikler gerektiren uygulamalarda özellikle nano boyutlu alev geciktiriciler tercih edilmektedir. Düşük miktarlarda kullanıldıklarında bile yüksek performans özelliği sağlamaktadırlar. Aynı zamanda son ürünün mekanik ve kimyasal özelliklerinde olumsuz bir etki yaratmamaktadırlar [46].

2.5.1. Alev geciktirici etki mekanizması

Alev geciktiriciler yapılarına bağlı olarak katı ve gaz fazında fiziksel ve kimyasal olarak etki göstermektedir.

Fiziksel etki

Yanma sırasında alev geciktirici katkı maddelerinin bozunması sonrasında açığa çıkan NH_3, CO_2 ve H_2O gibi inert gazlar ana maddenin yanması sırasında çıkan yanıcı gazları seyrelterek ana maddenin tutuşma olasılığını düşürür. Yine alev geciktirici katkı maddelerinin sahip oldukları hidratlı bileşikler yanma sırasında endotermik olarak ayrıştığı için soğutucu etki yaparak ana maddenin sıcaklığını yanma sıcaklığının altına düşürür. Bir koruyucu tabaka oluşturarak katı ve gaz fazlar arasındaki ısı, oksijen ve yanıcı gazların transferine engel olur. Bu yüzden malzemenin termal bozulması ve yanma için gerekli olan "yakıt" azalır.

Kimyasal etki

Katı ve gaz fazında gerçekleşen kimyasal tepkimeler, yanma sürecini kesintiye uğratan en önemli tekimelerdir. Yanma sırasında gaz fazında meydana gelen serbest radikal oluşumu kesintiye uğratılır. Ekzotermik tepkime durarak sistem sıcaklığı düşemeye başlar, yanıcı gaz akışı azalır ve en sonunda ise yanma tamamen durur. Katı fazda ise yüzeyde kömür oluşumu meydana gelerek yanma önlenir [25,26].

2.5.2. Alev geciktirici malzemelerin sınıflandırılması

Alev geciktirici katkı maddeleri kimyasal olarak birbirinden farklıdırlar. Bundan dolayı alev geciktirici etki mekanizmaları çeşitli sınıflara göre düzenlenebilir. Piyasada yer alan alev geciktirici malzemeler büyük ölçüde altı elemente dayanmaktadır: Bor, alüminyum, fosfor, antimon, klor ve brom [25,26].

Halojen içeren alev geciktiriciler

Halojen içeren alev geciktiriciler, yanma sırasında oluşturdukları halojen serbest radikalleri ile ortamda meydana gelen ve yangının büyümesine neden olan OH^- ve H^+ serbest iyonlarını uzaklaştırarak yanma hızını yavaşlatır ve alevin ilerlemesini engeller [27]. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki eşitlikte gösterilmiştir.

$$RX \rightarrow R^* + X^* \quad (2.4)$$

$$X^* + R'H \rightarrow R'^* + HX \quad (2.5)$$

$$HX + H^* \rightarrow H_2 + X^* \quad (2.6)$$

$$HX + OH^* \rightarrow H_2O + X^* \quad (2.7)$$

Halojen içerikli alev geciktirici yapısında bulunan halojen atomunun sayısı ve kimyasalın alev geciktirici etkileri birbiri ile bağlantılıdır. Halojen içerikli alev geciktirici bileşenler arasında içeriğindeki halojen çeşidine bakıldığında en verimli olan klor ve brom içerenlerdir. Bunlar arasında brom içeren alev geciktiriciler, klor içeren alev geciktiricilere daha fazla etkilidir [28]. Bu sınıf içerisinde en çok kullanılan maddeler, dekabromodifenil eter, pentabromodifenil eter ve poliklorlu bifenillerdir. Fakat pentabromodifenil yasaklanmıştır [29]. Halojen içeren alev geciktirici kimyasalın etkisi gaz fazında olduğu için insan ve hayvan sağlığı için daha fazla tehlike oluşturabilmektedir. Bundan dolayı bu kimyasalların kullanımı önemli ölçüde yasaklanarak yerini fosfor bazlı alev geciktirici kimyasallar almıştır [25].

Fosfor içeren alev geciktiriciler

Organik veya inorganik yapıda bulunabilen fosforlu alev geciktiriciler: Fosfinler, fosfin oksitler, fosfonatlar, fosfonyum birleşimleri, elementel kırmızı fosfor, fosfatlar, fosfitlerdir [30]. 1940-1950 yılından beri kullanılmakta olan bu alev geciktiriciler halojen içerikli alev geciktiricilerin yasaklanmasından dolayı daha fazla kullanılmaya başlanmıştır [31]. Yanma olayında polimer ile tepkime mekanizmalarıyla katı ve gaz fazında etki göstermektedir. Yanma sırasında polimerin yüzeyinde kömürleşmeye sebep olarak koruyucu bir karbon tabakası oluşturur. Bu tabaka sayesinde yanma bölgesine oksijen girişi engellenir ve yanma durur. Alev geciktirici etkisinin daha da artırılması için başta azot içeren alev geciktiricilere olmak üzere diğer alev geciktirici kimyasallar ile birlikte de kullanılmaktadır. Birçok kullanım alanına sahip epoksi reçinelerin alev geciktirici özelliğini geliştirmek amacıyla polimer zincire fosforlu malzemeler eklemek çok sık kullanılan bir yöntemdir [32].

Azot içeren alev geciktiriciler

Azot içerikli alev geciktiriciler, toksik olmadıkları ve çevre dostu malzemeler olarak kabul edildikleri için yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bundan dolayı, azot esaslı alev geciktirici malzemeler geri dönüşüm açısından oldukça elverişli malzemelerdir. Yaygın

olarak kullanılan azot içerikli alev geciktirici bileşikler, melamin türevli bileşiklerdir. Melamin, ağırlıkça %67 azot içermektedir ve 345 ºC erime sıcaklığına sahip termal olarak kararlılık gösteren bir kristal yapısına sahip bileşiktir [33]. Yanma esnasında inert bir gaz olan NH_3 gibi birçok yanıcı olmayan gaz oluşturarak yanıcı gazları ve oksijeni seyreltir ve böylelikle yanma olayını durdurur [25].

Silikon içeren alev geciktiriciler

Silikon içerikli alev geciktiriciler hem katı fazda tabaka oluşturarak hem de gaz fazında da aktif radikallerin tutulmasıyla, polimerlerin alev geciktirici özelliklerini önemli derecede iyileştirmektedirler. Yanma sırasında oluşan zararlı kimyasallarda bir azalmaya sebebiyet verdiklerinden dolayı çevre dostu olarak nitelendirilmektedirler. Örnek olarak bu tür alev geciktirici kimyasallara silikonlar, silikalar, silseskioksanlar, silikatlar ve organosilanlardır [25].

İnorganik hidroksit bileşiklerini içeren alev geciktiriciler

Bu tür alev geciktiriciler genellikle metal hidroksitler şeklinde olmakla beraber en çok kullanılan alüminyum ve magnezyum hidroksit formlarıdır. Genel alev geciktirici mekanizması aleve maruz kaldığında endotermik reaksiyon ile bir ısı emici görevi görerek yapısında bulunan suyu serbest bırakır. Bu enerji tüketimi polimerin alt tabakasından ısıyı uzaklaştırarak alt tabakanın ayrışmasını yavaşlatır ve polimeri tutuşma sıcaklığının altında bırakır. Ayrıca buhar fazına salınan hidrat suyu yanıcı gazların konsantrasyonunu seyreltir. Yanma sırasında oluşan duman miktarını azaltır. Bu tür alev geciktirici bileşenler içinde ve tüm alev geciktirici bileşikler içerisinde en yaygın kullanılan bileşen alüminyum trihidroksit (ATH) bileşiğidir. Aşağıdaki reaksiyon mekanizmasına göre bozulmaktadır.

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \qquad (2.8)$$

Bozulma entalpisi 1170-1300 Jg^{-1} aralığında olup endotermik reaksiyon boyunca kütlesinin yaklaşık %35'ini su buharı oluşturacak şekilde bozulmaktadır. Bozulma sıcaklığı 180-200 ºC aralığındadır. Bu bozulma sıcaklığı, ATH'ın bu sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda kullanımını sınırlar. Bu sıcaklık ve üzerindeki sıcaklıklarda işlem gören polimerlerde kullanılamaz.

İyi bir alev geciktirici etki sağlamak için ATH genellikle %60 katkı oranında kullanılmalıdır. Bu da polimerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu tür alev geciktirici bileşen olarak kullanılan magnezyum hidroksit ise ATH'dan daha az kullanılmaktadır. Aşağıdaki reaksiyon mekanizmasına göre bozulmaktadır.

$$Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O \quad (2.9)$$

Bozulma entalpisi 1244-1450 Jg^{-1} aralığındadır. ATH'dan daha yüksek sıcaklılarda bozunmaya başlamaktadır. İyi bir alev geciktirici etki sağlamak için magnezyum hidroksit genellikle %50 katkı oranında kullanılmalıdır [26].

Antimon içeren alev geciktiriciler

Antimon içeren alev geciktiriciler yanma noktasında meydana gelen kimyasal reaksiyonları değiştirerek oksijenin uçucu bileşenlerle birleşmesini engeller. Yangın sırasında salınan halojen asitler antimon içerikli bileşenlerle reaksiyona girerek antimon trihalojenür ve/veya antimon oksit halojenür oluşturarak yoğun (katı) fazda bir katman görevi görürler ve yanıcı malzemelerin uçmasını engelleyen bir kömür oluşumunu teşvik ederler. Antimon trihalojenür ve/veya antimon oksit halojenür bileşikleri, alevde substrat üzerinde inert bir gaz örtüsü sağlayarak oksijeni dışarıda bırakır. Bu sayede alevin yayılmasını önler. Tek başlarına alev geciktirici değildirler. Ana maddelere ağırlıkça %2-10 aralığında katkılanarak sinerjist olarak kullanılmaktadırlar [25].

Bor içeren alev geciktiriciler

Bor içerikli alev geciktiriciler, halojen polimer ve halojene polimer sistemleri ile beraber sinerjistik etkisi olan alev geciktiricilerdir. Borlu bileşikler yanma esnasında ayrışma sürecinde yoğuşma mekanizmasında CO_2 veya CO oluşumu yerine karbon oluşumu ile olumlu yönde yönlendirerek karbon oksidasyonu engeller. Böylece oluşan karbon, yanıcı malzemenin yanan yüzeyine oksijen girişini engelleyen, bariyer görevi gören koruyucu kömür (char) tabakası oluşturarak yanmayı durdurur [34]. Genel olarak borlu alev geciktiriciler katı fazda kömür oluşumunu artırır, damlamayı engeller, sinterleme ve eritici ajan işleviyle kömürün bariyer etkisini hem iyileştirir hem de stabilizasyonunu sağlarlar.

İnorganik grubunda yer alan borlu alev geciktiriciler endotermik olarak ayrışarak yapısında bulunan su sayesinde hem ısı emici görevi görerek yanma enerjisini azaltılır hem de yakıt seyreltilerek yanma engellenmiş olur [35].

Bor içerikli alev geciktiriciler yanma esnasında toksik gaz oluşumuna sebebiyet vermezler. Uçuculuk değerinin düşük olmasından dolayı çevre dostu alev geciktiricilerdir. Maliyet olarak da uygun bileşiklerdir [36]. Bor bileşikleri alev geciktirici olarak ticari uygulamalarda, tek başına veya diğer alev geciktiricilerle birlikte çeşitli polimerlerle birlikte kullanılır.

2.5.3. Alev geciktirici olarak çinko borat

Çinko borat yüksek dehidrasyon sıcaklığına ve yüksek ısısal kararlılığa sahip bir bor bileşiğidir. 300 ºC üzerinde yanma esnasında yapısında bulunan kristal suyunu çıkarmaktadır. Bu sayede alev geciktirici olarak kullanıldığında ana maddenin tutuşma sıcaklığına ulaşmadan su moleküllerini uzaklaştırarak ısıl enerjiyi absorplayarak piroliz sıcaklığının yükselmesini sağlamakta dolayısıyla alevlenmede gecikmeyi sağlamaktadır. Aynı zamanda yanma esnasında çıkan su molekülleri sayesinde oksijen konsantrasyonu düşmekte ve yanma engellenmektedir. Yapısında bulunan B_2O_3 molekülünden dolayı ayrışma sürecini yoğun fazda CO_2 veya CO oluşumu yerine karbon oluşumu ile olumlu yönde yönlendirerek karbon oksidasyonu engellenir. Malzemenin yanan yüzeyine oksijen girişini engelleyen, bariyer görevi gören koruyucu kömür (char) tabakası oluşturur. Bu tabaka B_2O_3 ile kararlı hale gelir ve yangının önlenmesi için önemli bir rol oynar [12].

Çinko borat yapısındaki borat, inorganik zincir oluşumunu destekleyerek alev alan madde yüzeyini kaplar ve alev ile oksijen bağlantısını keserek alevi boğar. İnorganik zincir oluşumu yanmamış maddesinin alevden izole olmasını sağlamakta ve yanması için yakıt miktarını azaltmaktadır. Ayrıca borun ana maddede var olan halojenle yaptığı bileşiğin yanması sırasında açığa çıkardığı hidrojen-halojen bileşikleri yüksek aktivitedeki serbest radikallerle zincir reaksiyonunu engellemede katalizör görevi üstlenerek tek alev geciktirici malzemeye göre daha etkili olmaktadır [37,38].

Çinko boratın diğer alev geciktiricilere göre avantajları şunlardır:

- Duman emisyonu azaltmakta ve kömür oluşumunu hızlandırmaktadır.
- Çok sayıda çeşitli plastiklerde alev geciktirici olarak kullanılabilmektedir.
- Birçok alev geciktirici bileşiklerle birlikte sinerji ajanı olarak kullanılabilmektedir.
- Alev geciktirici bileşik olarak en çok kullanılan ATH ile birlikte kullanımı günden güne artmaktadır.
- Çinko borat bileşiği antimon bileşiğine göre daha uygun maliyettedir. Antimonun alev geciktirici olarak kullanıldığı malzemelerde, çinko borat antimon ile sinerjist olarak kullanıldığında alev geciktirici maliyetini azaltmaktadır.
- Toksik özelliği olmadığından malzemelere ilave edilme esnasında özel aletlere gereksinim yoktur.
- Suda çözünürlüğü çok düşüktür ve nem tutma özelliği oldukça düşüktür.
- Birçok polimer sisteminin kırılma indisine benzer bir kırılma indisine sahip olduğu için boyama (renk verme) kuvveti zayıftır.
- Reçinelerde kullanıldığında reçine tabakalarında şeffaflık ve yarı şeffaflık özelliğini korumaktadır.
- İyi bir elektriksel yalıtıma sahip olduğundan elektrik kabloları yandıktan sonra bile elektrik yalıtımı sağlanmakta, kısa devre ve kıvılcımlar önlenmektedir [39].

2.6. Literatür Araştırması

Eltepe ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan araştırmada çinko oksit ve borik asit sulu çözeltisinde çinko borat oluşum reaksiyonunda sıcaklık ve zaman parametreleri incelenmiştir. 60 ºC'de 290 g/dm^3 borik asit tamamen çözülmüştür. Daha sonra karışım mol oranı B_2O_3/ZnO 2:1 olacak şekilde 96 g/dm^3 ZnO borik asit çözeltisine ilave edilmiştir. $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısında çinko borat elde etmek için borik asidin aşırısı kullanılmış ve bu miktara göre 0,125 g çinko borat aşı kristali kullanılmıştır. Deneyler 60 ºC'de 1,5 saat aşı kristali ile ve aşı kristali olmadan, 60 ºC'den 1,5 saat sonra 90 ºC'e ısıtılmış ve reaksiyon süresi 4 saate çıkarılarak yine aşı kristali ilave ederek ve aşı kristali ilavesiz deneyler yapılmıştır. Karıştırma işlemi 170 rpm'de gerçekleştirilmiş ve deney sonuçlarında 60 ºC'de yapılan deneylerde çinko borat oluşmadığı 90 ºC'de ise hem aşı kristali ile hem de aşı kristal olmadan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısında çinko borat elde edildiği gözlemlenmiştir [40].

Kılınç ve arkadaşları (2010), sulu ortamda çinko oksit ve borik asidin reaksiyonundan çinko boratın üretimi için ölçek büyütme amaçlı çalışmasında laboratuvar ve pilot ölçekte; karıştırma hızı, dalga kıran, aşı miktarı, çinko oksit tane boyutu ve H_3BO_3:ZnO mol oranları parametreleri değiştirilerek oluşan çinko borat bileşikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Laboratuvar ortamında 4 L ve pilot ölçekte ise 85 L hacimli reaktörler kullanılmıştır. İlk olarak her iki ölçekte yapılan deneylerde H_3BO_3:ZnO mol oranı 5:1 olacak şekilde sabit karıştırma hızında reaksiyon süresini belirlemek için toplamda 12 adet deney yapılmıştır. 140. Dakikaya kadar yapılan deneylerde tam bir dönüşüm elde edilemediği görülmüştür. Deneyler için optimum reaksiyon süresi 140-180 dakika olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun ZnO partikülleri yüzeyinde gerçekleştiği görülmüştür. Başlangıç borik asit miktarının %1,5 ve %0,75'i kadar aşı kristali ilave edilmiş aşı kristali miktarının reaksiyon hızına etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak aşı kristalinin reaksiyon için önemli olduğu fakat aşı kristali miktarının reaksiyon hızına etki etmediği belirlenmiştir. Bir başka parametre olarak reaktör içerisinde dalga kıran kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve dalga kıranların tane boyutunu 4,1'den 2,7 mikrona düşürdüğü gözlemlenmiştir. Karıştırma hızının reaksiyon hızı ve oluşan ürünün tane boyutuna etkisini belirlemek için laboratuvar ölçekte 320, 450 ve 580 rpm ve pilot ölçekte ise 96, 150 ve 271 rpm karıştırma hızlarında deneyler yapılmış ve sonuç olarak reaksiyon hızının arttığı ve oluşan tane boyutunun azaldığı görülmüştür. Çinko kaynağı olarak kullanılan çinko oksidin partikül boyutunun reaksiyon hızına ve oluşan çinko boratın tane boyutuna etkisini belirlemek için iki ölçekte de deneyler yapılmış fakat her iki parametre için belirgin bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Başka bir parametre olan çinko oksidin saflığının reaksiyona etkisini incelemek için bir dizi deney yapılmış ve deneylerde %99,9 %98 ve %96 saflıkta ZnO kullanılmıştır. Gözlemlenen sonuç ise safsızlıklar borat iyonlarının ZnO partikül yüzeyine difüze olmasını zorlaştırmış bu da reaksiyon süresini artırmıştır. Bir başka parametre olarak H_3BO_3:ZnO mol oranı değiştirilmiş ve çözeltideki borik asit miktarının artması reaksiyon hızını artırarak reaksiyon tamamlanma süresini azaltmıştır [41].

Baltacı ve arkadaşları (2013) çalışmasında H_3BO_3:ZnO mol oranı 5:1 olacak şekilde 85 ºC'de 4 litre paslanmaz çelik kesik reaktörde reaksiyon süresi 3,5 saat olacak şekilde kullanılan suyun %0,1, %0,5 ve %1'i kadar PSMA yüzey aktif maddesi ekleyerek bir dizi deney yapmışlardır. PSMA konsantrasyonundaki artışın oluşan çinko boratın partikül boyutu üzerine etkisi aglomerasyon sorunu olduğu için tam olarak belirlenememiştir. Lazer difraksiyon cihazıyla yapılan tane boyutu ölçümlerinde ortalama tane boyutu 3,87 μm

ölçülürken SEM analizi ile yapılan tane boyutu ölçümlerde ise tanenin yarıçapı 1,2 μm, uzunluğu ise 350 nm olarak ölçülmüştür. Fakat eklenen PSMA konsantrasyonlarının oluşan çinko boratın yapısını ve reaksiyon süresini etkilemediği görülmüştür. Sentezi yapılan PSMA katkılı ve katkısız çinko boratlar %5 olarak PET kompozitine katkılandığında LOI değerini değiştirmediği fakat %3 bor fosfat bileşiği ile %2 çinko borat bileşiklerinin sinerjist olarak PET kompozitine katkılanmasının LOI değerini %22,5'dan %26'a kadar çıkardığı görülmüştür. Sadece PET kompozitine %5 bor fosfor katkılandığında ise LOI değerinin %22,5'dan %24'e çıktığı belirlenmiştir. Mekanik olarak gerilim testlerinde ise saf haldeki PET kompozitinin gerilim basıncıyla sadece PET kompozitine %5 çinko borat ilave edilerek yapılan PET kompozitinin gerilim basıncı aynı değerde çıkmıştır. Diğer bor fosfor ve çinko borat sinerjisi ile katkılama yapıldığında ise PET kompozitinin gerilim basıncı düşmüştür. Darbe gücü testlerinde ise PET kompozitine sadece çinko borat katkılandığında darbe dayanımı düşmüş fakat bor fosfor ile sinerji olarak katkılandığında ise darbe dayanımı 9.63 kJ/m^2'den yaklaşık 11,5 kJ/m^2'ye çıktığı belirlenmiştir [2].

Ting ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan araştırmada, amonyak kullanılarak koordinasyonlu homojen çöktürme yönteminde boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri kullanılmışlardır. 0,05 mol çinko nitrat 40 ml suda çözünmüş, daha sonra 45 ºC'de 0,05 mol boraks 60 ml suda çözünerek yavaş yavaş çinko nitrat çözeltisine ilave edilmiştir. Homojen bir karışım sağlandıktan sonra 25 ml %25'lik amonyak çözeltisi bu karışıma ilave edilmiştir. Çözelti tamamen berrak olduktan sonra 150 ml saf su ilave edilmiş ve 45 ºC'de sırasıyla 6, 8, 12 ve 15 saat karıştırılmıştır. 6 saatte yapılan deneylerin XRD sonuçlarında yapının tamamen amorf olduğu 8. saatte kısmen kristal piklerin oluşmaya başladığı ve 12. ve 15. saatlerde ise kristal piklerin oluştuğu ve benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Kristallerin habit yapısının pul benzeri yapılar olduğu gözlemlenmiştir. Bu sürelerde elde edilen numuneler ve ticari çinko borat polipropilen polimerine katkılanmış ve karbon kalıntısı testi gerçekleştirilmiştir. Bu katkılama oranı %12 olduğunda en iyi sonucun 15 saat reaksiyon süresinde yapılan numunede gözlemlendiği belirlenmiştir. Katkılama oranı %18'e çıkarıldığında karbon kalıntı yüzdesi azalmaya başladığı vurgulanmıştır [42].

Tan ve arkadaşları (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmada başlangıç kimyasalı olarak çinko asetat $Zn(COOH)_2 \cdot 3H_2O$, üre $(NH_2)_2CO$ ve borik asit H_3BO_3 kullanmışlardır. İlk olarak nano boyutta çinko oksit elde etmek için 0,05 M çinko asetat 100 ml saf suda çözünmüş ve 1 M üre çözeltiye ilave edilmiş pH değeri konsantre asetik asit ilave edilerek

4'e ayarlanmıştır. Daha sonra karışım 80 ºC'de 12 saat karıştırılarak beyaz bir çökelti olan $Zn(OH)_2$ elde edilmiş ve süzme işleminden sonra 60 ºC'de etüvde bir süre kurulmuştur. Daha sonra bu katı 250 ºC'de1 saat kalsine edilerek nano boyutta ZnO elde edilmiştir. Sonra bu nano ZnO katısı 5:1 mol oranlarında H_3BO_3/ZnO oda sıcaklığında 3-6 saat reaksiyona sokulmuş ve süzme kurutma aşamasından sonra TEM analiziyle 5 nm boyutunda nano yapıda çiçek benzeri $2ZnO.\ 3B_2O_3.3,5H_2O$ çinko borat elde edilmiştir [43].

Riyazuddin ve arkadaşları (2020) çalışmalarında ATH, çinko borat ve melamin katkı bileşenlerinin epoksi reçine üzerine sinerji etkisini araştırmışlardır. Deneylerde ortalama patikül boyutu 1,6 µm alüminyum tri hidroksit ve $2ZnO.\ 3B_2O_3.\ 5H_2O$ yapısında çinko borat ve melamin tozu kullanmışlardır. Epoksi reçinelere bu bileşenler belirli oranlarda katkılanarak homojen karışım olana kadar oda sıcaklığında bir mikser yardımıyla karıştırma yapılmıştır. Deneylerde saf epoksi reçine, %20 ATH, %10 ATH ve %10 çinko borat, %15 ATH ve %5 çinko borat, %10 ATH ve %10 melamin tozu, %15 ATH ve %5 melamin tozu olacak şekilde 6 adet epoksi reçine kompoziti hazırlanmıştır. Hazırlanan epoksi kompozitlerinin sırasıyla LOI değerleri 25,1, 29,6, 29,8, 29.8, 33,2, ve 31,6 bulunmuştur. Saf epoksi reçine, %20 ATH, %10 ATH ve %10 çinko borat, %10 ATH ve %10 melamin tozu katkılı eopksi reçine kompozitlerin TGA sonuçları ise sırasıyla 355, 364, 354 ve 344 ºC iken maksimum ısı yayılım hızları (PHHR) sonuçları sırayla 701, 445, 371 ve 162 kW/m^2 ve toplam ısı yayılım miktarı (THR) değerileri ise sırayla 131, 137, 95 ve 63 MJ/m^2 olarak ölçülmüştür. Genel olarak ATH/çinko boratın epoksi reçineyle kombinasyonu tutuşabilirliği ve termal stabilizeyi verimli bir şekilde geliştirdiği ve etkili bir alev geciktirici kompozit olarak oluşturulabileceği önerilmektedir [44].

Mahajan ve arkadaşları (2019) çalışmalarında nano boyutta hidratlı ($Zn_3B_6O_{12}.3,5H_2O$) ve anhidrit (ZnB_2O_4) çinko borat bileşiklerini otoklav reaktörde 85 and 150 psi basınç altında 150 ve 175 °C sıcaklıkta sentezlemişlerdir. ZnO (14,23 g) ve H3BO3 (37,5 g) bileşenlerini etanol ve su (35 ml:125 ml) CTAP (setil-trimetil-amonyum bromit) (0,48 g) karışımında 4 saat reaksiyon süresinde sentezlemişlerdir. Bu iki bileşiği ağırlıkça %1, %5 ve %10 epoksi reçinelere katkılayarak kompozit oluşturmuşlardır. Tüm bu kompozitler üzerine yapılan LOI testlerinde maksimum LOI değeri olan %28'e %10 hidratlı formadaki çinko borat bileşiği ile ulaşılmıştır. Duman yoğunluğu profil testlerinde ise, her iki çinko borat katkı maddesinin eklenmesinin, saf epoksi ile karşılaştırıldığında 15 saniyede ışık absorbans değerlerinde azalmaya yol açtığı ve duman oluşumunu geciktirdiği görülmüştür. Artan yüzdelerde çinko

borat katkılaması ile epoksinin eğilme mukavemetinin azaldığı tespit edilmiştir. Eğilme mukavemeti anhidrit çinko borat katkılaması ile maksimum %11,9 azalırken, hidratlı formda çinko borat ilavesiyle maksimum %26,3 azalma göstermiştir [45].

Ibibikcan ve Kaynak (2013) çalışmalarında düşük yoğunluklu polietilene (LDPE) ve yüksek dolgu ve esneklik kapasitesine sahip etilen vinil asetatı (EVA) %25 oranında LDPE'e katkılayarak iki çeşit kablo polimer kompoziti oluşturmuşlardır. Daha sonra %65 katkı oranında ATH ve katkı oranı %65 sabit tutularak; %55 ATH ve %10 çinko borat, %45 ATH ve %20 çinko borat, %35 ATH ve %30 çinko borat, aynı yüzdelerde bor oksit ve %55 ATH ve %10 borik asit, katkılayarak her iki polimerde 8'er adet olmak üzere 16 adet kompozit oluşturmuşlardır. Bu komozitlerin TG-DTG, UL-94, LOI, koni kaloritmetre ve testleri yapılarak termal davranışları belirlenmiştir. TG-DTG sonucunda ATH katkılı kompzitin kütle kalınıtısı %65 ve endortermik pikleri olarak 250°C-350°C arasında iken ATH ile çinko borat katkılı kompzitlerin kütle kalınıtısı %86 ve endotermik pikleri 350°C-450°C arasında ölçülmüştür. ATH ve bor oksit kompzitlerin kütle kalınıtısı %81 ve endotermik pikleri 161°C-292°C arasında iken ATH ve borik asit kompzitlerin kütle kalınıtısı %56 endotermik pikleri 213°C-265°C arasında ölçülmüştür. Katkılı tüm numunelerin UL-94 testi sonuçları V-0 olarak ölçülmüş olup en yüksek LOI değerine %55 ATH, %10 bor oksit katkılamasında ulaşılmış olup LOI değeri %18'lerden %36 oranına çıkarmıştır. Çekme testlerinde ise katkılı tüm kompozitlerde kopma uzaması önemli ölçüde azalmıştır [47].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada bor kaynağı olarak disodyum tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), çinko kaynağı olarak çinko oksit (ZnO) ve aşı kristali olarak $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ kullanılmıştır. pH ayarlaması için %96,5 saflıkta sülfürik asit, çözücü bileşen olarak saf su, katkı maddesi olarak sodyum dodesil sülfat ($CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$) ve ticari modifiye ajan (TMA) kullanılmıştır. Disodyum tetraborat dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletme Müdürlüğü), çinko oksit (ZnO) (Tekkim, ≥%99,5), aşı kristali $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$, (TENMAK BOREN), sodyum dodesil sülfat ($CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$) (Merck, %90), sülfürik asit (H_2SO_4) (Merck, %96), TMA (Sigma Aldrich, %99), epoksi reçine (Epikote MGS-RIMR 135) ve sertleştirici (Hexion) firmasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada çinko borat üretimi için endüstriyel üretimde de kullanılmakta olan tek adımda çöktürme yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemde, çinko bileşiklerinin boraks ya da borik asit ile girdikleri reaksiyon sonucunda beyaz renkli çinko borat bileşikleri elde edilmektedir. Çinko borat kristal gelişimi ve kristal morfolojisi; aşırı doygunluk derecesi, reaksiyon difüzyonu, yüzey ve ara yüzey enerjileri, kristalin yapısı gibi iç ve dış faktörlerden etkilenmektedir [28].

Çalışma kapsamında, boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) ve çinko oksit (ZnO) bileşiklerinin sulu ortamdaki reaksiyonları ile $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşimine sahip çinko borat üretimi gerçekleştirilmiş olup değişen reaksiyon parametrelerinin elde edilen ürünün bileşimine, safsızlığına ve tane boyutuna etkisi incelenmiştir. İncelenen parametreler reaksiyon süresi ve başlangıç pH değeridir. Çinko borat üretimi 3 aşamadan oluşmaktadır: 1. Aşamada boraks dekahidratın 95 °C'de sulu çözeltisi hazırlanmış ve H_2SO_4 ilavesi ile başlangıç pH değeri 2-7 aralığında değiştirilerek reaksiyon süresi 4 saat olacak şekilde sabit tutularak $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiği elde edilmeye çalışılmıştır. 2. aşamada ise $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısının başarıyla elde edildiği başlangıç pH değerlerinde verim hesabı yapılarak optimum pH aralığı tespit edilmiştir. 3. aşamada ise seçilen pH aralıklarında pH sabit tutularak reaksiyon süreleri değiştirilmiş elde edilen ürünün tane boyutu ölçümleri

yapılmıştır. Optimum reaksiyon süresinin ve pH değerinin belirlenmesinin ardından tane boyutu küçültme çalışmalarına geçilmiştir.

1. Aşama deneyleri

1. Aşama deneyleri sıcaklık kontrolü manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Resim 3.1). Çözeltinin buharlaşmasını önlemek amacıyla saat camı kullanılarak beherin üstü kapatılmıştır. 1. Aşama deneylerinin tamamında karıştırma hızı 700 rpm olarak sabit tutulmuştur.



Resim 3. 1. Aşama deney düzeneği

Deneylerin ilk aşamasında, boraks çözeltisi, boraks dekahidratın 80°C'de suda çözünürlük değeri (83,66 g $Na_2B_4O_7.10H_2O$/100 g su) göz önünde bulundurularak ve gerekli su miktarının 1/3 fazlası ilave edilerek 95°C'de çözme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen boraks çözeltisinin pH değeri 9,42 olarak belirlenmiştir. Borak çözeltisine H_2SO_4 ilave edilerek Çizelge 3.1'de belirtilen başlangıç pH koşullarına göre pH ayarlaması yapılmıştır. H_2SO_4 ilavesinden sonra çözelti 5 dakika karıştırılmış ve H_3BO_3:ZnO 3:1 olacak şekilde ZnO katısı ilave edilmiştir. ZnO katısının tamamının reaksiyon ortamına konulduğu an t_0 anı kabul edilerek reaksiyonlar 4 saat boyunca devam ettirilmiştir.

Çizelge 3.1. 1. Aşama deney koşulları

Deney Adı	Deney Sıcaklığı (°C)	Deney Süresi (saat)	pH
D7	95	4	3
D8	95	4	4
D9	95	4	5
D10	95	4	2
D11	95	4	6
D12	95	4	7

Deneyler tamamlandıktan sonra çinko borat süspansiyonları, 7-12 µm gözenek çapına sahip filtre kâğıdı kullanılarak reaksiyon sıcaklığında, vakum filtrasyonuyla süzülerek katı ve sıvı ayrımı gerçekleştirilmiştir. Süspansiyondan ürüne geçen safsızlıkları ve safsızlık miktarını belirlemek için yıkama işlemi yapılmamıştır. Elde edilen ürün etüvde 105˚C'de, 18 saat süreyle kurutulmuştur. XRD ve ICP-OES analizi yapılarak ürün yapısı, safsızlık türü, oranı ve miktarı belirlenmiştir. Deneyler sonunda $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ yapısına sahip ve ZnO'in yapıda olmadığı optimum pH çalışma değeri belirlenmiş ve deneylerin 2. aşamasına geçilmiştir.

2. Aşama deneyleri

Çalışmanın 2. aşamasında reaksiyon verimini belirlemek için ilk aşamada belirlenen optimum pH çalışma değerleri göz önünde bulundurularak Çizelge 3.3'te belirtilen reaksiyon koşullarına göre deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda, çinko borat süspansiyonları vakum filtrasyon ile reaksiyon sıcaklığında filtre edilerek katı ve sıvı ayrımı yapılmıştır. Süspansiyondan ürüne geçen safsızlıkları ve safsızlık miktarını belirlemek için yıkama işlemi yapılmamıştır. Elde edilen ürün kurutulmuş ve XRD analizi yapılarak ürün yapısı, safsızlık türü ve oranı belirlenmiştir. Teorik verim, reaksiyon ortamında sınırlayıcı bileşen olan ZnO miktarına göre hesaplanarak belirlenmiştir. Reaksiyon verimi ise aşağıdaki formülden hesaplanarak belirlenmiştir.

$$\%\ Reaksiyon\ Verimi = \frac{\text{Gerçek Verim}}{\text{Teorik Verim}}\ \text{x}\ 100$$

Çizelge 3.2. 2. Aşama deney koşulları

Deney Adı	Deney Sıcaklığı (°C)	Deney Süresi (saat)	pH
D13	95	4	2
D14	95	4	3

3. Aşama deneyleri

3. aşama deneylerinde, başlangıç pH değerleri 2 ve 3, reaksiyon süresi 1-6 saat olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiş ve nihai ürünlerin tane boyutu değerlendirilerek optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çizelge 3.3'te belirtilen reaksiyon koşullarında 12 farklı deney yapılmıştır. Reaksiyon sonunda, çinko borat süspansiyonları vakum filtrasyon ile reaksiyon sıcaklığında filtre edilerek katı ve sıvı ayrımı yapılmıştır. Kuru ürünlerin tane boyutu, tane boyutu ölçüm cihazında ölçülerek optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. 3. Aşama deney koşulları

Deney Adı	Deney Sıcaklığı (°C)	Deney Süresi (saat)	pH
D16	95	4	2
D17	95	5	2
D18	95	6	2
D19	95	1	2
D20	95	2	2
D21	95	3	2
D22	95	4	3
D23	95	5	3
D24	95	6	3
D25	95	1	3
D26	95	2	3
D27	95	3	3

Tane boyutu küçültme deneyleri

3. aşama deneylerinde belirlenen optimum reaksiyon koşullarında katkı maddesi olarak sodyum dodesil sülfat bileşiği ile ticari bir modifiye ajan (TMA)'nın, oluşan ürünün tane boyutuna etkisini belirlemek için deneyler yapılmıştır. Oluşacak olan ürünün %2-3'ü kadar Sodyum dodesil sülfat ve %5-15'i kadar TMA çözünme işleminin ardından ilave edilmiş ve reaksiyon belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Her iki katkı maddesi ile gerçekleştirilen deneyler sonunda süspanse ortamından numune alınmış ve tane boyutu ölçüm cihazında tane boyut dağılımı ölçülmüştür. En küçük tane boyutunun elde edildiği katkı maddesi ve optimum katkı oranı belirlenmiştir.

Optimum reaksiyon koşulları belirlendikten sonra yüksek karıştırma ve kesme hızına sahip "high shear mixer" kullanılarak 2 L kapasiteye sahip ceketli paslanmaz çelik reaktör kullanılarak kapalı sistemde tane boyutu küçültme çalışmaları yapılmıştır (Resim 3.2). İlk olarak karıştırma hızının tane boyutuna etkisini görmek amacıyla katkı maddesi ilave edilmeden optimum reaksiyon koşullarında deney yapılmış olup daha sonra optimum katkı maddesi ilavesiyle deneyler gerçekleştirilerek tane boyutu ölçüm işlemleri yapılmıştır. Yüksek karıştırma hızı reaksiyon hızını artırdığı için reaksiyon süresi 2,5 saat olarak belirlenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda reaksiyon sıcaklığında katı ürün elde etmek amacıyla vakum filtrasyonu ile süzülerek katı ve sıvı fazları ayırma işlemi yapılmak istenmiş fakat kullanılan hiçbir filtre kağıdından süzme işlemi gerçekleştirilememiştir. Bu sebeple santrifüj yardımıyla ayırma işlemleri tamamlanmıştır. Santrifüj işlemi 5 dakika ve 9000 rpm hızında 4 set olacak şekilde 50 ml falkon tüpler yardımıyla yapılmıştır. 1. sette 25°C'deki çinko borat süspansiyonundan sadece katı sıvı ayrımı, 2. ve 3. sette ise katı ürün üzerindeki safsızlıklardan kurtulmak için suyla yıkama işlemi yapılmıştır. Son olarak katı sıvı ayrımı yapılan ve yıkanan katı numuneler izopropil alkol yardımıyla çıkarılarak bir beher içerisine alınmış ve karıştırma işlemi yapılarak vakumda altında katı ve sıvı fazlarına ayrılmıştır. Elde edilen ürün kurutulmuştur. Kuru numuneler tane boyutu ölçüm cihazında tane boyutu ölçülerek epoksi reçinelere katkılanmak için paketlenmiştir.



Resim 3.2. Tane boyutu küçültme deneyleri deney düzeneği

Epoksi reçine kompoziti oluşturma ve karakterizasyon deneyleri

Epoksi reçinelere, ticari ve optimum reaksiyon koşullarında sentezlenen çinko borat katkılanarak epoksi reçineli kompozitler üretilmiştir. Kompozitlerin limit oksijen indeksi (LOI), dikey yanma davranışı (UL-94), çekme mukavemeti ve basma dayanımı testleri yapılmıştır.

Kompozitlerin oluşturulması

Tez çalışması kapsamında, farklı oranlarda ticari ve sentezlenen ürün katkılanarak 12 farklı kompozit üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin özelliklerinin değişimini kıyaslayabilmek için, katkısız epoksi kompozitler de üretilmiştir. Çalışmada üretilen kompozitler ve oranları Çizelge 3.4'te yer almaktadır.

Çizelge 3.4. Oluşturulan kompozitler ve oranları

Kompozit	Reçine (g)	Sertleştirici (g)	Çinko Borat (g)
Saf Epoksi	100	30	-
%1 SÇB	100	30	1
%3 SÇB	100	30	3
%5 SÇB	100	30	5
%10 SÇB	100	30	10
%15 SÇB	100	30	15
%20 SÇB	100	30	20
%1 TÇB	100	30	1
%3 TÇB	100	30	3
%5 TÇB	100	30	5
%10 TÇB	100	30	10
%15 TÇB	100	30	15
%20 TÇB	100	30	20

Çizelge 3.4 verileri kullanılarak hazırlanan epoksi reçine-çinko borat kompozit çözeltileri yaklaşık 10 dakika “high shear mixer” ile karıştırıldıktan sonra sertleştirici ilave edilmiş ve yoğunlaşana kadar karıştırılarak kalıplara dökülmüştür. Karıştırmadan kaynaklı oluşan hava kabarcıklarının yüzeye çıkması için 24 saat süre ile oda koşullarında kürleme işlemi yapılmıştır. 24 saatin ardından numuneler etüvde 80 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile kürleme işlemine tabi tutulmuş ve nihai kompozitler üretilmiştir.

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi

LOI testi malzemelerin yanıcılığını belirlemek için ASTM D 2863, ISO (International Organization for Standardization: Uluslararası Standardizasyon Örgütü) 4589-2 ve NES714 Standartlarına göre uygulanır. LOI testi, normal sıcaklıklarda ve özel koşullarda numunenin tutuşmasına neden olan ve tutuşmasının 3 dakika devam ettiği oksijen ve azot kombinasyonundaki en düşük oksijen konsantrasyonudur. Oksijen indeksi yüksek olan numune, en düşük yanıcılık özelliğine sahiptir. Bu testte numune dikey olarak cihazın cam kolonunun ortasına yerleştirilir. Oksijen konsantrasyonu numunenin uygulama koşullarına göre seçilir ve numune 30 saniye boyunca aleve maruz bırakılır. Bu test, oksijen konsantrasyonu numunelerin tutuşması için gereken minimum seviyeye ve 3 dakika boyunca stabilitesine ulaşana kadar devam ettirilir [46].

UL-94 testi

Dikey yanma testi (UL-94 V), dikey olarak tutuşma eğilimini belirlemek için yapılan bir laboratuvar testidir. Test, alevin uygulanmasından sonra malzemenin reaksiyonunu doğrudan somut olarak değerlendirebilir. ASTM D3801 standardına göre (UL-94 standardına eşdeğer), 125 x 13 x 125 mm^3 boyutlarında üç numune gerekmektedir. Numune 10 saniye süreyle iki kez aleve maruz bırakılır. Numunenin yanma ve parlama süresi ile damlamanın olup olmadığı kaydedilir. Alev uygulandıktan sonra ilk 10 saniye alev süresinden sonra (t_1) ve sonra parlama süresi (t_2), ikinci 10 saniye uygulandıktan sonra ve alev uygulaması durdurulduktan sonra yanan parçanın kızarması (kızdırma zamanı, t_3) not alınır. Standarda göre, test sonuçları Çizelge 3.5 'te olduğu gibi V-0, V-1, V-2 veya BC olarak farklı derecelerde sınıflandırılabilir [46].

Çizelge 3.5. Yanma testinin malzeme sınıflandırması [48].

Test Kriterleri	V-0	V-1	V-2
Her numune için parlama süresi t_1 ve t_2	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Genel parlama süresi (beş numune için t_1 ve t_2)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
İkinci alev uygulamasından sonra her numune için parlama süresi ve yanma sonrası süre (t_2+t_3)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Tutma çubuğuna kadar her numunenin parlaması ve yanma sonrası süresi	Hayır	Hayır	Hayır
Alevli parçacıklar veya damlacıklar nedeniyle pamuklu işaretleyicilerin tutuşması	Hayır	Hayır	Evet

3.3. Karakterizasyonda Kullanılan Test ve Ölçümler

Sınır oksijen indeksi (LOI) testi

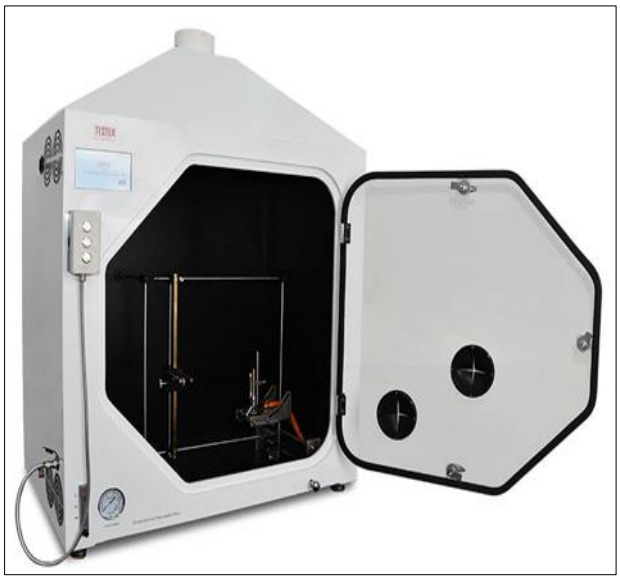
Her malzemenin yanmaya devam edebilmesi için oksijene ihtiyacı vardır. Ayrıca her malzemenin yanması için gerekli olan oksijen miktarı değişiklik göstermektedir. Bu yüzden genellikle malzemelerin yanıcılığını incelemek için ihtiyaç duyulan bir oksijen ve azot karışımındaki minimum oksijen konsantrasyonuna LOI denir. Ham epoksi reçine kompoziti, epoksi reçine ile farklı yüzdelerde sentezlenmiş ve ticari çinko borat ile karıştırılarak hazırlanan epoksi reçine kompozit numunelerinin LOI testleri, ASTM D 2863 standardına uygun olarak Fire Technical marka cihaz ile yapılmıştır.



Resim 3.3. LOI cihazı

Dikey alev testi cihazı

Dikey alev testi - UL9 Dikey alev testleri, numunelerin sahip olduğu potansiyel yanıcılığını belirlemek için kullanılabilir. Bu testte saf ve belli yüzdelerde çinko borat katkılanmış epoksi reçine kompozitlerin, ASTM D38-01 standardına göre bir UL94 yanıcılık test cihazı Textex TF328 üzerinde test edilmiştir. Numuneler düşey konumda numune tutucuya yerleştirilmiş ve dikey alev uzunluğu 2 cm uzunluğunda oda sıcaklığında 12 saniye boyunca dikey bir konumda ateşlenmiştir. Hazırlanan saf ve çinko borat katkılı epoksi kompozitlerin alevli yanma, içten yanma ve damlama davranışları gözlemlenerek kaydedilmiştir.



Resim 3.4. UL94 dikey ve yatay yanıcılık test cihazı TF328

X ışını kırınım (XRD) spektroskopisi

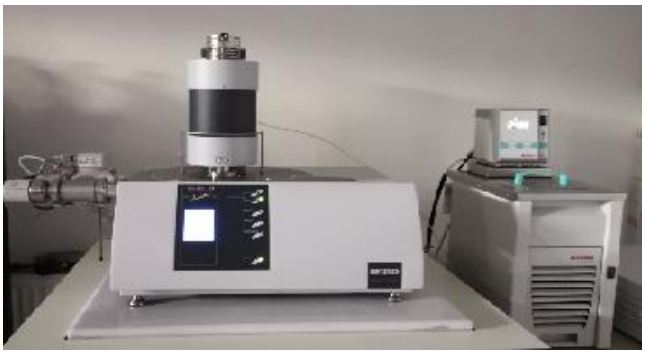
Deneylerin 1.bölümünde elde edilen çinko borat bileşiklerinin kristal yapılarını analiz etmek için X-ışını kırınım (XRD) spektroskopisi kullanılmıştır. XRD desenleri, 40 kV ve 45 mA'da bir Malvern Panalytical Empyrean marka cihaz kullanılarak kaydedilmiştir.



Resim 3.5. Malvern panalytical empyrean marka XRD cihazı

Termogravimetrik analiz (TGA)

Deneylerin 1.bölümünde optimum reaksiyon koşullarında son olarak elde edilen çinko borat bileşiğinin termal özelliklerinin belirlenmesinde ve sıcaklık ile yapıda gerçekleşen değişimlerin incelenmesi için Netzsch marka STA 449 F3 Jupiter model TGA cihazı kullanılmıştır. Çinko borat bileşiğinin analizleri 25-800°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.6. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

pH ölçümü

Boraks dekahidrat çözeltisi reaksiyon sıcaklığına getirildikten sonra reaksiyon parametrelerinden başlangıç koşulu pH ayarlaması için çözeltiye H_2SO_4 ilavesiyle pH ölçümü yapılmıştır. Ölçümler için OHAUS (starter 300) markalı pH metre cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.7. pH metre cihazı

Tane boyutu ölçüm testi

Deneylerin 1.bölümünde çözeltilerden yaş olarak alınan çinko borat numunelerin ve kuru olarak elde edilen çinko borat numunelerin tane boyutu ölçümleri homojen bir dağılım elde edilebilmesi amacıyla 1900 rpm karıştırma hızında Mastersizer 3000 tane boyutu ölçüm cihazında yapılmıştır.



Resim 3.8. Tane boyutu ölçüm cihazı

Yaş analiz testi

1. Aşama deneyleri ve deney sonuçlarında elde edilen ürünlerin sodyum analizleri ICP-OES cihazı (Resim 3.9) ile belirlenmiştir.



Resim 3.9. Thermo Scientific/iCAP 7000 Marka ICP-OES metal analiz cihazı

Çekme testi

Çekme testi ASTM D 638 standartlarına uygun olarak hazırlanan numunelerin, tek eksende, belirli hız ve sabit bir sıcaklık altında numunelerin kopuncaya dek çekilmesine dayanan, malzemelerin sahip oldukları mekanik özelliklerin belirlenmesinde sıklıkla kullanılmakta olan bir testtir.

Çekme testi cihazı, birbirine göre hareket edebilen ve deney numunelerinin yerleştirilmiş olduğu iki adet çeneye sahiptir. Çalışma prensibi, çenelerden biri sabit hızda çekilmesine ve numune üzerine farklı oranlarda çekme kuvveti uygulamasına dayanmaktadır. Bunun sonucunda kuvvete karşılık gelen uzama miktarının kaydedilmesiyle test tamamlanmaktadır [49]. Çalışma kapsamında, çekme testi Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda Shimadzu AG-1 test cihazında gerçekleştirilmiştir.

Üç eksenli eğme testi

Üç noktalı eğme testi, ASTM D 760 standartlarına göre yapılmıştır. Numunenin iki destek noktası üzerine yerleştirilmesi ve daha sonra orta nokta üzerinden bir kuvvet uygulanması

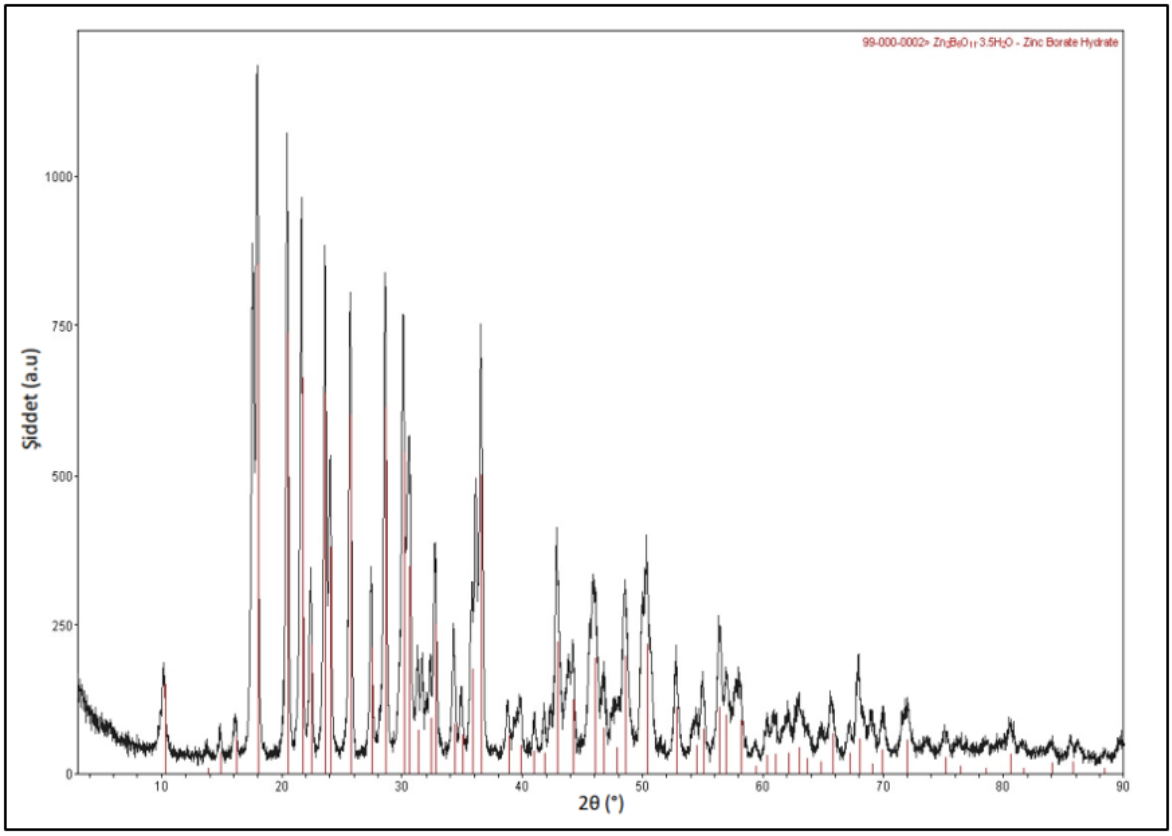
prensibine dayanmaktadır [49]. Çalışma kapsamında, çekme testi Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda Shimadzu AG-1 test cihazında gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.10. Çekme ve üç nokta eğme testleri cihazı

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

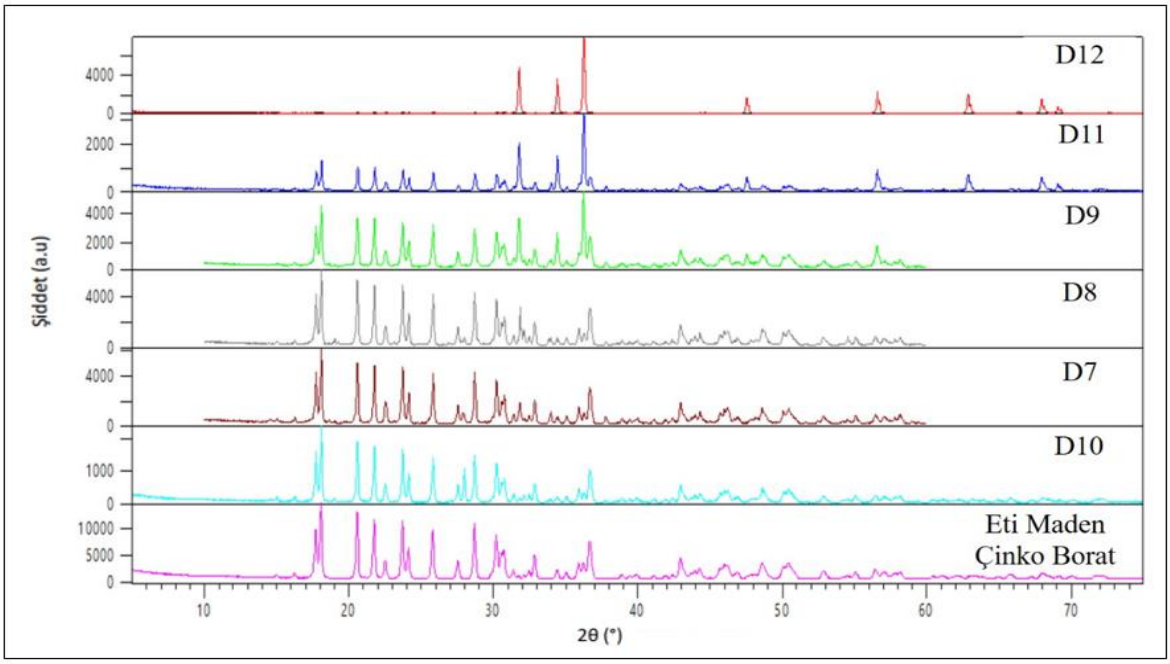
Tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen 1. aşama deneyleri neticesinde elde edilen ürünlerin yapısının belirlenmesi için XRD analizleri yapılmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen çinko boratın ticari $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ kompozisyonuna sahip çinko borat ile karşılaştırılabilmesi için Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünden temin edilen ETİ-ZnBor (12767-90-7 CAS Numaralı) kullanılmıştır. Ticari ürüne ait XRD deseni Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü ETİ-ZnBor (12767-90-7 CAS Numuralı) XRD deseni [50]

1. Aşama deneylerinde ilk olarak boraks çözeltisi 80°C'de suda doygun çözelti olarak çözünecek şekilde hazırlanmış olup 1/3 oranında su fazlası ilave edilerek 95°C'de çözme işlemi yapılmıştır. Suda çözünmüş boraks çözeltisinin pH değeri 9,3 olarak ölçülmüştür. Çözelti ortamına ilave edilen derişik H_2SO_4 (%96) ile çözeltideki tetraborat anyonları ($3[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$) H_3BO_3 yapısına dönüşmektedir. Bu aşamanın ardından H_3BO_3:ZnO 3:1 olacak şekilde ZnO çözelti ortamına ilave edilmiştir. Son olarak çözeltide oluşan borik asit

ile ZnO katısının tepkimesiyle $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O_{(k)}$ katısı üretilmektedir. 1. Aşama deneylerinde elde edilen ürünlerin XRD desenleri Şekil 4.2'deki gibidir.



Şekil 4.2. 1. Aşama deneylerinde tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen başlangıç pH değerlerinde elde edilen ürürünün ve ticari çinko borat bileşiğinin XRD desenleri

1. Aşama deneylerinde elde edilen ürünlerde safsızlık olarak teşkil eden sodyum miktarını belirlemek için ICP-OES analizi yapılmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Aşama deneylerinde tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen başlangıç pH değerlerinde elde ürünlerin ICP-OES analiz sonuçları

Numune Adı	Sodyum (Na) Miktarı		% Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) Miktarı
	mg/kg	%Na	
D-7	33023,24	3,30	10,20
D-8	31683,63	3,17	9,79
D-9	22434,76	2,24	6,93
D-10	31017,28	3,10	9,58
D-11	28820,30	2,88	8,90
D-12	23088,67	2,31	-

Deney 12'nin (D12) XRD'i deseni (Ek-1) incelendiğinde, %87 oranında reaksiyona girmemiş ZnO ve çok az miktarda $Na_2B_4O_7.10H_2O$ kaldığı ve yaklaşık %12 oranında $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ kompozisyonunda çinko borat bileşiği elde edildiği görülmüştür. $Na_2B_4O_7.10H_2O$ piklerinin görülmesi, borakstaki sodyum iyonlarıyla tepkimeye girecek sülfirik asitin ortamda yeteri miktarda olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. %87 oranında ZnO piklerinin görülmesi ise pH değerinin 7 olduğu ortam koşullarında triborat anyonlarının oluşması için kondensasyon reaksiyonlarının tam olarak oluşmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir [6]. Bu yüzden de bu başlangıç pH değeri optimum değer olarak belirlenmemiştir.

Deney 11'in (D11) XRD desenini (Ek-2) incelendiğinde, %23,2 oranında reaksiyona girmemiş ZnO, %8,7 (ICP-OES analiz sonucu %8,9 Na_2SO_4) oranında Na_2SO_4 ve %68,1 oranında $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ kompozisyonunda çinko borat bileşiği elde edildiği görülmüştür. %23,2 oranında ZnO piklerinin görülmesinin sebebi ise başlangıç pH değerinin 6 olduğu ortam koşullarında triborat anyonlarının oluşması için kondensasyon reaksiyonlarının tam olarak oluşmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir [6]. pH=7 başlangıç koşullarına göre pH=6 başlangıç koşulunda ortama ilave edilen daha fazla H_2SO_4 ile borik asit molekülleri tam olarak oluşmasa da triborat polianyonlarını kısmen oluşturduğu ve ZnO katı yüzeyinde difüzyon reaksiyonunun %68,1 oranında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Yine ortama ilave edilen H_2SO_4 boraks yapısında bulunan tüm sodyum iyonuyla Na_2SO_4 bileşiği oluşturduğu, dolayısıyla ortamda serbest sodyum iyonunun kalmadığı değerlendirilmiştir. Ayrıca Na_2SO_4 aşırı doygunluğa ulaşarak katı üründe safsızlık teşkil ettiği XRD deseninde ve ICP-OES analiz sonucunda görülmüş, dönüşüm tam olmadığı için pH= 6 başlangıç koşulu ile yapılan deneylerde bu pH değeri optimum değer olarak alınmamıştır.

Deney 9 (D9)'un XRD desenine bakıldığında (Ek-3), %86,7 oranında $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ kompozisyonunda çinko borat bileşiği elde edildiği ve %13,3 (ICP-OES analiz sonucu %6,93 Na_2SO_4) oranında Na_2SO_4 bileşiği oluştuğu görülmüştür. Katı üründe reaksiyona girmemiş ZnO bulunmadığı XRD deseninde görülmüştür. Na_2SO_4'ın katı üründe var olması ortam koşullarının Na_2SO_4'ın oluşması ve aşırı doygunluğa erişmesi için ideal olduğu anlamına gelmektedir. Bu oluşum reaksiyon verimini düşürdüğü için bir sonraki deneylerde başlangıç pH değeri 5 optimum koşul olarak seçilmemiştir.

Deney 8 (D8)'in XRD desenine bakıldığında (Ek-4), %84,1 oranında $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ kompozisyonunda çinko borat bileşiği elde edildiği, %8,9 (ICP-OES analiz sonucu %9,79 Na_2SO_4) oranında Na_2SO_4 bileşiği oluştuğu ve %7 oranında bir sodyum pentaborat bileşiği olan sborgite $Na[B_5O_6(OH)_4].3H_2O$ oluştuğu görülmüştür. Sborgite bileşiğinin oluşması ortamda pentaborat polianyonlarının varlığını göstermektedir [6]. Katı üründe Na_2SO_4 safsızlığının var olması aşırı doygunluğa ulaşan Na_2SO_4 bileşiklerinin kristallendiğini, nüklei halindeki Na_2SO_4 bileşiklerinin ise iyonlarına ayrışıp ortamdaki pentaborat anyonları ile reaksiyona girip sborgite bileşiğini oluşturduğu varsayılmaktadır. Bu yüzden pH=4 başlangıç koşulu optimum reaksiyon koşulu olarak seçilmemiştir.

Deney 7 (D7)'nin XRD desenine bakıldığında (Ek-5), %89,9 oranında $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ kompozisyonunda çinko borat ve %10,1 (ICP-OES analiz sonucu %10,2 Na_2SO_4) oranında ise Na_2SO_4 bileşiklerinin oluştuğu görülmüştür. Bu oranlara bakıldığında ortamda Na_2SO_4 haricinde başka bir safsızlık olmadığı ve dönüşüm oranı diğer koşullara nazaran daha çok olduğu için başlangıç koşulu olarak pH=3 optimum koşul olarak belirlenerek bu koşulda 2. aşama deneylerine geçilmiştir.

Deney 10 (D10)'un XRD desenine bakıldığında (Ek-6), %98,4 oranında $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ kompozisyonunda çinko borat ve %1,6 (ICP-OES analiz sonucu %9,58 Na_2SO_4) oranında Na_2SO_4 bileşiklerinin oluştuğu görülmüştür. Bu şartlarda Na_2SO_4 safsızlığı haricinde başka bir safsızlık görülmemiştir. Bundan dolayı bu başlangıç pH=2 koşulu 2. aşama deneyleri için optimum koşul olarak belirlenmiştir.

Deneylerin 2. aşamasında ise 1. aşamada belirlenen optimum başlangıç pH koşullarında deneyler Çizelge 3.2 reaksiyon koşullarına göre reaksiyon verimini belirlemek için yapılmıştır**.** Reaksiyon verimi ICP-OES analiz sonuçlarına göre yapılmıştır. Başlangıç pH=2 koşullarında yapılan deneyde reaksiyon verimi %43,4 ve başlangıç pH=3 koşullarında yapılan deneyde reaksiyon verimi %54,7'dir. Reaksiyon verimleri arasında fark olmasına rağmen bu başlangıç pH değerlerinde tane boyut dağılımının değişimini görmek için 3. aşama deneyleri Çizelge 3.3 reaksiyon koşullarında yapılmıştır. pH=2 başlangıç koşulu ile yapılan deneylerin reaksiyon koşulları ve tane boyut dağılımları Çizelge 4.2'deki gibidir.

Çizelge 4.2. pH=2 başlangıç koşulu ile yapılan deneylerin tane boyut dağılımları

Deney Adı	pH	Deney Sıcaklığı (°C)	Deney Süresi (saat)	Tane Boyutu	Tane Boyutu Değeri (µm)
Deney 19	2	95	1	D90	96
				D50	17,5
				D10	2,38
Deney 20	2	95	2	D90	26,5
				D50	11,3
				D10	3,24
Deney 21	2	95	3	D90	19,9
				D50	9,69
				D10	2,84
Deney 16	2	95	4	D90	21,2
				D50	9
				D10	2,36
Deney 17	2	95	5	D90	25,7
				D50	8,75
				D10	2,02
Deney 18	2	95	6	D90	18,5
				D50	4,2
				D10	1,13

Çizelge 4.2’ye bakıldığında en düşük tane boyutuna Deney 18’de ulaşıldığı görülmektedir.

pH=3 başlangıç koşulu ile yapılan deneylerin reaksiyon koşulları ve tane boyut dağılımları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. pH=3 başlangıç koşulu yapılan deneylerin tane boyut dağılımları

Deney Adı	pH	Deney Sıcaklığı (°C)	Deney Süresi (saat)	Tane Boyutu	Tane Boyutu Değeri (µm)
Deney 27	3	95	3	D90	22,8
				D50	12
				D10	5,41
Deney 22	3	95	4	D90	21,6
				D50	7,74
				D10	2,23
Deney 23	3	95	5	D90	19
				D50	4,5
				D10	1,41
Deney 24	3	95	6	D90	30,4
				D50	6
				D10	1,78

Çizelge 4.3'e bakıldığında en düşük tane boyutuna Deney 23'te ulaşıldığı görülmektedir.

Bu iki parametrede deney sonuçları karşılaştırıldığında, partikül boyut dağılımlarında bariz bir farkın olmadığı görülmektedir. Bu yüzden çinko borat üretiminde, asit sarfiyatını en aza indirmek ve reaksiyon veriminden dolayı pH=3 başlangıç koşulu optimum pH olarak seçilmiştir.

Tane boyutu küçültme deneyleri, belirlenen optimum reaksiyon koşullarında katkı maddesi SDS ve TMA'ın oluşan ürünün tane boyutuna etkisini belirlemek için yapılmıştır (Resim 3.1). Optimum pH=3 koşullarında, %2-3 SDS bileşiği katkılanmış ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda süspanse çözeltiden numune alınarak tane boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.4'teki gibidir.

Çizelge 4.4. %2 (%2 SDS) ve %3 (%3 SDS) katkılanmış çinko borat bileşiklerinin tane boyut dağılımı analiz sonuçları

Deney Adı	Tane Boyutu	Tane Boyutu Değeri (µm)
%2 SDS	D90	21,5
	D50	12,8
	D10	7,19
%3 SDS	D30	22,8
	D70	12,9
	D110	7,36

Analiz sonuçları SDS bileşiğinin oluşan ürünün tane boyutunu arttırdığını göstermektedir. Bu yüzden bir sonraki deneylerde SDS bileşiği katkı maddesi olarak seçilmemiştir. İkincil bir katkı maddesi olarak seçilen TMA bileşiği de %5-15 aralığında boraks çözeltisine ilave edilmiş ve reaksiyon belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda numuneler alınarak tane boyut dağılımları ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.5'teki gibidir.

Çizelge 4.5. Kütlece %5-15 TMS katkılı deneylerin tane boyut dağılımları

% Katkı Oranı	pH	Deney Sıcaklığı (°C)	Deney Süresi (saat)	Tane Boyutu	Tane Boyutu Değeri (µm)
5%	3	95	5	D90	7,33
				D50	2,07
				D10	0,43
6%	3	95	5	D90	43,6
				D50	5,57
				D10	0,245
6,50%	3	95	5	D90	12,6
				D50	6,49
				D10	2,87
7,50%	3	95	5	D90	9,46
				D50	4,7
				D10	1,97
10%	3	95	5	D90	7,64
				D50	1,93
				D10	0,349
15%	3	95	5	D90	10,05
				D50	5,33
				D10	2,01

Çizelge 4.5 verileri ortama ilave edilen TMA bileşiği ürünün tane boyutunu küçültmüştür. En küçük partikül boyutunu veren TMA katkı miktarı %10 olarak seçilmiş ve tane boyutu küçültme deneylerine bu oranda katkılanarak devam edilmiştir.

Tane boyutunu en aza indirmek için yüksek karıştırma hızına sahip olan "high shear mixer" kullanarak pH=3 ve %10 TMA katkılı optimum reaksiyon koşullarında deneyler yapılmıştır. TMA katkısız ortamda bir deney ve %10 TMA katkılı ortamda iki deney "high shear mixer" ile 10 000 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Deneylerin tane boyut dağılımları analiz sonuçları Çizelge 4.6'daki gibidir.

Çizelge 4.6. %10 TMA katkılı ve katkısız "high shear mixer" ile yapılan deneylerin tane boyut dağılım sonuçları

Deney Adı	Tane Boyutu	Tane Boyutu Değeri (µm)
TMA Katkısız	D90	4,81
	D50	2,515
	D10	1,135
%10 TMA 1. Deney	D90	2,36
	D50	0,481
	D10	0,113
%10 TMA 2. Deney	D90	2,51
	D50	0,426
	D10	0,0515

Çizelge 4.6 verileri, TMA katkılamasının oluşan ürünün tane boyutunu, tane boyut dağılım verileri olan D90 değerini yaklaşık %50, D50 değerini ise yaklaşık %80 oranında küçülttüğünü göstermektedir. Aynı zamanda katkısız numunenin %7'si, katkılı numunenin ise %70'inin 1 µm altında olduğu yapılan tane boyutu analiz sonuçlarında görülmektedir (Ek-12,13,14).

Ardından aynı şartlar altında süspanse ortamından alınan numune ile santrifüj edilerek ayrılıp kurutulan katı ürünün tane boyut değimini görmek için 3. bir deney yapılmıştır. Deneyin tane boyut analiz sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. %10 TMA katkılı süspanse ortamında alınan ve kurutulup katı halde elde edilen ürünlerin tane boyut dağılım analiz sonuçları

Deney Adı	Tane Boyutu	Tane Boyutu Değeri (μm)
%10 TMA Çözelti	D90	2
	D50	0,366
	D10	0,0532
%10 TMA Kuru Katı	D90	2,66
	D50	0,707
	D10	0,108

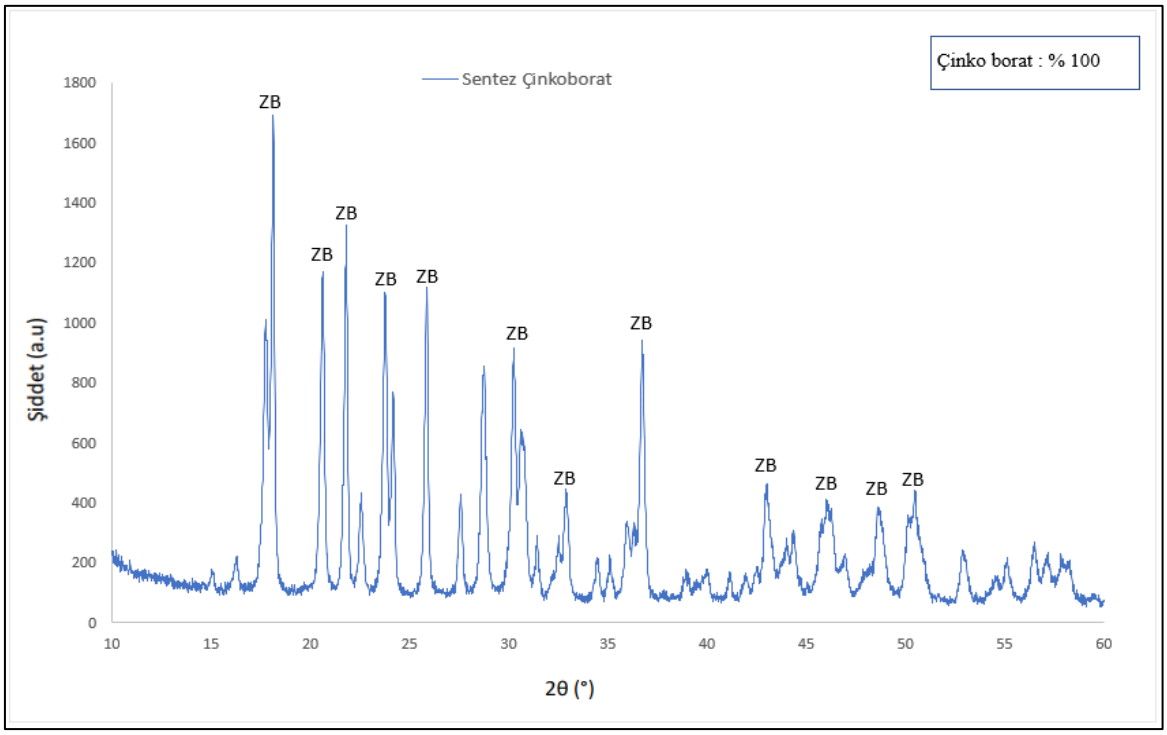
Bu iki analiz sonucu karşılaştırıldığında tane boyut dağılımının çok az değiştiği görülmektedir. Bu değişim santrifüj ile ayırma-yıkama işleminde ve izopropil alkol yardımıyla filtrasyon işleminde çok daha küçük partiküllerin filtrat sıvısında kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı zamanda kurutma aşamasında katı numunelerde, aglomerasyonun (partiküllerin birbirine bağlanması, yapışması, tek bir partikül gibi davranması ve bir kuvvet uygulandığında partiküllerin ayrışmaması) olmadığı, agregasyon (partiküllerin topaklanması, bir kuvvet uygulandığında partiküllerin dağılarak ayrı ayrı partikül oluşturması) sorununun yaşandığı görülmüştür. Çinko borat üretiminde en büyük sorunun, çözelti ortamında ve kurutma aşamasında aglomerasyonun gerçekleşmesinden dolayı tane boyutunun olağandan fazla görülmesidir. Bu yüzden bu çalışma esnasında kurutma aşamasında aglomesrasyon sorunu olmadığı gözlemlendikten sonra çözelti ortamında da aglomerasyonun olup olmadığını gözlemlemek amacıyla başka bir deney daha yapılmıştır. Optimum reaksiyon koşullarında yapılan bu deneyde reaksiyon sonunda çinko borat süspansiyonundan numune (%10 TMA RSÇN) alınıp tane boyutu analizi yapıldıktan sonra çözeltinin tamamı bir behere alınıp üstü kapatılarak süspansiyon 15 gün bekletilmiştir. Bu süre sonunda tam karıştırma yapılıp 2. bir numune (%10 TMA 15 GSÇB) alınarak tane boyutu analizi yapılmıştır. Süspansiyon sonra santrifüj yardımıyla katı-sıvı ayrımına tabi tutulup kurutulduktan sonra kuru katı ürün (%10 TMA 15 GSKN) üzerinde de tane boyutu analizi yapılmıştır. Elde edilen tane boyutu analiz sonuçları Çizelge 4.8'deki gibidir.

Çizelge 4.8. %10 TMA katkılı; reaksiyon sonu süspansiyon (%10 TMA RSÇN), 15 gün sonra süspansiyon (%10 TMA 15 GSÇN) ve 15 gün sonra katı ürün (%10 TMA 15 GSÇN) numunelerinin tane boyut dağılım analiz sonuçları

Deney Adı	Tane Boyutu	Tane Boyutu Değeri (µm)
%10 TMA RSÇN	D90	2,15
	D50	0,529
	D10	0,119
%10 TMA 15 GSÇN	D90	2,64
	D50	0,674
	D10	0,102
%10 TMA 15 GSKN	D90	2,02
	D50	0,309
	D10	0,0786

Tane boyutu analiz sonuçları incelendiğinde süspansiyon ortamında partiküllerin aglomerasyona uğramadığı sonucuna varılmıştır. Kuru numunenin yaş numunelere göre partikül boyutunun bir nebze küçülmesinin sebebi olarak; tane boyutu analizi ölçüm esnasında sadece kuru numunenin ölçüm esnasında 1 dakika ultrason verilmiş olması ve egrega olan tanelerin bu esnada açılmasında kaynaklandığı düşünülmektedir.

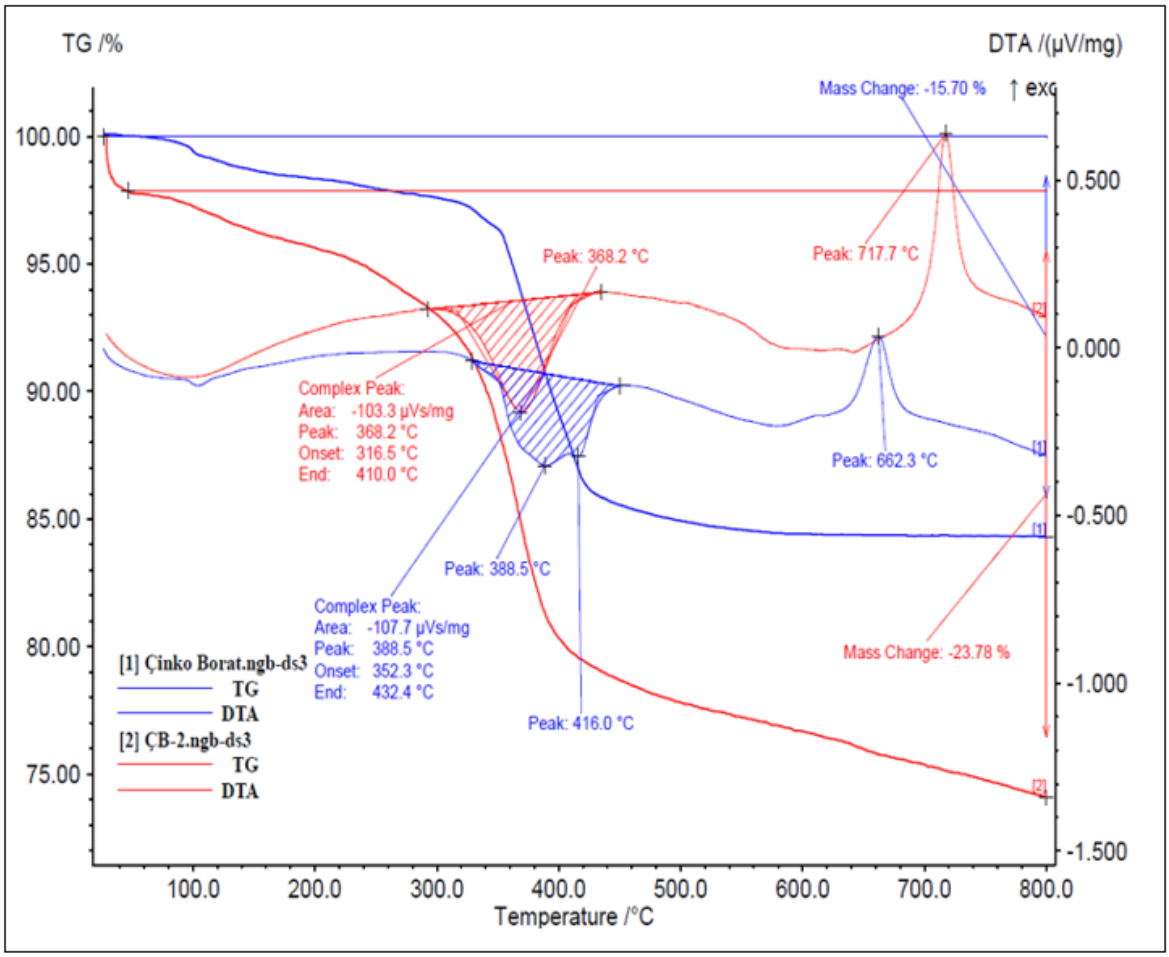
Yapılan deneyler sonucunda en küçük tane boyut dağılımlı ürün elde edilmiştir. Elde edilen nihai ürünün XRD analiz sonucu Şekil 4.3’teki gibidir.



Şekil 4.3. Optimum deneysel koşullarda elde edilen nihai ürünün XRD deseni

Nihai ürünün XRD sonucuna bakıldığında Şekil 4.1'de gösterilen Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün 12767-90-7 CAS numaralı ETİ-ZnBor ticari isimli çinko borat bileşiğinin XRD deseni ile aynı olduğu görülmektedir. Elde edilen nihai ürünün ICP-OES analiz sonucunda %0,67 oranında Na elementi (%2,08 Na_2SO_4) safsızlığı belirlenmiştir. Ürünün XRD ve ICP-OES analizleri sonucunda %97,92 saflıkta çinko borat ($2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) bileşiği olduğu varsayılmaktadır.

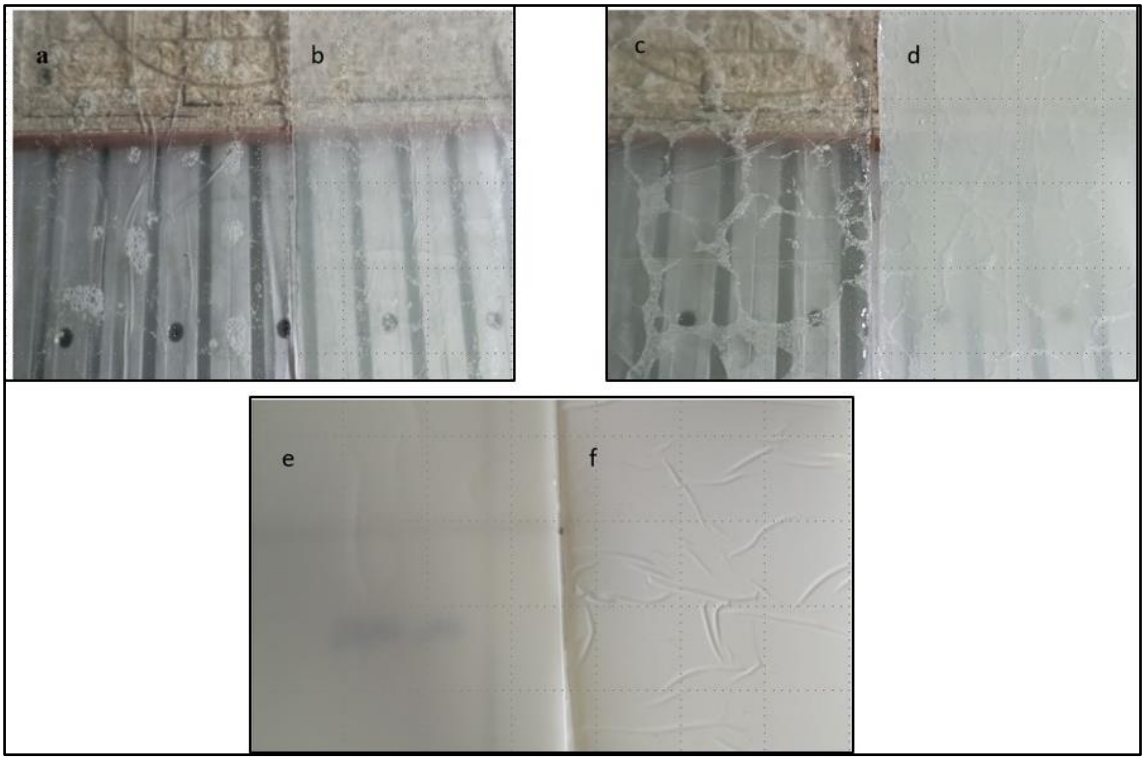
Yapılan deneylerin sonunda elde edilen nihai ürünün ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün 12767-90-7 CAS numaralı ETİ-ZnBor ticari isimli çinko borat bileşiğiyle karşılaştırmalı olarak TG-DTA analiz sonuçları da Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün 12767-90-7 CAS numaralı ETİ-ZnBor ticari isimli çinko borat ve nihai ürünün karşılaştırmalı olarak TG-DTA analiz sonuçları

TG-DTA grafiğinde, kırmızı renkli çizgiler ile tez çalışması kapsamında üretilen nihai ürünün ve mavi renkli çizgilerle ise ticari çinko borat bileşiğinin TG-DTA analiz sonuçları gösterilmektedir. Bu grafiğe bakıldığında ticari çinko borat bileşiğinin toplam kütle kaybı %15,7 iken tez çalışması kapsamında üretilen nihai ürünün kütle kaybının %23,78 olduğu görülmektedir. Bunun sebebi tez çalışması kapsamında üretilen nihai ürünün yapısında safsızlık olarak bulunan Na_2SO_4 safsızlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tez çalışması kapsamında yapılan deneyler sonucunda sentezlenen nihai ürün ve ticari çinko borat kullanılarak 12 farklı kompozit üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin özelliklerinin değişimini kıyaslayabilmek için, katkı kullanılmadan saf epoksi kompozitler üretilmiştir. Resim 4.1'de üretilen bazı epoksi reçine kompozitlerin görüntüleri verilmiştir.



Resim 4.1. Çinko borat katkılı epoksi reçine kompozitlerin a) %1 sentezlenmiş ürün katkılı, b) %1 ticari çinko borat katkılı, c) %3 sentezlenmiş ürün katkılı, d) %3 ticari çinko borat katkılı, e) %15 sentezlenmiş ürün katkılı, f)%15 ticari çinko borat katkılı görüntüleri

Resim 4.1'e bakıldığında sentezlenmiş nihai ürünün epoksi reçinede homojen olarak dağıldığı, ticari çinko boratın ise epoksi reçinede homojen olarak dağılmadığı kürleme esnasında kompozitte dibe çöktüğü görülmektedir. Bu kompozitler kullanılarak LOI, UL-94, çekme ve üç nokta eğme testleri yapılmıştır. Hazırlanan epoksi reçine kompozitleri üzerine yapılan LOI ve UL-94 test sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Hazırlanan epoksi reçine kompozitleri üzerine yapılan LOI ve UL-94 test sonuçları

Numune Adı	UL-94	LOI (%)	Yanma Süresi (saniye)
Saf Epoksi Reçine	BC	19	140
%1 SÇB	V2	21,5	100
%3 SÇB	V2	24	62
%5 SÇB	V2	24,5	37
%10 SÇB	V2	24	43
%15 SÇB	V2	22	45
%20 SÇB	V2	22,5	75
%1 TÇB	V2	20,5	75
%3 TÇB	V2	22	127
%5 TÇB	V2	22	168
%10 TÇB	V2	22	105
%15 TÇB	V2	22	140
%20 TÇB	V2	22	110

Yapılan UL-94 test sonuçlarına göre saf epoksi reçine kompozitte 10 sn alev uygulanmasından sonra alevli yanma gerçekleşip devam etmiştir. Yanma devam ederken pamuğa düşen parçacıklar pamuğun tutuşmasına neden olmuştur. Sentezlenmiş nihai ürün (SÇB) ve ticari olarak çinko borat (TÇB) katkılanmış epoksi reçine kompozitlerin tümünde alevli yanma gerçekleşmiş fakat yanma devam ederken saf epoksi reçine kompoziti gibi kısa sürede bir damlama gözlenmemiştir. Nihai ürün ve çinko borat katkılı kompozitlerde bariz bir kömür oluşumu meydana gelmiştir. Genel olarak UL-94 testlerinde bir başarı gözlenmemiştir. UL-94 testi sonucunda elde edilen kompozitlerin görüntüleri Resim 4.2'de verilmiştir.



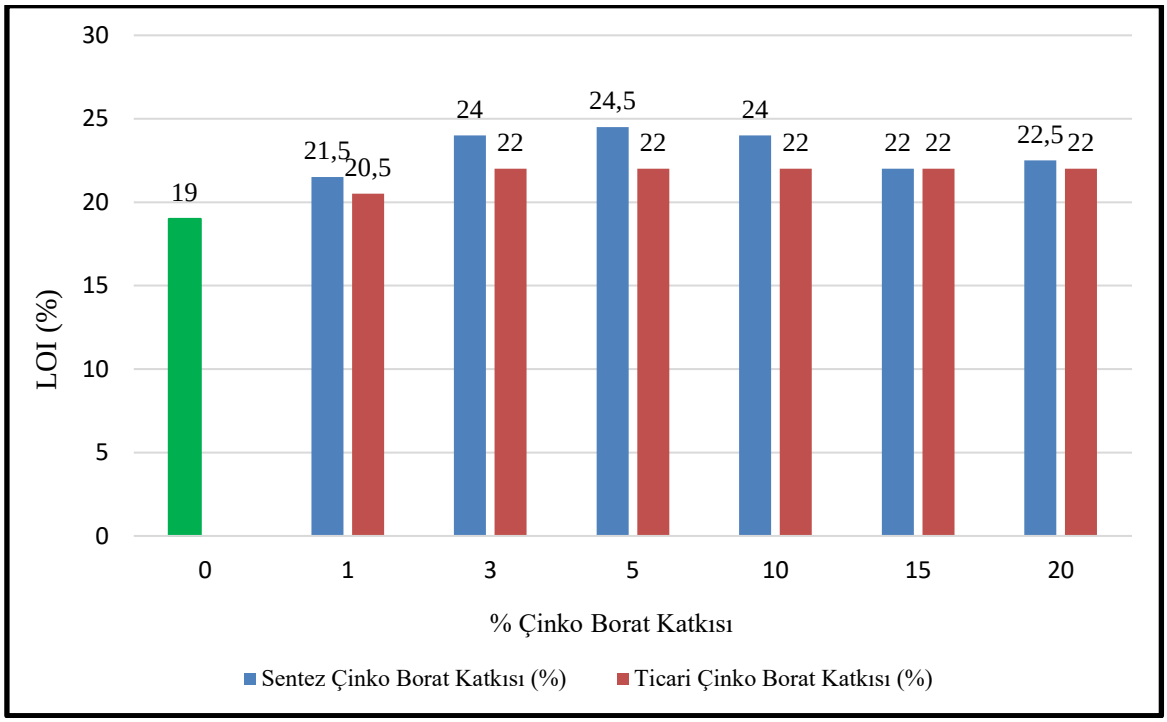
Resim 4.2. Sentezlenmiş nihai ürün katkılı epoksi reçine kompozitlerin UL-94 testi kapsamında yakma işlemi sonrasındaki a) saf epoksi reçine, b) %1, c) %3, d) %5, e) %10, f)15, g) %20 kompozit görüntüleri



Resim 4.3. Ticari çinko borat katkılı epoksi reçine kompozitlerin UL-94 testi kapsamında yakma işlemi sonrasındaki a) saf epoksi reçine, b) %1, c) %3, d) %5, e) %10, f)15, g) %20 kompozit görüntüleri

Çizelge 4.4 verilerindeki LOI test sonuçlarına bakıldığında saf epoksi reçinenin LOI değeri %19 olarak belirlenmiştir. Bu değer literatürde belirtilen geleneksel epoksi reçinenin LOI

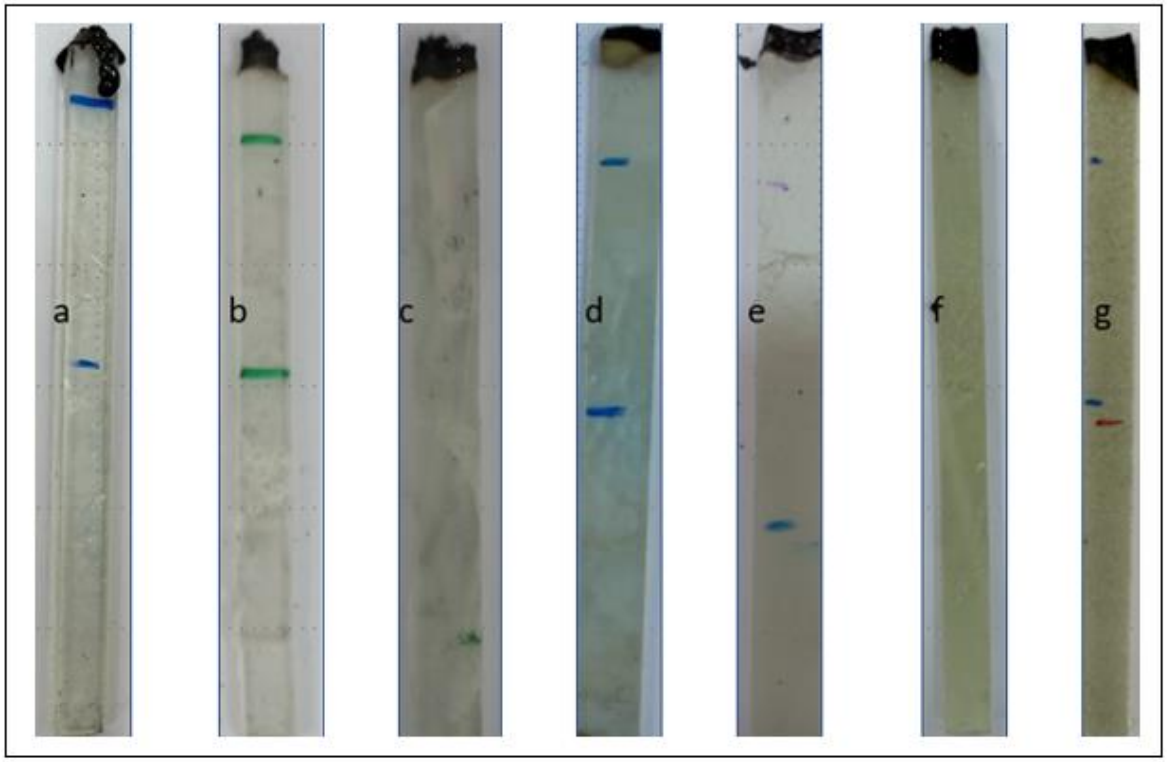
değeri olan %19,8 ile benzer sonuç göstermiştir [20,23]. Aynı zamanda damlayarak yanma gözlemlenmiştir. Şekil 4.18'de sentezlenmiş nihai ürün ve ticari çinko borat katkılanmış epoksi reçine kompozitlerin LOI değerleri karşılaştırılmıştır.



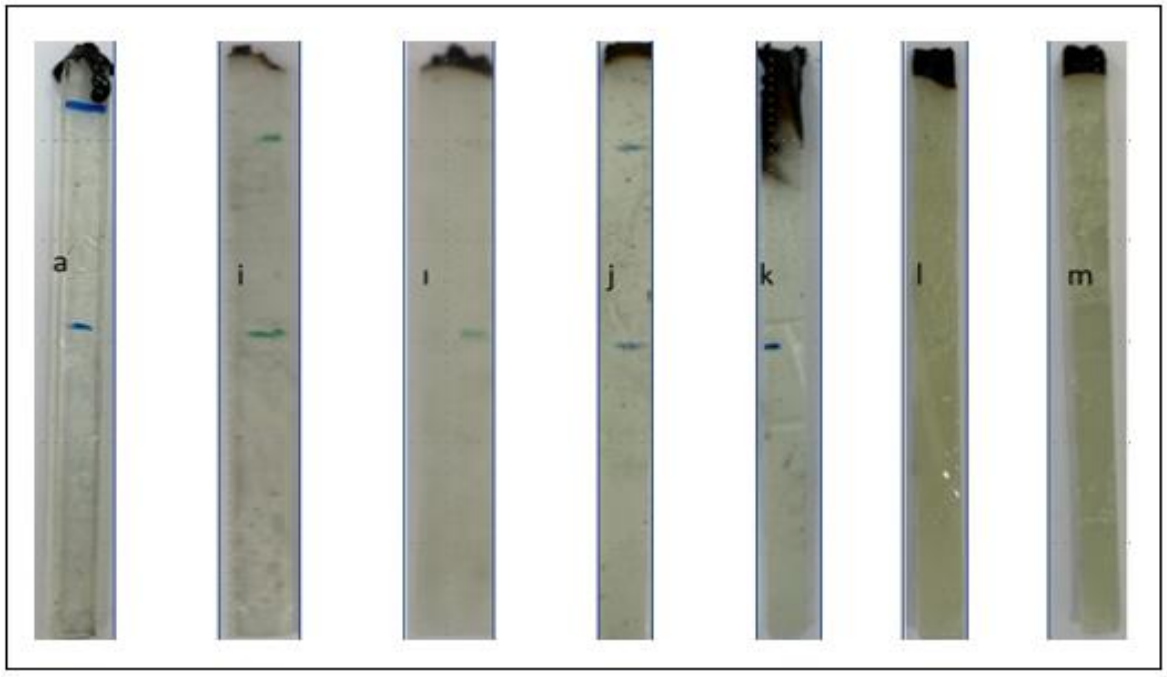
Şekil 4.5. Nihai ürün (Sentez Çinko Borat) ve ticari çinko borat katkılı epoksi numunelerin % LOI değerleri

Şekil 4.5 verilerine göre genel olarak çinko borat katkılanması epoksi reçine kompozitlerin LOI değerini yükseltmiştir. Ancak katkılama oranı arttıkça LOI değeri doğrusal olarak artmamıştır.

En yüksek LOI değerine %5 nihai ürün katkılı epoksi reçine kompozitinde ulaşılmıştır. %15 katkılama oranında nihai ürün ve ticari çinko borat katkılı kompozitlerin LOI değerleri aynıdır. Diğer tüm katkılama oranlarında nihai ürün katkılı kompozitlerinin LOI değerleri ticari çinko borat kompozitlerin LOI değerlerinden yüksek çıkmıştır. Resim 4.4 ve Resim 4.5'te LOI testleri sonucunda nihai ürün ve ticari çinko borat katkılı kompozitlerin görüntüleri verilmiştir.



Resim 4.4. Nihai ürün katkılı epoksi reçine kompozitlerin LOI testi kapsamında yakma işlemi sonrasındaki a) saf epoksi reçine, b) %1, c) %3, d) %5, e) %10, f)15, g) %20 görüntüleri



Resim 4.5. Ticari çinko borat katkılı epoksi reçine kompozitlerin LOI testi kapsamında yakma işlemi sonrasındaki a) saf epoksi reçine, b) %1, c) %3, d) %5, e) %10, f)15, g) %20 görüntüleri

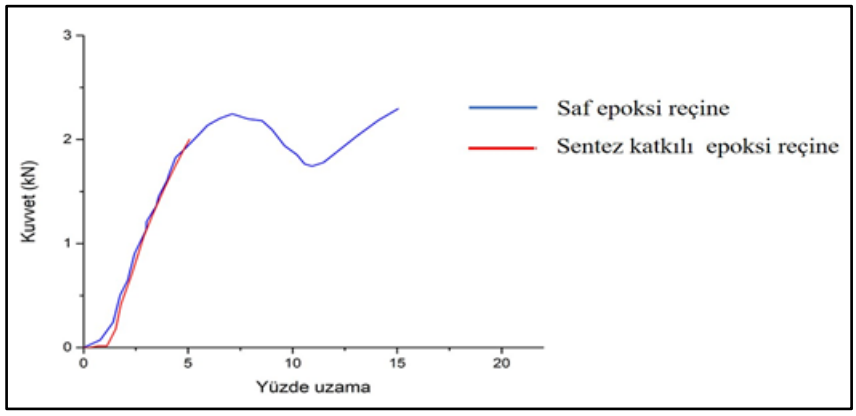
Resim 4.4 ve Resim 4.5'e bakıldığında nihai ürün katkılı epoksi reçine kompozitler homojen bir şekilde yanmasına rağmen ticari çinko boratın epoksi reçine kompozitlere homojen olarak dağılmadığından dolayı yanmanın homojen olmadığı ve çinko boratın çökeldiği bölgede alevin zor ilerlediği gözlemlenmiştir.

Hazırlanan epoksi reçine kompozitleri üzerine yapılan çekme testleri sonuçları Çizelge 4.10'daki gibidir.

Çizelge 4.10. Saf epoksi reçine ve nihai ürün (SÇB) katkılı epoksi reçine kompozitlerin çekme testi sonuçları

Numune Adı	Kopma Gerilimi (N/mm^2)	Kopma Uzaması (mm)
Saf Epoksi Reçine	63,16	9,42
%1 SÇB	29,70	4,04
%3 SÇB	16,27	6,13
%5 SÇB	39,40	4,05
%10 SÇB	47,15	4,18
%15 SÇB	23,86	2,69
%20 SÇB	33,71	6,05

Çizelge 4.10 verilerine göre sentezlen nihai ürün katkılı numunelerin kopma gerilimi ve kopma uzaması azalmış olup bu azalma doğrusal olarak değişmemiştir. Cihaz ham veri kayıtlarına göre saf epoksi reçine ve nihai ürün katkılı kompozitlerin kuvvet-yüzde uzama değerleri Şekil 4.6'da grafiğe aktarılarak kompozitlerin mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.6. Saf epoksi reçine ve nihai ürün (Sentez katkılı) epoksi reçine kompozitlerin çekme testi kuvvet-yüzde uzama grafiği

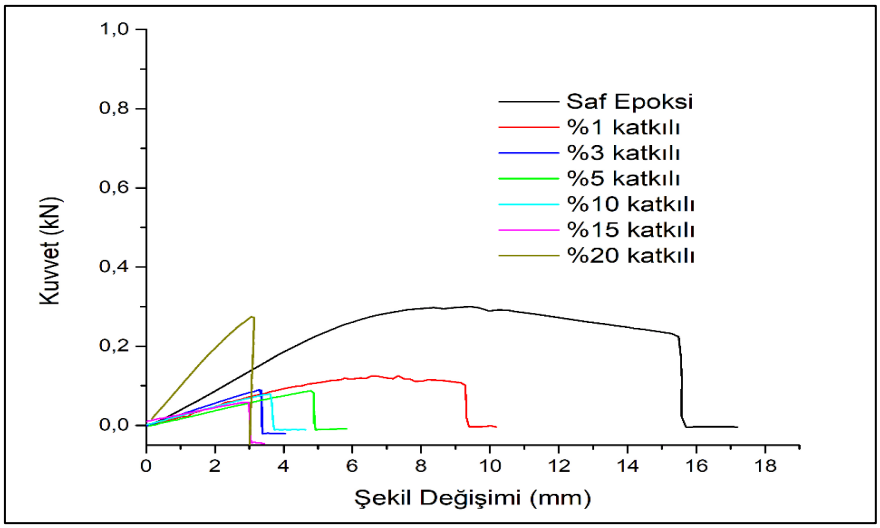
Şekil 4.6 verilerine göre saf epoksi reçine kompozitte sünek bir kırılma oluşmuş ve malzeme Nihai ürün katkılı epoksi reçine kompozitlerin hepsinde gevrek bir kırılma olup plastik şekil değiştirme göstermeden kırılma mevcuttur. Fakat her iki kompozitte de elastik modülleri birbirine çok yakın olduğu ve katkılı numuneler epoksi reçinelerde tokluğu azalttığı gözlemlenmiştir. Hazırlanan epoksi reçine kompozitleri üzerine yapılan üç nokta eğme testleri sonuçları Çizelge 4.11'deki gibidir.

Çizelge 4.11. Saf epoksi reçine ve nihai ürün katkılı epoksi reçine (SÇB) kompozitlerin üç nokta eğme test sonuçları

Numune	Kopma Gerilimi (N/mm^2)	Kopma Uzaması (mm)
Saf Epoksi Reçine	204,14	2,19
%1 SÇB	137,68	1,65
%3 SÇB	80,70	1,21
%5 SÇB	105,20	0,93
%10 SÇB	95,39	0,71
%15 SÇB	63,26	0,68
%20 SÇB	118,93	1,05

Çizelge 4.11 verilerine göre nihai ürün katkılı kompozitlerin kopma gerilimi ve kopma uzaması saf epoksi reçine kompozite göre azalma göstermiştir. Fakat bu azalma artan % oranlarda çinko borat katkısında doğrusal değildir.

Şekil 4.7 verilerine göre saf epoksi reçine kompozitte ve %1 nihai ürün katkılı epoksi reçine kompozitte elastik ve plastik şekil değiştirmenin olduğu gözlemlenmiştir. Diğer katkılı numunelerde elastik bölgede kırılmalar görülmüştür.



Şekil 4.7. Saf epoksi reçine ve nihai ürün katkılı epoksi reçine kompozitlerin üç nokta eğme testi kuvvet-şekil değişimi grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Deneysel çalışmaların 1. aşamasında reaksiyon sıcaklığı 95°C, reaksiyon süresi 4 saat, karıştırma hızı 700 rpm olacak şekilde sabit tutularak H_2SO_4 ilavesiyle başlangıç pH koşulları pH=2, 3, 4, 5, 6 ve 7'e getirilerek 6 adet deney yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen ürünlere bakıldığında en iyi çinko borat dönüşümünün pH=2 ve pH=3 başlangıç koşullarında elde edildiği görülmüştür.

Deneysel çalışmaların 2. aşamasında pH=2 ve 3 başlangıç koşullarında reaksiyon verimini hesaplamak için 2 adet deney yapılmıştır. Başlangıç pH=2 koşullarında yapılan deneyde reaksiyon verimi %43,4 ve başlangıç pH=3 koşullarında yapılan deneyde reaksiyon verimi %54,7'dir. Reaksiyon verimleri arasında çok fark olmasına rağmen en küçük tane boyut dağılımı elde etmek amacıyla bu iki pH başlangıç koşullarında 3. aşama deneylerine geçilmiştir.

Deneysel çalışmaların 3. aşamasında pH=2 ve 3 başlangıç koşullarında deney sıcaklığı 95°C ve karıştırma hızı 700 rpm olacak şekilde sabit tutularak 1,2,3,4,5 ve 6 saat reaksiyon sürelerinde her iki pH koşullarında 6'şar adet olmak üzere toplam 12 adet deney yapılmıştır. Tane boyutu ölçüm sonuçlarına bakıldığında en küçük tane boyut dağılımı başlangıç pH=3 başlangıç koşulunda 5 saat reaksiyon süresinde elde edildiği görülmüştür. Çinko borat üretimi için optimum reaksiyon koşulları olarak reaksiyon sıcaklığının 95°C, reaksiyon süresinin 5 saat, karıştırma hızının 700 rpm ve pH=3 başlangıç koşulunun olduğu belirlenmiştir.

Tane boyutu küçültme deneylerinde oluşacak çinko borat bileşiğinin katkı maddesi olarak %2 ve %3'ü sodyum dodesil sülfat ve %5, %6, %6,5, %7,5, %10 ve %15 TMA katkılanarak optimum reaksiyon koşullarında 8 adet deney yapılmıştır. Katkı maddesi olarak sodyum dodesil sülfat kullanıldığında tane boyutunun küçültmediği gözlemlenmiştir. TMA katkılamasının ise tane boyut dağılımlarının ortama ilave edilen artan TMA bileşiği ile doğrusal olarak küçülmediği gözlemlenmiştir. Bu yüzden en küçük partikül boyutunu veren TMA katkı miktarının %10 olarak olarak seçilerek yüksek karıştırma hızlı karıştırıcıda deneyler bu oranda katkılanarak devam edilmiştir.

10 000 rpm yüksek karıştırma hızlı “high shear mixer” karıştırıcıda yapılan deneylerin ilkinde TMA katkısız deney yapılmış olup yüksek karıştırma hızında, tane boyut dağılımının küçüldüğü, mikron boyutunda olduğu ve dağılımın homojen olarak dağıldığı görülmüştür. %10 TMA katkılandığında ise mikron altı ve nano boyutta ürün taneciklerinin elde edildiği görülmüştür. Çinko borat süspansiyonu katı-sıvı ayrımı yapılmadan 15 gün bekletilmesine rağmen aglomerasyona uğramadığı, tanelerin çözelti ortamında tane boyutlarını korudukları görülmüştür. Aynı zamanda santrifüj ile katı-sıvı ayrımı yapılıp nihai ürünün kurutması aşamasında yine tanelerin aglomere olmadığı gözlemlenmiştir.

Elde edilen nihai nihai ürünün XRD analizi yapılmış olup ticari çinko borat bileşiği olan $2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$ bileşiği ile aynı olduğu görülmüştür. Yine elde edilen nihai ürünün TG-DTA analizi yapılmış olup ticari çinko borat bileşiğinin TG-DTA analizi ile karşılaştırılmıştır. Ticari çinko borat bileşiğinde kütle kaybı %15,7 iken tez çalışması kapsamında elde edilen nihai ürünün kütle kaybı %23,78 olduğu ve endotermik piklerin ise benzer olduğu görülmüştür. Kütle kayıpları arasındaki farkın tez çalışması kapsamında elde edilen nihai ürünün içinde safsızlık olarak bulunan Na_2SO_4’tan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü tez çalışması kapsamında elde edilen nihai ürünün tane boyutu mikron altı olduğu için çalışmalar esnasında süzülememiştir. Katı-sıvı ayrımı yapmak için santrifüj kullanılmış olup katı yıkama işlemi 2 defa spatül ile karıştırılarak yapıldığından dolayı tam olarak yıkama işlemi yapılamamıştır. Bu yüzden nihai ürün %100 saf çinko borat bileşiği olarak elde edilememiştir. Nihai ürün %97,92 saflıkta ticari çinko borat ($2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) yapısında elde edilmiştir.

Literatürdeki mevcut çinko borat sentezinde boraks bileşiği sentez aşamasında doğrudan kullanılmamıştır. Yapılan bu tez çalışmasında, boraks bileşiği borik aside dönüştürülüp kristallendirme işlemi yapılmadan bor kaynağı olarak ek bir işlem gerektirmeden direkt kullanılmıştır. Aynı zamanda çinko borat sentezinde bor kaynağı olarak boraks kullanıldığında çinko kaynağı olarak çinko sülfat, çinko nitrat, çinko asetat gibi pahalı çinko kaynakları kullanılmıştır. Bu tez çalışma kapsamında ise çinko kaynağı olarak ucuz ve endüstride hali hazırda yaygın bir şekilde kullanılan çinko oksit bileşiği kullanılmıştır. Ayrıca deneylerde kullanılan TMA bileşiği ortamın pH değerini etkilemesi sayesinde çinko boratın tanecik boyutunu küçülttüğü gözlemlenmiştir. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda nano boyutta çinko borat sentezi için hidrotermal, mikro emülsiyon, mikro dalga, ultrason gibi farklı pahalı üretim yöntemleri ile denenmiş veya ekstra bir işlemle yüksek basınçlı

homojenizatör gibi pahalı ekstra bir basamakla son ürünün tane boyutunu küçültme çalışmaları yapılmıştır. Fakat bu tez çalışmasında, endüstride hali hazırda çinko borat üretiminde kullanılan tek adımda çöktürme yöntemiyle tek bir işlemde herhangi bir aşamada aglomerizasyon sorunu olmadan mikron altı boyutta çinko borat sentezi gerçekleştirilmiştir. Tüm bunlar yapılan bu tez çalışmasının özgünlüğünü ortaya koymaktadır.

Yapılan literatür araştırmalarında belirli flokülantların çinko borat sentezinde tanecik boyutuna etki ettiği saptanmıştır. Bu veriler ışığında ileriki çalışmalarda farklı flokülantlarla da sentez çalışmaları gerçekleştirilebilir.

Tez çalışması kapsamında epoksi reçine kompozit oluşturma çalışmalarında nihai ürün ile yapılan kompozitlerde katkılanan nihai ürün taneleri kompozit içinde homojen bir dağılım göstermiştir. Fakat ticari çinko borat katkılı kompozitlerde ise çinko borat taneleri kompozitin tabanına kürleme esnasında çökmüş ve kompozit homojen olarak oluşturulamamıştır. Bu kompozitler üzerine yanma testleri olan LOI ve UL-94 testleri yapılmış fakat mekanik testler üzerine yapılan çalışmalarda tutarsız sonuçlar elde edildiği için ticari çinko borat katkılı kompozitlerin çekme ve üç nokta eğme test sonuçları tez çalışması kapsamında değerlendirilememiştir. %5 nihai ürün katkısı, epoksi reçinenin LOI değerini %19'dan %24,5'e kadar çıkardığı gözlemlenmiştir. Ticari çinko borat katkısı ise bu değeri en çok %22,5'lara çıkarmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında tane boyutunun küçülmesi epoksi reçine kompozitlerde homojen bir dağılıma yol açtığı ve aynı zamanda LOI değerinde artışa neden olduğu görülmüştür.

Çekme testi sonuçlarına bakıldığında saf epoksi reçine kompozitte sünek bir kırılma gerçekleşmiş ve malzeme plastik deformasyona uğrayarak boyun verip belirgin bir akma gösterdikten sonra kırılmıştır. Sentez çinko borat katkılı epoksi reçine kompozitlerin hepsinde plastik şekil değiştirme göstermeden gevrek bir kırılma mevcuttur. Fakat her iki kompozitin de elastik modülleri birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Ayrıca katkılama işlemiyle epoksi reçinelerde tokluğun azaldığı gözlemlenmiştir. Üç nokta eğme testi sonuçlarına bakıldığında ise %1 nihai ürün katkılı ve saf epoksi reçine kompozitte elastik ve plastik şekil değiştirme gözlemlenmiştir. Diğer katkılı numunelerde elastik bölgede kırılmalar görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. Bor Sektör Raporu (2022). URL:https://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/June2022/2021%20YILI%20BOR%20SEKT%C3%96R%20RAPORU.pdf. Son Erişim Tarihi: 17.06.2023

2. Baltacı, B., Çakal, Ö. G., Bayram, G., Eroğlu, İ., Özkar, S. (2013). Surfactant modified zinc borate synthesis and its effect on the properties of PET. *Powder Technology,* 244, 38–44.

3. Çakal, Ö. G. (2012). Production of fine zinc borate in industrial scale. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 18 (4), 547-553.

4. İnternet: Reports and Data. Çinko borat pazar durumu. URL: https://www.reportsanddata.com/report-detail/zinc-borate-market. Son Erişim Tarihi: 01.11.2023

5. İnternet: Grandview Research. Epoxy resins market. URL: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/epoxy-resins-market. Son Erişim Tarihi: 01.11.2023

6. Yünlü, K. (2019). *Bor bileşikleri sentez yöntemleri özellikleri uygulamaları* (2.Baskı). Ankara: Değişim Yayınları, 820.

7. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. Eti Maden Tarihçe. URL: https://etimaden.gov.tr./tarihce. Son Erişim Tarihi: 05.11.2023

8. İnternet: Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu- Bor Araştırma Enstitüsü. Rezervler. URL: https://boren.tenmak.gov.tr/tr/calisma-alanlari/rezervler.html. Son Erişim Tarihi: 05.11.2023

9. Kaya, F. (2021). *Borik asit üretim prosesinde safsızlık kontrolü ve ürün veriminin artırılması.* Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elâzığ, 2-16 .

10. Erkan, N. (2002*). Boraks dekahidrat kristalizasyonu üzerine safsızlıkların etkisi.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 63.

11. İnternet: 20 Mule Team Borax. Refined and specialty borates. URL: https://www.borax.com/ Son Erişim Tarihi: 06.11.2023

12. Erşan, C. A. (2015). *Farklı bor ve çinko kaynaklarından ultrasonik yöntem ile çinko borat üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 50-58.

13. Shi, X., Xiao Y., Li, M., Yuan, L., Sun J. (2008). Synthesis of an industrially important zinc borate, 2ZnO·3B2O3·3H2O, by a rheological phase reaction method. *Powder Technology*, 186, 263-266.

14. Yalçın, A., Gönen, M. (2021). A novel approach for the production of zinc borate (4ZnO·B2O3·H2O) using a single-step hydrothermal method. *Main Group Metal Chemistry*, 44, 1-8.

15. Songür., T. (2017). *Ultrases destekli çinko borat sentezi.* Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 5-18.

16. İnternet: Barchart. Global zinc borate market. URL: https://www.barchart.com/story/news/18881450/global-zinc-borate-market-insight-2023-2030-the-complete-guide-to-the-industry. Son Erişim Tarihi: 30.11.2023

17. İnternet: Reports and Data. Materials and Chemicals-Zinc Borate Market. URL: https://www.reportsanddata.com/report-detail/zinc-borate-market. Son Erişim Tarihi:15.11.2023

18. Bölük, H. (2017). *Synthesis, characterization and applications of flame retardant polymer composites*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 5-19.

19. Azem, Z. (2022). *Improvement of mechanical characteristics of the thermoset epoxy polymer systems by using nanostructures*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 5.

20. Zhang, G., Dong, Y., Yao, M., Cui, Y., Meng, W., Wang, S., Qu, H., and Xu, J. (2023). Preparation of a MOF flame retardant containing phosphazene ring and its effect on the flame retardant of epoxy resin. *Reavtive and Functional*, 191, 105670.

21. İnternet: Grandview Research. Epoxy resins market. URL: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/epoxy-resins-market. Son Erişim Tarihi: 15.11.2023

22. İnternet: Weber. Epoksi reçine hakkında genel bilgi. URL: https://www.tr.weber/blog/fonksiyonel/epoksi-nedir. Son Erişim Tarihi:15.11.2023

23. Zhi, M., Yang, X., Fan, R., Yue, S., Zheng, L., Liu, Q., and He, Y. (2022). A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: fundamentals, recent developments, and perspectives. *Volume* 201, 109976.

24. Wang, K., Liu, H., Wang, C., Huang, W., Tian, Q., Fu, Q., and Yan, W. (2021). Flame-retardant performance of epoxy resin composites with SiO_2 nanoparticles and phenethyl-bridged dopo derivative. *ACS Omega* 6, 666-674.

25. Arslan, N. (2022). *Selüloz içerikli kumaşlara alev geciktirici özellik ve dayanıklılık kazandırmak için bor-fosfor-azot sinerjisine dayanan alev geciktirici katkı malzemesi geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 21-30.

26. Kahraman, M. (2022). *Investigation of mechanical, physical and flame retardant properties of polypropylene compounds using synergisticcombination of minerals and intumescent flame retardants*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 11-20.

27. Eyi, G. (2019). *Pamuk ve elastan karışımı denim kumaşların borik asit, boraks dekahidrat, nano-SiO_2, triazin ve fosfor bileşimleri varlığında güç tutuşurluk özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 119.

28. İnternet: Morgan, A. (2016). Isola Group: Fire Retardancy What, Why and How. URL: https://www.isola-group.com/wp-content/uploads/Fire-Retardancy-What-Why-and-How.pdf. Erişim Tarihi:15.11.2023.

29. Costes, L., Laoutid, F., Brohez, S., Dubois, P. (2017). Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection. *Materials Science and Engineering, R: Reports*, 117, 1-25.

30. Morgan, A.B. (2019) The future of flame retardant polymers– unmet needs and likely new approaches. *Polymer Reviews*, 59(1), 25-54.

31. Schartel, B., Perret, B., Dittrich, B., Ciesielski, M., Krämer, J., Müller, P., Döring, M. (2016). Flame retardancy of polymers: the role of specific reactions in the condensed phase. *Macromolecular Materials and Engineering*, 301(1), 9-35.

32. Çimşit, M. (1999). *Makine halılarının alev alma özellikleri ve yanmaya karşı gösterdikleri direnç.* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 160.

33. Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J. M., Dubois, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials science and engineering, R: Reports*, 63(3), 100-125.

34. Lu, S.Y., Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*, 27(8),1661-1712.

35. Dogan, M., Dogan, D. S., Savas, A. L., Ozcelik, G., Tayfun, U. (2021). Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials. *Composites Part B,* 222.

36. Aydın, D. Y., Gürü, M., Ayar, B., Çakanyıldırım, Ç. (2016). Bor bileşiklerinin alev geciktirici ve yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak uygulanabilirliği. *Journal of Boron*, 1(1), 33-39.

37. Tektaş, E., Mergen, A. (2003). Çinko Borat Ön Fizibilite Etüdü, Eti Holding A.Ş. Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı.

38. Samyn, F., Bourbigot, S., Duquesne, S., Delobel, R., (2007). Effect Of Zinc Borate On The Thermal Degradation Of Ammonium Polyphosphate. *Thermochimica Acta* 456 134–144.

39. Engin, B. (2009). *Çinko borat üretimi optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 20-22.

40. Eltepe, E. H., Balköse, D., Ülkü, S. (2007). Effect of temperature and time on zinc borate species formed from zinc oxide and boric acid in aqueous medium. *Industry Engineering Chemistry Research.* 46, 2367-2371.

41. Kılınç, B., Çakal, Ö. G., Yeşil, S., Göknur, B., Eroğlu, İ., Özkar, S. (2010). Scale-up synthesis o fzincborate from the reaction of zinc oxide and boric acid in a queous medium. *Journal of Crystal Growth,* 312, 3361–3366.

42. Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo, W., Gang, F. (2009). Preparation and characterization of nano-zinc borate by a new method. *Journal of Materials Processing Technology.* 209, 4076–4079.

43. Tan, T. V., Vinh, T. L., Quynh, T. L., Suong, T. H., Chinh, F. H., (2020). A novel synthesis of nanoflower-like zinc borate from zinc oxide at room temperature. *Materials Research Expres,* 7, 015059.

44. Riyazuddin., Rao, N. T., Hussain, I., Koo, H. B. (2020). Effect of aluminum tri hydroxide/zinc borate and aluminium tri-hydroxide/melamine flame retardant systems synergies on epoxy resin. *Materials Today: Proceedings*, 27, 2269–2272.

45. Mahajan, D., Deshpande, T., Bari, M., Patil, U., Narkhede J. (2020). Hydrated and anhydrous zinc borate fillers for tuning the flame retardancy of epoxy nanocomposites. *Journel of Applied Polymer Science Wiley*.

46. Aksoy, K. (2023). Epoksi reçinelerde kullanılan alev geciktirici bileşikler. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(2), 775-802.

47. Ibibikcan, E., Kaynak, C. (2013). Usability of three boron compounds for enhancement of flame retardancy in polyethylene-based cable insulation materials. *Journal of Fire Sciences,* 32(2), 99–120.

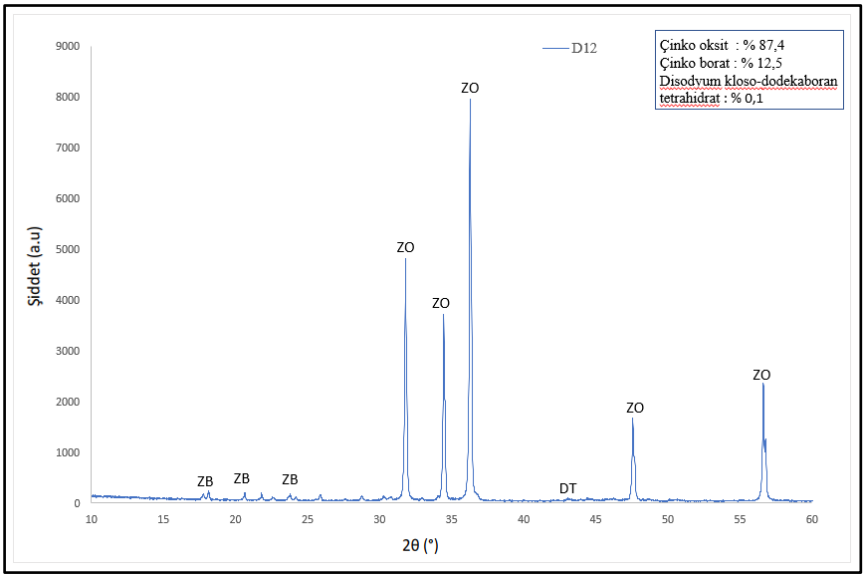
48. Jawaid, M., Thariq, M., Saba, N. (2018). Durability and life prediction in biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites. Philadelphia, USA: *Woodhead Publishing*.

49. Kılıçgedik, D. (2023). *Epoksi Reçine/Nio nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 46-48.

50. İnternet: Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. Ürün Teknik Bilgi Formu (2020). URL: https://www.etimaden.gov.tr/storage/pages/November2020/TR_etiznbor.pdf. Son Erişim Tarihi: 08.01.2024

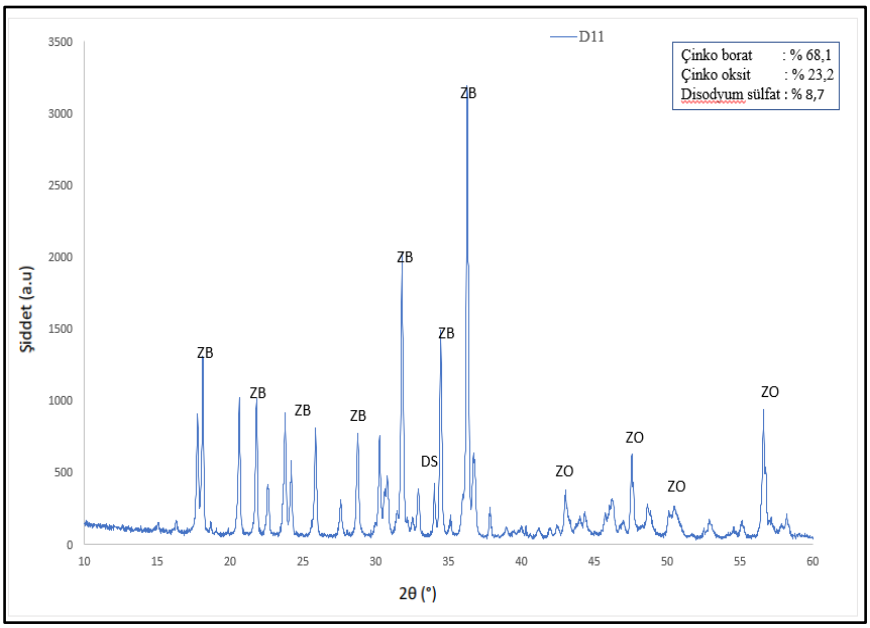
EKLER

EK-1. Başlangıç koşulu pH=7 XRD analiz sonucu



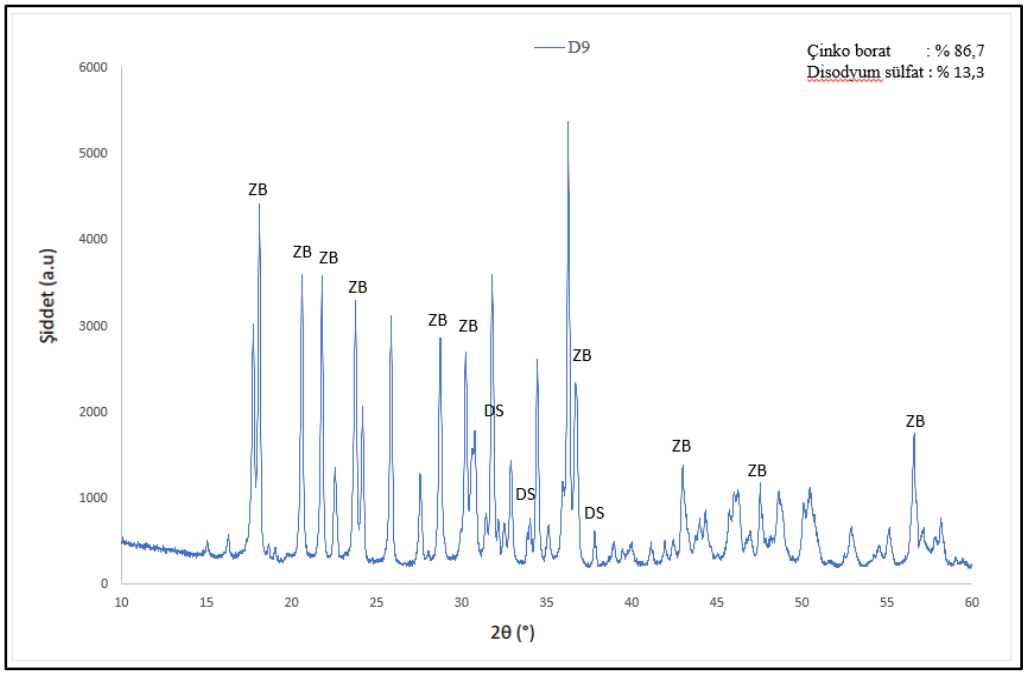
Şekil 1. 1.Aşama deneylerinde tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen başlangıç pH=7 olan deney 12'nin XRD deseni (ZO: Çinko oksit, ZB: Çinko borat, DS: Disodyum kloso-dodekaboran tetrahidrat)

EK-2. Başlangıç koşulu pH=6 XRD analiz sonucu



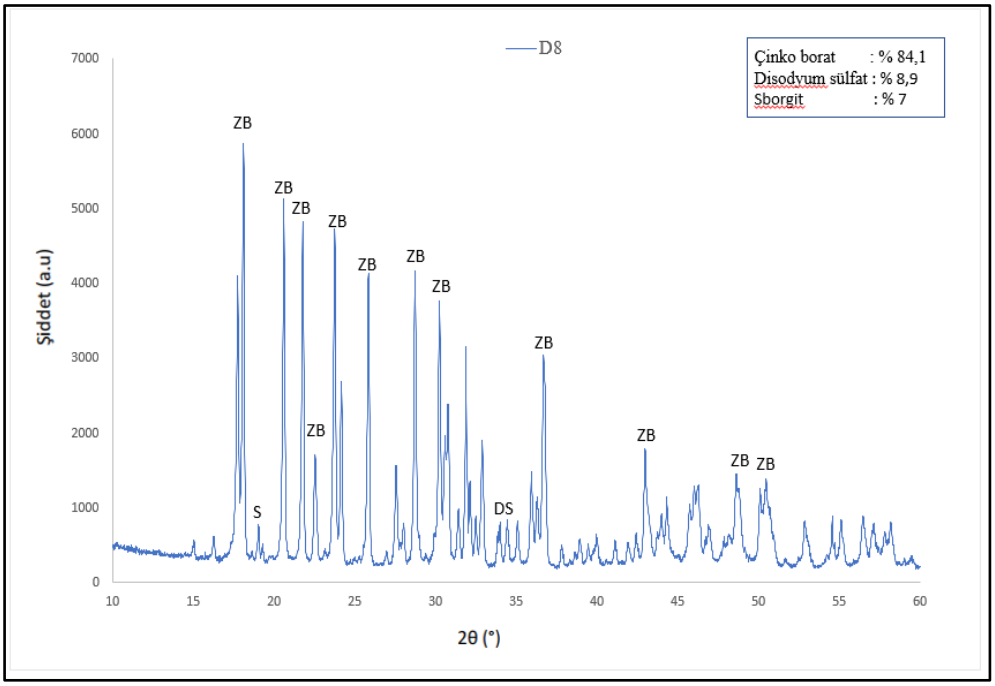
Şekil 2. 1. Aşama deneylerinde tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen başlangıç pH=6 olan deney 12'nin XRD deseni (ZO: Çinko oksit, ZB: Çinko borat, DS: Disodyum sülfat)

EK-3. Başlangıç koşulu pH=5 XRD analiz sonucu



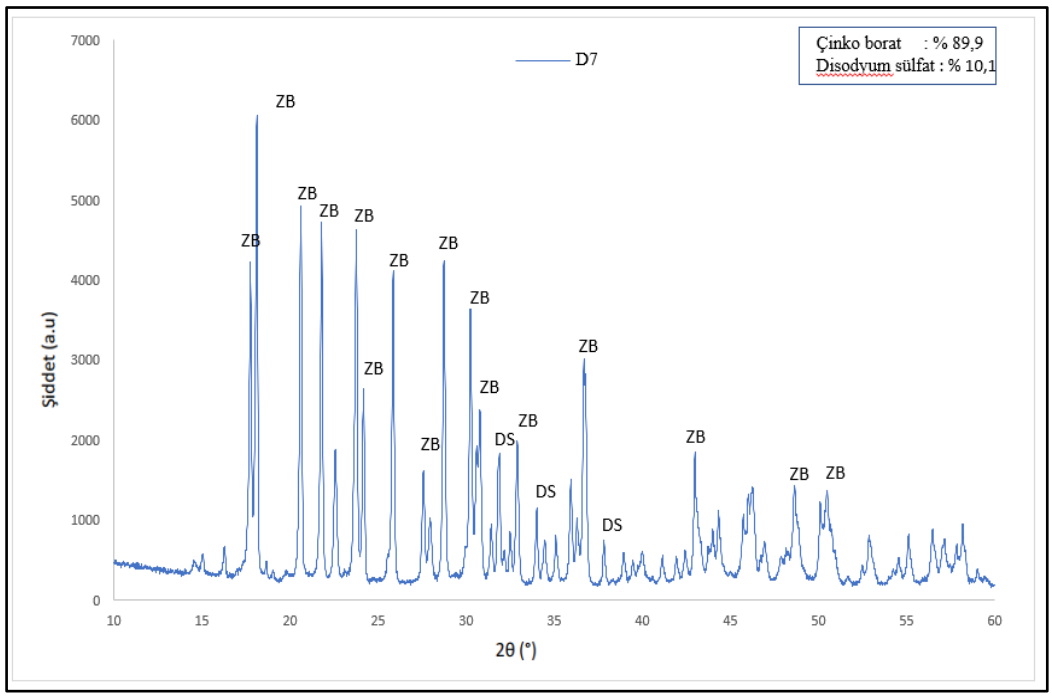
Şekil 3. 1. Aşama deneylerinde tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen başlangıç pH=5 olan deney 9'un XRD deseni (ZB: Çinko borat, DS: Disodyum sülfat)

EK-4. Başlangıç koşulu pH=4 XRD analiz sonucu



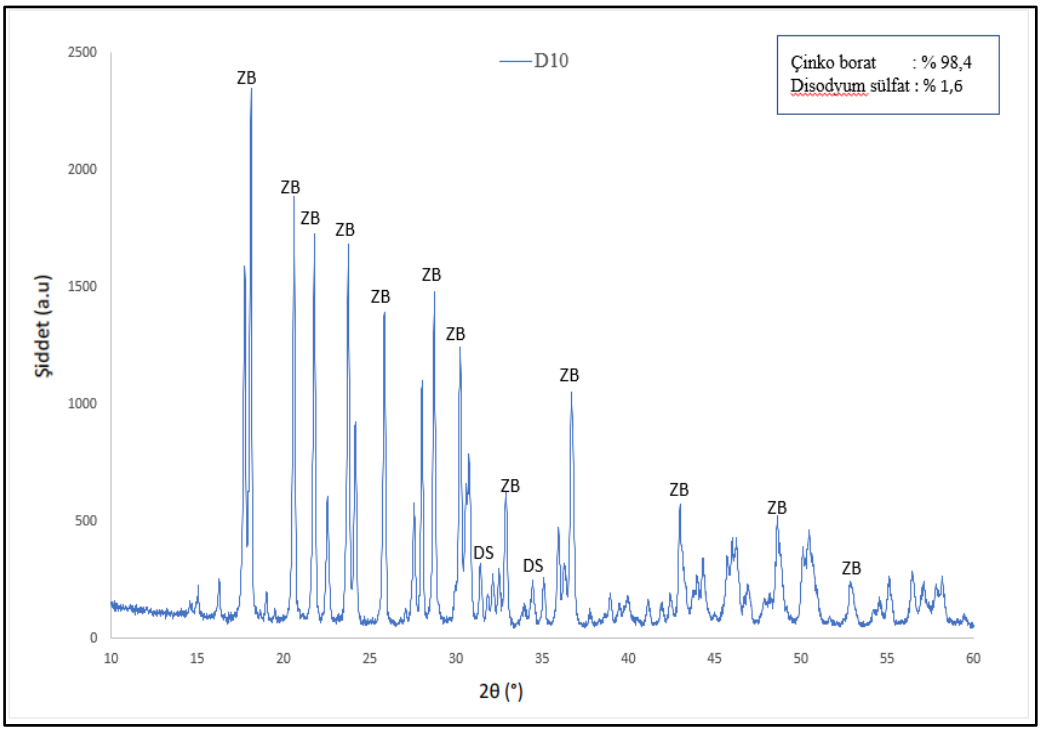
Şekil 4. 1. Aşama deneylerinde tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen başlangıç pH=4 olan deney 8'in XRD deseni(ZB: Çinko borat, DS: Disodyum sülfat, S:Sborgit)

EK-5. Başlangıç koşulu pH=3 XRD analiz sonucu



Şekil 5. 1. Aşama deneylerinde tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen başlangıç pH=3 olan deney 7'nin XRD deseni (ZB: Çinko borat, DS: Disodyum sülfat)

EK-6. Başlangıç koşulu pH=2 XRD analiz sonucu



Şekil 6. 1. Aşama deneylerinde tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen başlangıç pH=2 olan deney 10'un XRD deseni(ZB: Çinko borat, DS: Disodyum sülfat)

EK-7. Deney 18 partikül boyut dağılımı

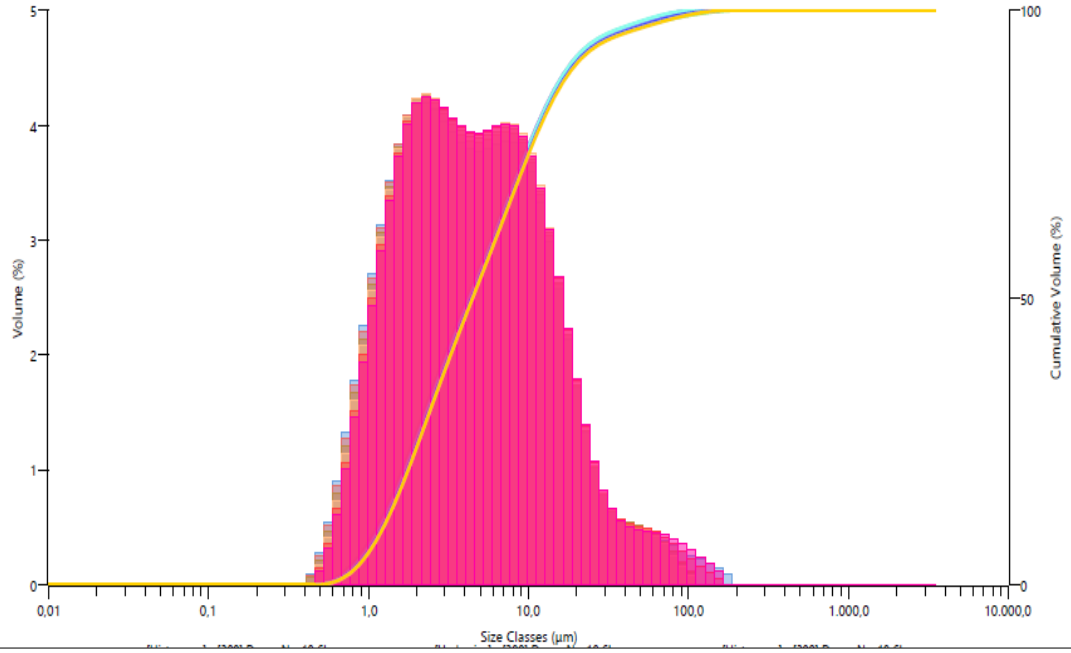
Analysis

Particle Name	ZincBorate
Particle Refractive Index	1,580
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	Water
Dispersant Refractive Index	1,330
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	0,53 %
Laser Obscuration	4,96 %

Result

Concentration	0,0015 %
Uniformity	1,704
Span	4,139
Specific Surface Area	804,6 m²/kg
Dv (90)	18,5 µm
Dv (50)	4,20 µm
Dv (10)	1,13 µm
D [4;3]	9,22 µm

Histogram and Undersize



Result

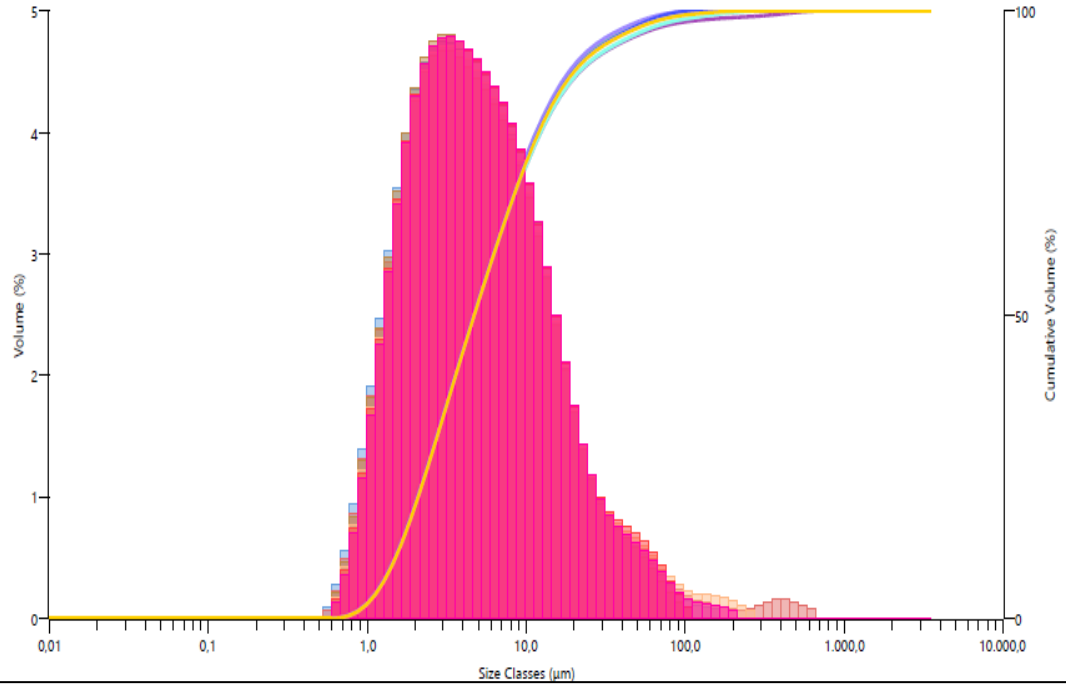
Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	0,00	2,13	28,65	31,1	94,99	454	100,00
0,0114	0,00	0,166	0,00	2,42	32,84	35,3	95,63	516	100,00
0,0129	0,00	0,188	0,00	2,75	36,98	40,1	96,18	586	100,00
0,0147	0,00	0,214	0,00	3,12	41,03	45,6	96,68	666	100,00
0,0167	0,00	0,243	0,00	3,55	44,96	51,8	97,16	756	100,00
0,0189	0,00	0,276	0,00	4,03	48,81	58,9	97,62	859	100,00
0,0215	0,00	0,314	0,00	4,58	52,60	66,9	98,05	976	100,00
0,0244	0,00	0,357	0,00	5,21	56,37	76,0	98,44	1110	100,00
0,0278	0,00	0,405	0,00	5,92	60,17	86,4	98,78	1260	100,00
0,0315	0,00	0,460	0,10	6,72	64,01	98,1	99,08	1430	100,00
0,0358	0,00	0,523	0,38	7,64	67,87	111	99,34	1630	100,00
0,0407	0,00	0,594	0,93	8,68	71,72	127	99,57	1850	100,00
0,0463	0,00	0,675	1,84	9,86	75,50	144	99,76	2100	100,00
0,0526	0,00	0,767	3,16	11,2	79,10	163	99,90	2390	100,00
0,0597	0,00	0,872	4,95	12,7	82,43	186	100,00	2710	100,00
0,0679	0,00	0,991	7,21	14,5	85,42	211	100,00	3080	100,00
0,0771	0,00	1,13	9,92	16,4	88,00	240	100,00	3500	100,00
0,0876	0,00	1,28	13,05	18,7	90,14	272	100,00		
0,0995	0,00	1,45	16,57	21,2	91,86	310	100,00		
0,113	0,00	1,65	20,40	24,1	93,19	352	100,00		
0,128	0,00	1,88	24,46	27,4	94,21	400	100,00		

Resim 1. Deney 18 partikül boyut dağılımı analiz sonuçları

EK-8. Deney 23 partikül boyut dağılımı

Analysis		Result	
Particle Name	ZincBorate	Concentration	0,0022 %
Particle Refractive Index	1,580	Uniformity	1,450
Particle Absorption Index	0,010	Span	3,913
Dispersant Name	Water	Specific Surface Area	679,2 m²/kg
Dispersant Refractive Index	1,330	Dv (90)	19,0 µm
Scattering Model	Mie	Dv (50)	4,50 µm
Analysis Model	General Purpose	Dv (10)	1,41 µm
Weighted Residual	0,36 %	D [4;3]	8,93 µm
Laser Obscuration	6,36 %		

Histogram and Undersize



Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	0,00	2,13	22,58	31,1	94,92	454	100,00
0,0114	0,00	0,166	0,00	2,42	27,16	35,3	95,74	516	100,00
0,0129	0,00	0,188	0,00	2,75	31,86	40,1	96,47	586	100,00
0,0147	0,00	0,214	0,00	3,12	36,62	45,6	97,13	666	100,00
0,0167	0,00	0,243	0,00	3,55	41,35	51,8	97,74	756	100,00
0,0189	0,00	0,276	0,00	4,03	46,04	58,9	98,28	859	100,00
0,0215	0,00	0,314	0,00	4,58	50,64	66,9	98,73	976	100,00
0,0244	0,00	0,357	0,00	5,21	55,15	76,0	99,10	1110	100,00
0,0278	0,00	0,405	0,00	5,92	59,56	86,4	99,37	1260	100,00
0,0315	0,00	0,460	0,00	6,72	63,85	98,1	99,57	1430	100,00
0,0358	0,00	0,523	0,00	7,64	68,00	111	99,72	1630	100,00
0,0407	0,00	0,594	0,10	8,68	71,98	127	99,83	1850	100,00
0,0463	0,00	0,675	0,38	9,86	75,75	144	99,92	2100	100,00
0,0526	0,00	0,767	0,94	11,2	79,25	163	100,00	2390	100,00
0,0597	0,00	0,872	1,88	12,7	82,43	186	100,00	2710	100,00
0,0679	0,00	0,991	3,28	14,5	85,25	211	100,00	3080	100,00
0,0771	0,00	1,13	5,20	16,4	87,69	240	100,00	3500	100,00
0,0876	0,00	1,28	7,66	18,7	89,74	272	100,00		
0,0995	0,00	1,45	10,68	21,2	91,44	310	100,00		
0,113	0,00	1,65	14,23	24,1	92,83	352	100,00		
0,128	0,00	1,88	18,23	27,4	93,97	400	100,00		

Resim 2. Deney 23 partikül boyut dağılımı analiz sonuçları

EK-9. %2 SDS katkısı partikül boyut dağılımı

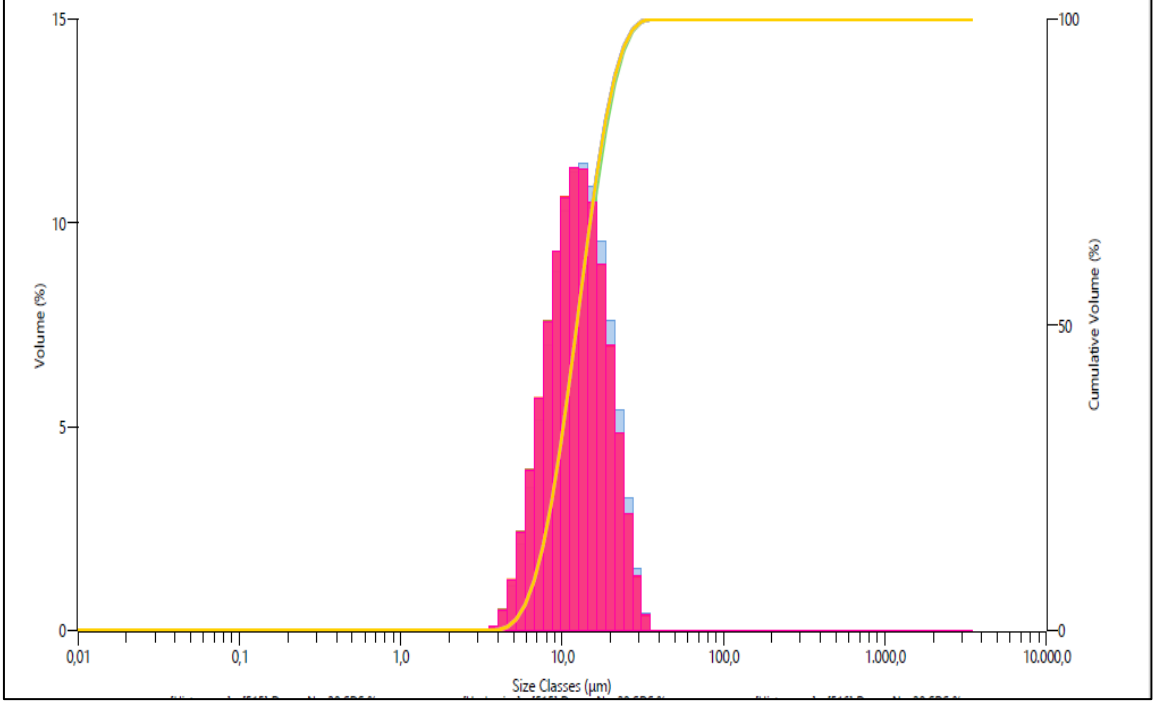
Analysis

Particle Name	ZincBorate
Particle Refractive Index	1,580
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	Water
Dispersant Refractive Index	1,330
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	3,40 %
Laser Obscuration	2,79 %

Result

Concentration	0,0040 %
Uniformity	0,348
Span	1,124
Specific Surface Area	187,7 m²/kg
Dv (90)	21,5 µm
Dv (50)	12,8 µm
Dv (10)	7,19 µm
D [4;3]	13,7 µm

Histogram and Undersize

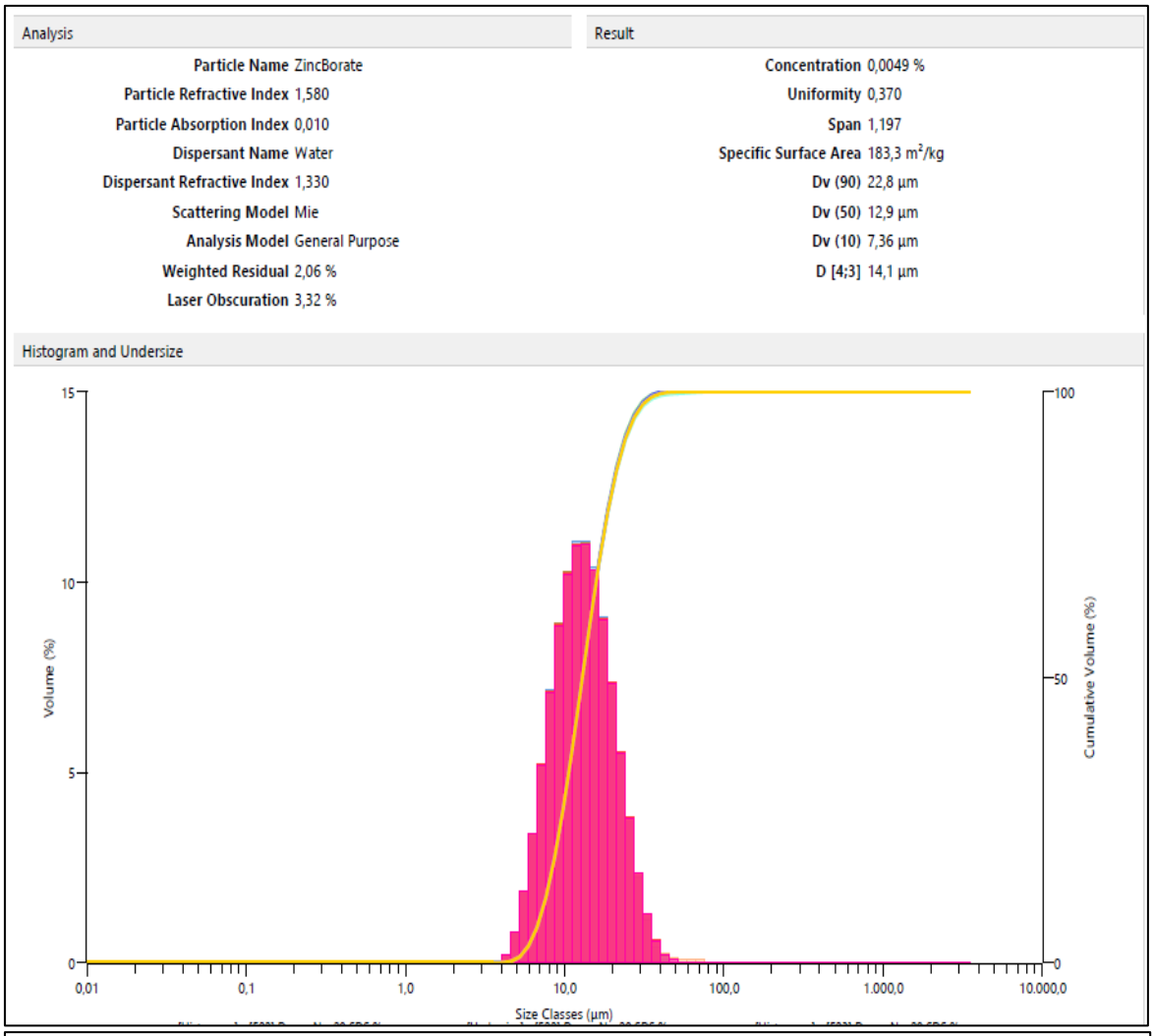


Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	0,00	2,13	0,00	31,1	99,56	454	100,00
0,0114	0,00	0,166	0,00	2,42	0,00	35,3	100,00	516	100,00
0,0129	0,00	0,188	0,00	2,75	0,00	40,1	100,00	586	100,00
0,0147	0,00	0,214	0,00	3,12	0,00	45,6	100,00	666	100,00
0,0167	0,00	0,243	0,00	3,55	0,00	51,8	100,00	756	100,00
0,0189	0,00	0,276	0,00	4,03	0,11	58,9	100,00	859	100,00
0,0215	0,00	0,314	0,00	4,58	0,56	66,9	100,00	976	100,00
0,0244	0,00	0,357	0,00	5,21	1,66	76,0	100,00	1110	100,00
0,0278	0,00	0,405	0,00	5,92	3,78	86,4	100,00	1260	100,00
0,0315	0,00	0,460	0,00	6,72	7,28	98,1	100,00	1430	100,00
0,0358	0,00	0,523	0,00	7,64	12,46	111	100,00	1630	100,00
0,0407	0,00	0,594	0,00	8,68	19,48	127	100,00	1850	100,00
0,0463	0,00	0,675	0,00	9,86	28,27	144	100,00	2100	100,00
0,0526	0,00	0,767	0,00	11,2	38,56	163	100,00	2390	100,00
0,0597	0,00	0,872	0,00	12,7	49,80	186	100,00	2710	100,00
0,0679	0,00	0,991	0,00	14,5	61,28	211	100,00	3080	100,00
0,0771	0,00	1,13	0,00	16,4	72,18	240	100,00	3500	100,00
0,0876	0,00	1,28	0,00	18,7	81,74	272	100,00		
0,0995	0,00	1,45	0,00	21,2	89,36	310	100,00		
0,113	0,00	1,65	0,00	24,1	94,76	352	100,00		
0,128	0,00	1,88	0,00	27,4	98,03	400	100,00		

Resim 3. %2 sodyum dodesil sülfat bileşiği katkılanmış ürünün tane boyut dağılımı analiz sonuçları

EK-10. %3 SDS katkısı partikül boyut dağılımı



Analysis		Result	
Particle Name	ZincBorate	Concentration	0,0049 %
Particle Refractive Index	1,580	Uniformity	0,370
Particle Absorption Index	0,010	Span	1,197
Dispersant Name	Water	Specific Surface Area	183,3 m²/kg
Dispersant Refractive Index	1,330	Dv (90)	22,8 µm
Scattering Model	Mie	Dv (50)	12,9 µm
Analysis Model	General Purpose	Dv (10)	7,36 µm
Weighted Residual	2,06 %	D [4;3]	14,1 µm
Laser Obscuration	3,32 %		

Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	0,00	2,13	0,00	31,1	98,39	454	100,00
0,0114	0,00	0,166	0,00	2,42	0,00	35,3	99,50	516	100,00
0,0129	0,00	0,188	0,00	2,75	0,00	40,1	99,92	586	100,00
0,0147	0,00	0,214	0,00	3,12	0,00	45,6	100,00	666	100,00
0,0167	0,00	0,243	0,00	3,55	0,00	51,8	100,00	756	100,00
0,0189	0,00	0,276	0,00	4,03	0,00	58,9	100,00	859	100,00
0,0215	0,00	0,314	0,00	4,58	0,20	66,9	100,00	976	100,00
0,0244	0,00	0,357	0,00	5,21	1,00	76,0	100,00	1110	100,00
0,0278	0,00	0,405	0,00	5,92	2,88	86,4	100,00	1260	100,00
0,0315	0,00	0,460	0,00	6,72	6,28	98,1	100,00	1430	100,00
0,0358	0,00	0,523	0,00	7,64	11,51	111	100,00	1630	100,00
0,0407	0,00	0,594	0,00	8,68	18,67	127	100,00	1850	100,00
0,0463	0,00	0,675	0,00	9,86	27,60	144	100,00	2100	100,00
0,0526	0,00	0,767	0,00	11,2	37,89	163	100,00	2390	100,00
0,0597	0,00	0,872	0,00	12,7	48,95	186	100,00	2710	100,00
0,0679	0,00	0,991	0,00	14,5	60,03	211	100,00	3080	100,00
0,0771	0,00	1,13	0,00	16,4	70,43	240	100,00	3500	100,00
0,0876	0,00	1,28	0,00	18,7	79,53	272	100,00		
0,0995	0,00	1,45	0,00	21,2	86,91	310	100,00		
0,113	0,00	1,65	0,00	24,1	92,43	352	100,00		
0,128	0,00	1,88	0,00	27,4	96,16	400	100,00		

Resim 4. %3 sodyum dodesil sülfat bileşiği katkılanmış ürünün tane boyut dağılımı analiz sonuçları

EK-11. %10 TMA katkısı partikül boyut dağılımı

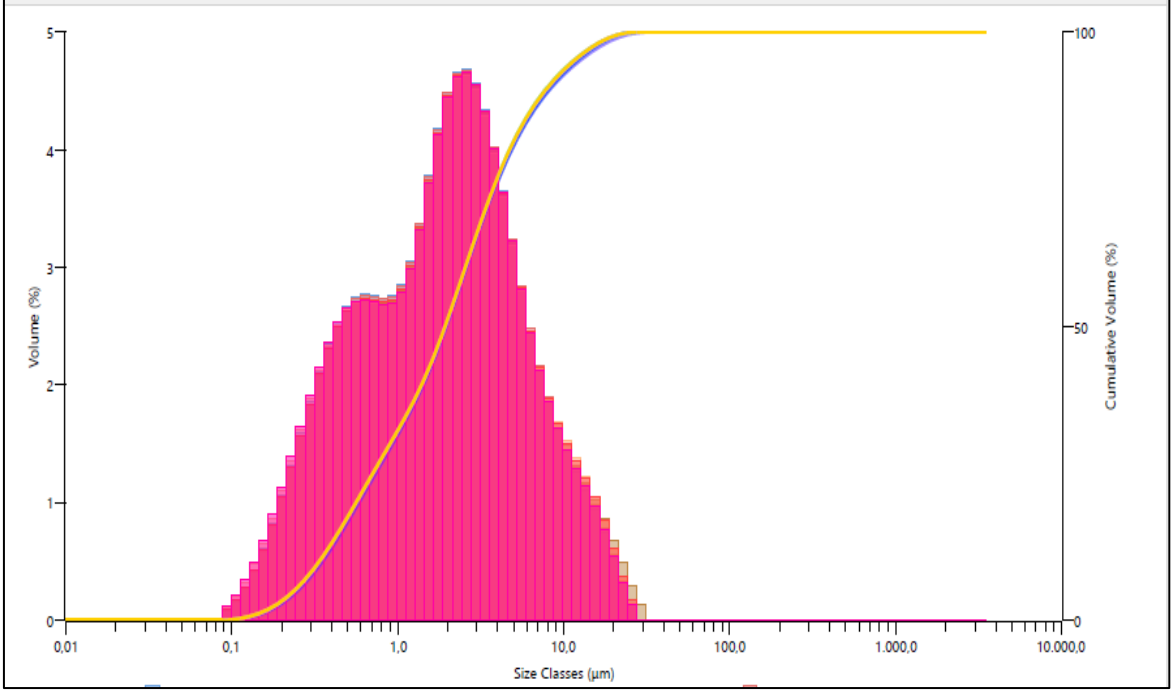
Analysis

Particle Name	ZincBorate
Particle Refractive Index	1,580
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	Water
Dispersant Refractive Index	1,330
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	3,53 %
Laser Obscuration	2,34 %

Result

Concentration	0,0005 %
Uniformity	1,206
Span	3,767
Specific Surface Area	2372 m^2/kg
Dv (90)	7,64 µm
Dv (50)	1,93 µm
Dv (10)	0,349 µm
D [4;3]	3,18 µm

Histogram and Undersize



Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	0,97	2,13	53,40	31,1	100,00	454	100,00
0,0114	0,00	0,166	1,57	2,42	58,07	35,3	100,00	516	100,00
0,0129	0,00	0,188	2,39	2,75	62,75	40,1	100,00	586	100,00
0,0147	0,00	0,214	3,45	3,12	67,32	45,6	100,00	666	100,00
0,0167	0,00	0,243	4,77	3,55	71,66	51,8	100,00	756	100,00
0,0189	0,00	0,276	6,36	4,03	75,68	58,9	100,00	859	100,00
0,0215	0,00	0,314	8,23	4,58	79,33	66,9	100,00	976	100,00
0,0244	0,00	0,357	10,34	5,21	82,57	76,0	100,00	1110	100,00
0,0278	0,00	0,405	12,69	5,92	85,40	86,4	100,00	1260	100,00
0,0315	0,00	0,460	15,22	6,72	87,87	98,1	100,00	1430	100,00
0,0358	0,00	0,523	17,89	7,64	90,00	111	100,00	1630	100,00
0,0407	0,00	0,594	20,64	8,68	91,86	127	100,00	1850	100,00
0,0463	0,00	0,675	23,41	9,86	93,49	144	100,00	2100	100,00
0,0526	0,00	0,767	26,17	11,2	94,92	163	100,00	2390	100,00
0,0597	0,00	0,872	28,91	12,7	96,18	186	100,00	2710	100,00
0,0679	0,00	0,991	31,67	14,5	97,29	211	100,00	3080	100,00
0,0771	0,00	1,13	34,52	16,4	98,23	240	100,00	3500	100,00
0,0876	0,00	1,28	37,58	18,7	98,98	272	100,00		
0,0995	0,09	1,45	40,95	21,2	99,52	310	100,00		
0,113	0,26	1,65	44,73	24,1	99,85	352	100,00		
0,128	0,54	1,88	48,91	27,4	100,00	400	100,00		

Resim 5. %10 TMA bileşiği katkılanmış ürünün tane boyut dağılımı analiz sonuçları

EK-12. TMA katkısız ürünün partikül boyut dağılımı (high shear mixer)

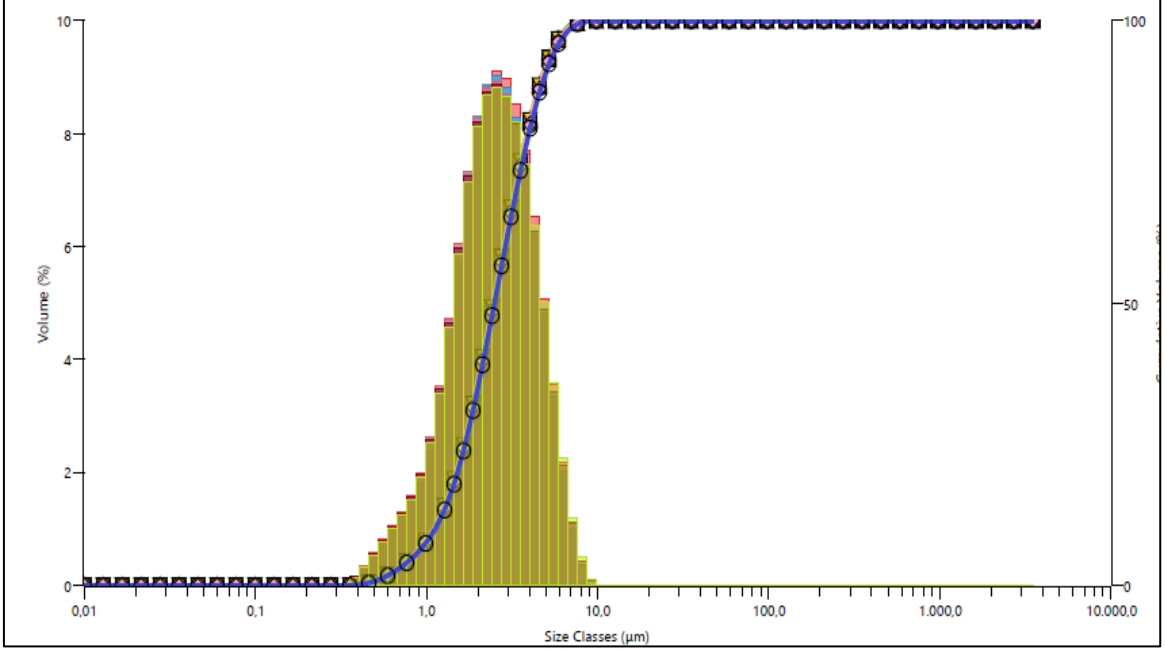
Analysis

Particle Name	ZincBorate
Particle Refractive Index	1.580
Particle Absorption Index	0.010
Dispersant Name	Water
Dispersant Refractive Index	1.330
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	1.04 %
Laser Obscuration	6.00 %

Result

Concentration	0.0014 %
Uniformity	0.447
Span	1.461
Specific Surface Area	1076 m^2/kg
Dv (90)	4.810 µm
Dv (50)	2.515 µm
Dv (10)	1.135 µm
D [4,3]	2.771 µm

Histogram and Undersize



Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0.010	0.00	0.146	0.00	2.131	38.42	31.100	100.00	453.960	100.00
0.011	0.00	0.166	0.00	2.421	47.27	35.335	100.00	515.772	100.00
0.013	0.00	0.188	0.00	2.750	56.36	40.146	100.00	586.001	100.00
0.015	0.00	0.214	0.00	3.125	65.33	45.613	100.00	665.793	100.00
0.017	0.00	0.243	0.00	3.550	73.85	51.823	100.00	756.449	100.00
0.019	0.00	0.276	0.00	4.034	81.55	58.880	100.00	859.450	100.00
0.022	0.00	0.314	0.00	4.583	88.07	66.897	100.00	976.475	100.00
0.024	0.00	0.357	0.00	5.207	93.15	76.006	100.00	1109.435	100.00
0.028	0.00	0.405	0.17	5.916	96.71	86.355	100.00	1260.499	100.00
0.032	0.00	0.460	0.52	6.722	98.89	98.114	100.00	1432.133	100.00
0.036	0.00	0.523	1.09	7.637	99.98	111.473	100.00	1627.136	100.00
0.041	0.00	0.594	1.90	8.677	100.00	126.652	100.00	1848.692	100.00
0.046	0.00	0.675	2.93	9.858	100.00	143.897	100.00	2100.416	100.00
0.053	0.00	0.767	4.15	11.201	100.00	163.490	100.00	2386.415	100.00
0.060	0.00	0.872	5.62	12.726	100.00	185.752	100.00	2711.357	100.00
0.068	0.00	0.991	7.42	14.458	100.00	211.044	100.00	3080.544	100.00
0.077	0.00	1.125	9.80	16.427	100.00	239.780	100.00	3500.000	100.00
0.088	0.00	1.279	13.03	18.664	100.00	272.430	100.00		
0.100	0.00	1.453	17.42	21.205	100.00	309.525	100.00		
0.113	0.00	1.651	23.16	24.092	100.00	351.670	100.00		
0.128	0.00	1.875	30.24	27.373	100.00	399.555	100.00		

Resim 6. TMA bileşiği katkılanmamış “high shear mixer” ile 10.000 rpm karıştırma hızında yapılan deneyin tane boyut dağılımı analiz sonuçları

EK-13. TMA katkılı ürünün partikül boyut dağılımı (high shear mixer) (1.deney)

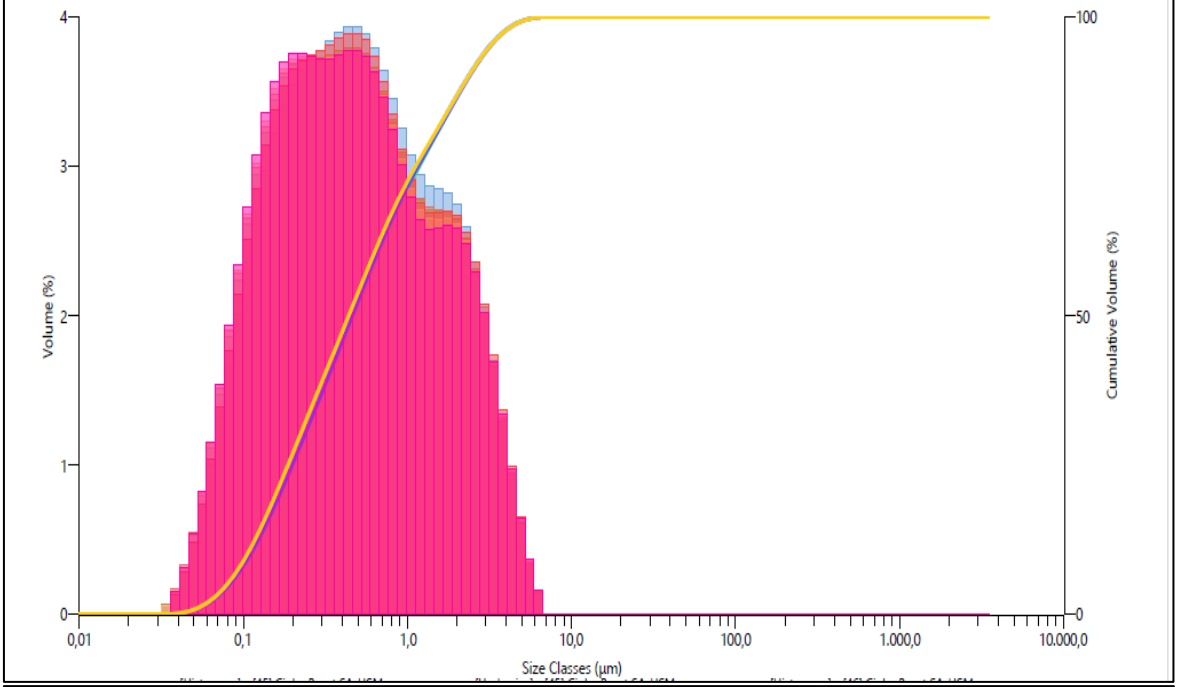
Analysis

Particle Name	ZincBorate
Particle Refractive Index	1,580
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	Water
Dispersant Refractive Index	1,330
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	0,68 %
Laser Obscuration	7,66 %

Result

Concentration	0,0018 %
Uniformity	1,393
Span	4,669
Specific Surface Area	7759 m²/kg
Dv (90)	2,36 µm
Dv (50)	0,481 µm
Dv (10)	0,113 µm
D [4;3]	0,898 µm

Histogram and Undersize



Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	15,69	2,13	87,93	31,1	100,00	454	100,00
0,0114	0,00	0,166	18,91	2,42	90,53	35,3	100,00	516	100,00
0,0129	0,00	0,188	22,31	2,75	92,89	40,1	100,00	586	100,00
0,0147	0,00	0,214	25,86	3,12	94,94	45,6	100,00	666	100,00
0,0167	0,00	0,243	29,50	3,55	96,64	51,8	100,00	756	100,00
0,0189	0,00	0,276	33,21	4,03	97,96	58,9	100,00	859	100,00
0,0215	0,00	0,314	36,99	4,58	98,90	66,9	100,00	976	100,00
0,0244	0,00	0,357	40,83	5,21	99,51	76,0	100,00	1110	100,00
0,0278	0,00	0,405	44,72	5,92	99,85	86,4	100,00	1260	100,00
0,0315	0,00	0,460	48,65	6,72	100,00	98,1	100,00	1430	100,00
0,0358	0,06	0,523	52,59	7,64	100,00	111	100,00	1630	100,00
0,0407	0,21	0,594	56,48	8,68	100,00	127	100,00	1850	100,00
0,0463	0,50	0,675	60,27	9,86	100,00	144	100,00	2100	100,00
0,0526	0,97	0,767	63,92	11,2	100,00	163	100,00	2390	100,00
0,0597	1,69	0,872	67,37	12,7	100,00	186	100,00	2710	100,00
0,0679	2,68	0,991	70,63	14,5	100,00	211	100,00	3080	100,00
0,0771	4,00	1,13	73,70	16,4	100,00	240	100,00	3500	100,00
0,0876	5,66	1,28	76,64	18,7	100,00	272	100,00		
0,0995	7,68	1,45	79,52	21,2	100,00	310	100,00		
0,113	10,03	1,65	82,36	24,1	100,00	352	100,00		
0,128	12,72	1,88	85,18	27,4	100,00	400	100,00		

Resim 7. %10 TMA bileşiği katkılanmış "high shear mixer" ile 10.000 rpm karıştırma hızında yapılan 1.deneyin tane boyut dağılımı analiz sonuçları

EK-14. TMA katkılı ürünün partikül boyut dağılımı (high shear mixer) (2.deney)

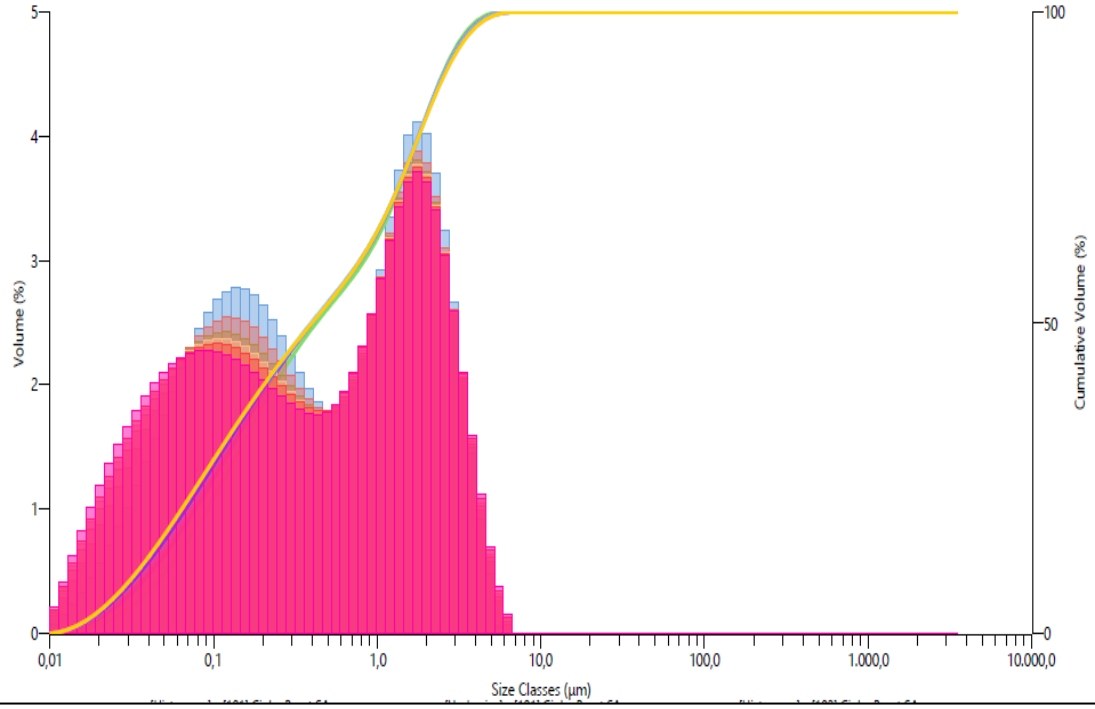
Analysis

Particle Name	ZincBorate
Particle Refractive Index	1,580
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	Water
Dispersant Refractive Index	1,330
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	0,30 %
Laser Obscuration	13,95 %

Result

Concentration	0,0039 %
Uniformity	1,859
Span	5,765
Specific Surface Area	15300 m²/kg
Dv (90)	2,51 µm
Dv (50)	0,426 µm
Dv (10)	0,0515 µm
D [4;3]	0,936 µm

Histogram and Undersize



Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	29,92	2,13	85,42	31,1	100,00	454	100,00
0,0114	0,07	0,166	32,69	2,42	89,12	35,3	100,00	516	100,00
0,0129	0,22	0,188	35,42	2,75	92,36	40,1	100,00	586	100,00
0,0147	0,46	0,214	38,06	3,12	95,03	45,6	100,00	666	100,00
0,0167	0,79	0,243	40,58	3,55	97,08	51,8	100,00	756	100,00
0,0189	1,24	0,276	42,97	4,03	98,53	58,9	100,00	859	100,00
0,0215	1,81	0,314	45,21	4,58	99,45	66,9	100,00	976	100,00
0,0244	2,51	0,357	47,31	5,21	99,94	76,0	100,00	1110	100,00
0,0278	3,37	0,405	49,28	5,92	100,00	86,4	100,00	1260	100,00
0,0315	4,39	0,460	51,15	6,72	100,00	98,1	100,00	1430	100,00
0,0358	5,58	0,523	52,94	7,64	100,00	111	100,00	1630	100,00
0,0407	6,96	0,594	54,72	8,68	100,00	127	100,00	1850	100,00
0,0463	8,52	0,675	56,56	9,86	100,00	144	100,00	2100	100,00
0,0526	10,28	0,767	58,54	11,2	100,00	163	100,00	2390	100,00
0,0597	12,23	0,872	60,74	12,7	100,00	186	100,00	2710	100,00
0,0679	14,36	0,991	63,27	14,5	100,00	211	100,00	3080	100,00
0,0771	16,66	1,13	66,19	16,4	100,00	240	100,00	3500	100,00
0,0876	19,11	1,28	69,54	18,7	100,00	272	100,00		
0,0995	21,70	1,45	73,27	21,2	100,00	310	100,00		
0,113	24,38	1,65	77,28	24,1	100,00	352	100,00		
0,128	27,13	1,88	81,40	27,4	100,00	400	100,00		

Resim 8. %10 TMA bileşiği katkılanmış “high shear mixer” ile 10.000 rpm karıştırma hızında yapılan 2.deneyin tane boyut dağılımı analiz sonuçlar

EK-15. TMA katkılı ürünün partikül boyut dağılımı (high shear mixer) (çözelti ortamı)

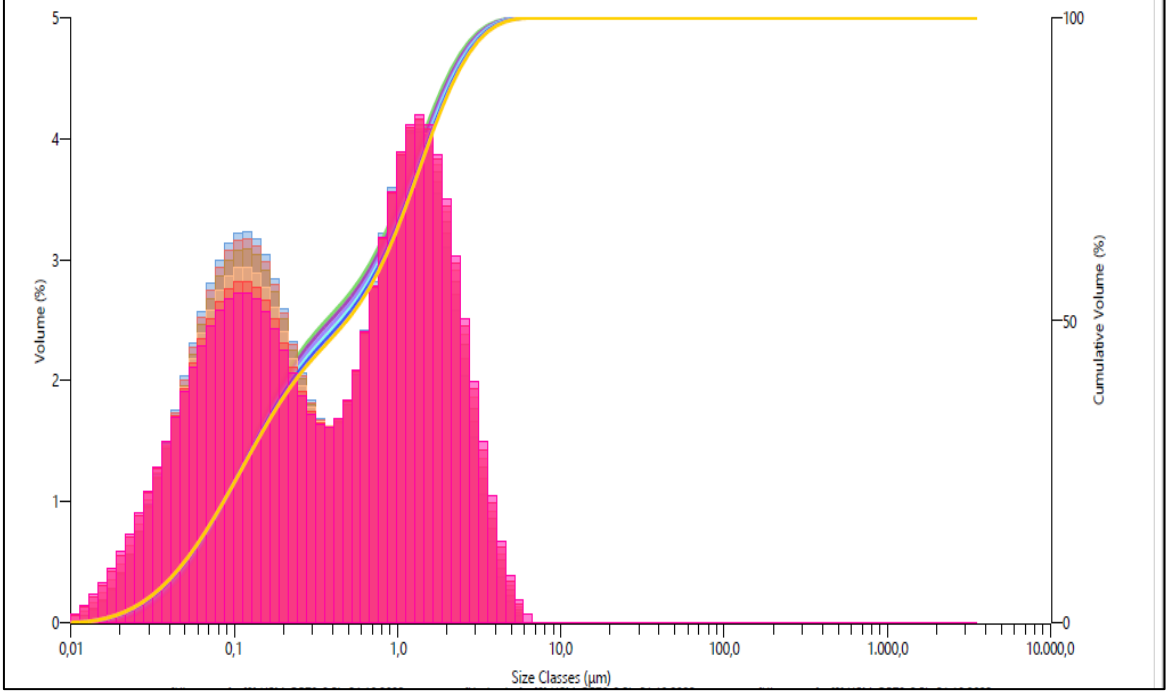
Analysis

Particle Name	ZincBorate
Particle Refractive Index	1,580
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	Water
Dispersant Refractive Index	1,330
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	0,37 %
Laser Obscuration	15,21 %

Result

Concentration	0,0041 %
Uniformity	1,747
Span	5,325
Specific Surface Area	15130 m²/kg
Dv (90)	2,00 µm
Dv (50)	0,366 µm
Dv (10)	0,0532 µm
D [4;3]	0,767 µm

Histogram and Undersize



Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	33,25	2,13	91,48	31,1	100,00	454	100,00
0,0114	0,00	0,166	36,29	2,42	94,07	35,3	100,00	516	100,00
0,0129	0,00	0,188	39,14	2,75	96,11	40,1	100,00	586	100,00
0,0147	0,10	0,214	41,74	3,12	97,64	45,6	100,00	666	100,00
0,0167	0,28	0,243	44,06	3,55	98,71	51,8	100,00	756	100,00
0,0189	0,56	0,276	46,13	4,03	99,38	58,9	100,00	859	100,00
0,0215	0,97	0,314	47,97	4,58	99,76	66,9	100,00	976	100,00
0,0244	1,54	0,357	49,66	5,21	99,94	76,0	100,00	1110	100,00
0,0278	2,30	0,405	51,29	5,92	100,00	86,4	100,00	1260	100,00
0,0315	3,28	0,460	52,96	6,72	100,00	98,1	100,00	1430	100,00
0,0358	4,50	0,523	54,79	7,64	100,00	111	100,00	1630	100,00
0,0407	5,99	0,594	56,87	8,68	100,00	127	100,00	1850	100,00
0,0463	7,75	0,675	59,29	9,86	100,00	144	100,00	2100	100,00
0,0526	9,80	0,767	62,11	11,2	100,00	163	100,00	2390	100,00
0,0597	12,11	0,872	65,33	12,7	100,00	186	100,00	2710	100,00
0,0679	14,69	0,991	68,93	14,5	100,00	211	100,00	3080	100,00
0,0771	17,49	1,13	72,83	16,4	100,00	240	100,00	3500	100,00
0,0876	20,49	1,28	76,88	18,7	100,00	272	100,00		
0,0995	23,63	1,45	80,94	21,2	100,00	310	100,00		
0,113	26,84	1,65	84,83	24,1	100,00	352	100,00		
0,128	30,08	1,88	88,38	27,4	100,00	400	100,00		

Resim 9. %10 TMA bileşiği katkılanmış “high shear mixer” ile yapılan çözelti ortamında alınan numunenin tane boyut dağılımı analiz sonuçları

EK-16. TMA katkılı ürünün partikül boyut dağılımı (high shear mixer) (katı numune)

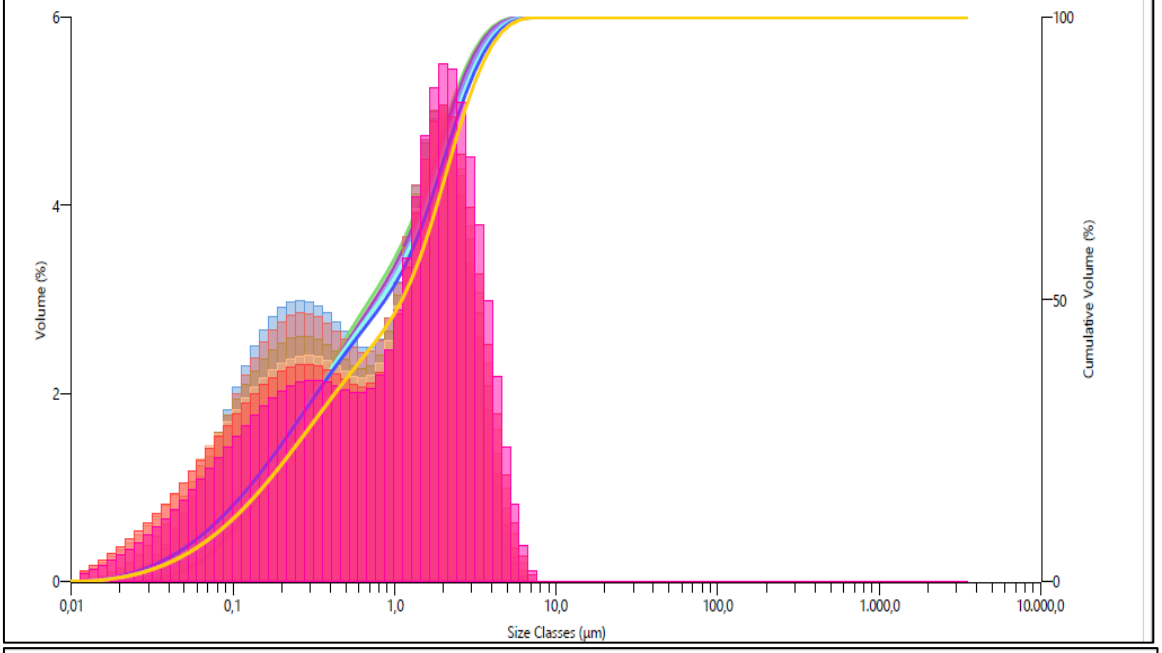
Analysis

Particle Name	ZincBorate
Particle Refractive Index	1,580
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	Water
Dispersant Refractive Index	1,330
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	0,38 %
Laser Obscuration	11,39 %

Result

Concentration	0,0027 %
Uniformity	1,184
Span	3,613
Specific Surface Area	7520 m²/kg
Dv (90)	2,66 µm
Dv (50)	0,707 µm
Dv (10)	0,108 µm
D [4;3]	1,11 µm

Histogram and Undersize



Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	15,54	2,13	82,50	31,1	100,00	454	100,00
0,0114	0,00	0,166	18,22	2,42	87,04	35,3	100,00	516	100,00
0,0129	0,00	0,188	21,03	2,75	90,99	40,1	100,00	586	100,00
0,0147	0,00	0,214	23,94	3,12	94,19	45,6	100,00	666	100,00
0,0167	0,00	0,243	26,91	3,55	96,61	51,8	100,00	756	100,00
0,0189	0,00	0,276	29,89	4,03	98,28	58,9	100,00	859	100,00
0,0215	0,00	0,314	32,86	4,58	99,29	66,9	100,00	976	100,00
0,0244	0,00	0,357	35,79	5,21	99,81	76,0	100,00	1110	100,00
0,0278	0,07	0,405	38,64	5,92	100,00	86,4	100,00	1260	100,00
0,0315	0,21	0,460	41,40	6,72	100,00	98,1	100,00	1430	100,00
0,0358	0,43	0,523	44,05	7,64	100,00	111	100,00	1630	100,00
0,0407	0,78	0,594	46,61	8,68	100,00	127	100,00	1850	100,00
0,0463	1,28	0,675	49,10	9,86	100,00	144	100,00	2100	100,00
0,0526	1,95	0,767	51,58	11,2	100,00	163	100,00	2390	100,00
0,0597	2,82	0,872	54,16	12,7	100,00	186	100,00	2710	100,00
0,0679	3,92	0,991	56,97	14,5	100,00	211	100,00	3080	100,00
0,0771	5,25	1,13	60,15	16,4	100,00	240	100,00	3500	100,00
0,0876	6,84	1,28	63,82	18,7	100,00	272	100,00		
0,0995	8,67	1,45	68,02	21,2	100,00	310	100,00		
0,113	10,74	1,65	72,69	24,1	100,00	352	100,00		
0,128	13,04	1,88	77,62	27,4	100,00	400	100,00		

Resim 10. %10 TMA bileşiği katkılanmış “high shear mixer” ile yapılan deneyin santrifüj edilerek elde edilen kuru numunenin tane boyut dağılımı analiz sonuçları

EK-17. TMA katkılı ürünün partikül boyut dağılımı (high shear mixer) (RSÇN)

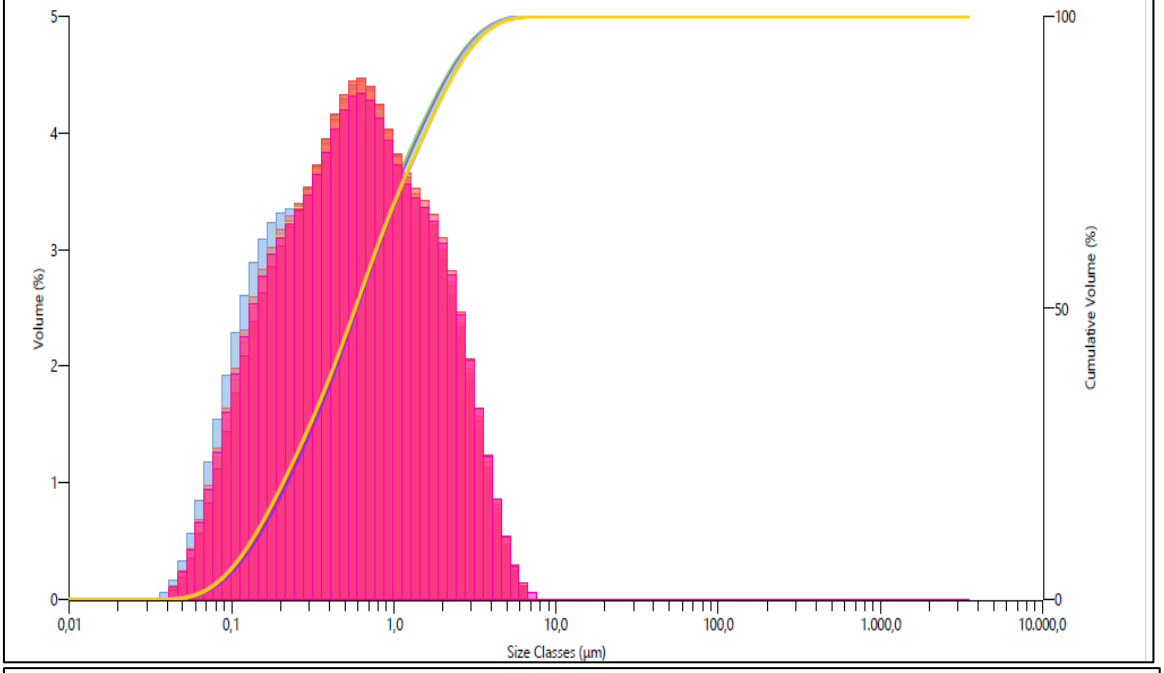
Analysis

Particle Name	ZincBorate
Particle Refractive Index	1,580
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	Water
Dispersant Refractive Index	1,330
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	0,79 %
Laser Obscuration	5,79 %

Result

Concentration	0,0013 %
Uniformity	1,179
Span	3,838
Specific Surface Area	7255 m²/kg
Dv (90)	2,15 µm
Dv (50)	0,529 µm
Dv (10)	0,119 µm
D [4;3]	0,871 µm

Histogram and Undersize



Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	14,42	2,13	89,83	31,1	100,00	454	100,00
0,0114	0,00	0,166	17,51	2,42	92,34	35,3	100,00	516	100,00
0,0129	0,00	0,188	20,74	2,75	94,49	40,1	100,00	586	100,00
0,0147	0,00	0,214	24,05	3,12	96,25	45,6	100,00	666	100,00
0,0167	0,00	0,243	27,40	3,55	97,62	51,8	100,00	756	100,00
0,0189	0,00	0,276	30,80	4,03	98,62	58,9	100,00	859	100,00
0,0215	0,00	0,314	34,26	4,58	99,30	66,9	100,00	976	100,00
0,0244	0,00	0,357	37,85	5,21	99,71	76,0	100,00	1110	100,00
0,0278	0,00	0,405	41,60	5,92	99,92	86,4	100,00	1260	100,00
0,0315	0,00	0,460	45,54	6,72	100,00	98,1	100,00	1430	100,00
0,0358	0,00	0,523	49,64	7,64	100,00	111	100,00	1630	100,00
0,0407	0,07	0,594	53,87	8,68	100,00	127	100,00	1850	100,00
0,0463	0,23	0,675	58,14	9,86	100,00	144	100,00	2100	100,00
0,0526	0,57	0,767	62,36	11,2	100,00	163	100,00	2390	100,00
0,0597	1,13	0,872	66,44	12,7	100,00	186	100,00	2710	100,00
0,0679	1,99	0,991	70,31	14,5	100,00	211	100,00	3080	100,00
0,0771	3,17	1,13	73,97	16,4	100,00	240	100,00	3500	100,00
0,0876	4,72	1,28	77,44	18,7	100,00	272	100,00		
0,0995	6,64	1,45	80,77	21,2	100,00	310	100,00		
0,113	8,92	1,65	83,97	24,1	100,00	352	100,00		
0,128	11,53	1,88	87,02	27,4	100,00	400	100,00		

Resim 11. %10 TMA bileşiği katkılanmış “high shear mixer” ile deneyin reaksiyon bitiminde alınan çözelti numunenin (RSÇN) tane boyut dağılımı analiz sonuçları

EK-18. TMA katkılı ürünün partikül boyut dağılımı (high shear mixer) (15 GSÇN)

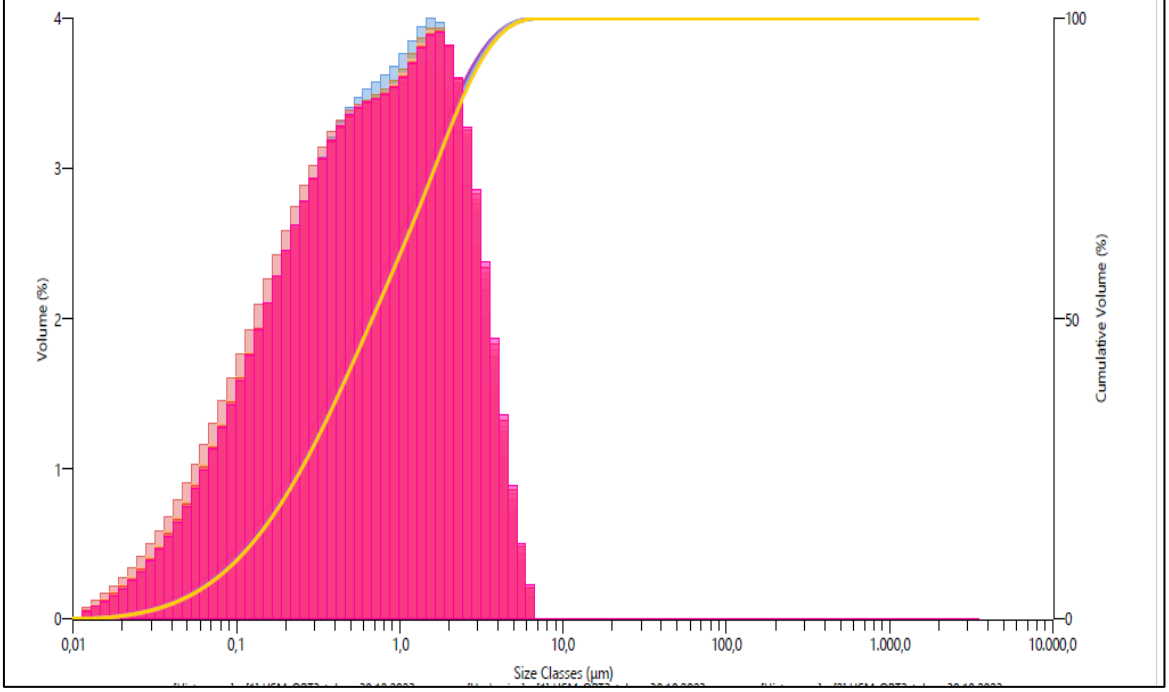
Analysis

Particle Name	ZincBorate
Particle Refractive Index	1,580
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	Water
Dispersant Refractive Index	1,330
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	1,80 %
Laser Obscuration	3,85 %

Result

Concentration	0,0008 %
Uniformity	1,175
Span	3,770
Specific Surface Area	8729 m²/kg
Dv (90)	2,64 µm
Dv (50)	0,674 µm
Dv (10)	0,102 µm
D [4;3]	1,07 µm

Histogram and Undersize



Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	14,91	2,13	84,26	31,1	100,00	454	100,00
0,0114	0,00	0,166	17,00	2,42	87,81	35,3	100,00	516	100,00
0,0129	0,05	0,188	19,27	2,75	90,97	40,1	100,00	586	100,00
0,0147	0,14	0,214	21,71	3,12	93,67	45,6	100,00	666	100,00
0,0167	0,26	0,243	24,32	3,55	95,86	51,8	100,00	756	100,00
0,0189	0,42	0,276	27,10	4,03	97,53	58,9	100,00	859	100,00
0,0215	0,63	0,314	30,04	4,58	98,71	66,9	100,00	976	100,00
0,0244	0,89	0,357	33,12	5,21	99,45	76,0	100,00	1110	100,00
0,0278	1,21	0,405	36,32	5,92	99,84	86,4	100,00	1260	100,00
0,0315	1,60	0,460	39,63	6,72	100,00	98,1	100,00	1430	100,00
0,0358	2,06	0,523	43,04	7,64	100,00	111	100,00	1630	100,00
0,0407	2,61	0,594	46,51	8,68	100,00	127	100,00	1850	100,00
0,0463	3,26	0,675	50,04	9,86	100,00	144	100,00	2100	100,00
0,0526	4,01	0,767	53,61	11,2	100,00	163	100,00	2390	100,00
0,0597	4,87	0,872	57,24	12,7	100,00	186	100,00	2710	100,00
0,0679	5,87	0,991	60,92	14,5	100,00	211	100,00	3080	100,00
0,0771	6,99	1,13	64,68	16,4	100,00	240	100,00	3500	100,00
0,0876	8,26	1,28	68,53	18,7	100,00	272	100,00		
0,0995	9,68	1,45	72,48	21,2	100,00	310	100,00		
0,113	11,25	1,65	76,48	24,1	100,00	352	100,00		
0,128	13,00	1,88	80,44	27,4	100,00	400	100,00		

Resim 12. %10 TMA bileşiği katkılanmış "high shear mixer" ile deneyin reaksiyon bitiminden 15 gün sonra alınan çözelti numunenin (15 GSÇN) tane boyut dağılımı analiz sonuçları

EK-19. TMA katkılı ürünün partikül boyut dağılımı (high shear mixer) (15 GSKN)

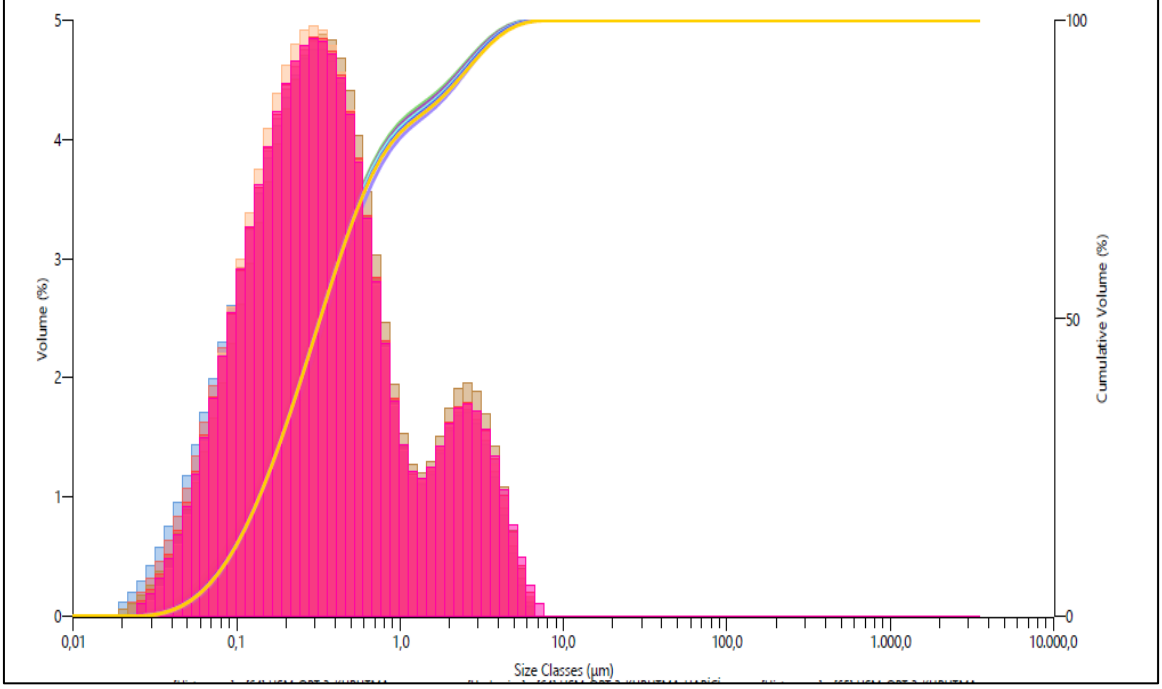
Analysis

Particle Name	ZincBorate
Particle Refractive Index	1,580
Particle Absorption Index	0,010
Dispersant Name	Water
Dispersant Refractive Index	1,330
Scattering Model	Mie
Analysis Model	General Purpose
Weighted Residual	1,81 %
Laser Obscuration	3,75 %

Result

Concentration	0,0011 %
Uniformity	1,680
Span	6,289
Specific Surface Area	11670 m²/kg
Dv (90)	2,02 µm
Dv (50)	0,309 µm
Dv (10)	0,0786 µm
D [4;3]	0,675 µm

Histogram and Undersize



Result

Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under	Size (µm)	% Volume Under
0,0100	0,00	0,146	24,29	2,13	90,64	31,1	100,00	454	100,00
0,0114	0,00	0,166	28,14	2,42	92,32	35,3	100,00	516	100,00
0,0129	0,00	0,188	32,25	2,75	94,03	40,1	100,00	586	100,00
0,0147	0,00	0,214	36,60	3,12	95,65	45,6	100,00	666	100,00
0,0167	0,00	0,243	41,15	3,55	97,09	51,8	100,00	756	100,00
0,0189	0,00	0,276	45,83	4,03	98,26	58,9	100,00	859	100,00
0,0215	0,12	0,314	50,59	4,58	99,12	66,9	100,00	976	100,00
0,0244	0,32	0,357	55,34	5,21	99,65	76,0	100,00	1110	100,00
0,0278	0,62	0,405	59,99	5,92	99,92	86,4	100,00	1260	100,00
0,0315	1,05	0,460	64,47	6,72	100,00	98,1	100,00	1430	100,00
0,0358	1,63	0,523	68,65	7,64	100,00	111	100,00	1630	100,00
0,0407	2,38	0,594	72,46	8,68	100,00	127	100,00	1850	100,00
0,0463	3,34	0,675	75,81	9,86	100,00	144	100,00	2100	100,00
0,0526	4,52	0,767	78,64	11,2	100,00	163	100,00	2390	100,00
0,0597	5,96	0,872	80,95	12,7	100,00	186	100,00	2710	100,00
0,0679	7,66	0,991	82,78	14,5	100,00	211	100,00	3080	100,00
0,0771	9,66	1,13	84,21	16,4	100,00	240	100,00	3500	100,00
0,0876	11,96	1,28	85,40	18,7	100,00	272	100,00		
0,0995	14,57	1,45	86,51	21,2	100,00	310	100,00		
0,113	17,50	1,65	87,71	24,1	100,00	352	100,00		
0,128	20,74	1,88	89,08	27,4	100,00	400	100,00		

Resim 13. %10 TMA bileşiği katkılanmış “high shear mixer” ile deneyin reaksiyon bitiminden 15 gün sonra çözeltiden elde edilen katı numunenin (15 GSKN) tane boyut dağılımı analiz sonuçları



Gazili olmak ayrıcalıktır