



**KURŞUN FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİ**

Hatice KURT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2019

Hatice KURT tarafından hazırlanan “KURŞUN FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hacer İÇEN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. H. Canan CABBAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 21/06/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmada 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.

Hatice KURT

21/06/2019

KURŞUN FLOROBORAT SENTEZİ VE ALEV GECİKTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hatice KURT

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2019

ÖZET

Türkiye bor rezervi bakımından dünyada ilk sırada yer almaktadır ve dünya bor rezervinin % 72' si ülkemizde bulunmaktadır. Bor, sağlık, yakıt, atık temizleme, tarım, cam, seramik, temizleme ve beyazlatma sanayi gibi çok çeşitli alanlarda ve endüstride alev geciktirici malzeme olarak kullanılmaktadır. Floroboratlara özel bor ürünleridir. Floroboratlara ateşe dayanıklı malzeme üretimi, metal işleme endüstrisi, elektronik devre üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada bir metal floroborat çeşidi olan kurşun floroboratin sentezi iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri olan mekanokimyasal yöntemdir. Yöntemde, kurşun florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılmıştır. Sabit mol oranında hazırlanan numuneler farklı sürelerde bilyalı değirmende mekanik olarak öğütülerek optimum süre belirlenmiştir. Diğer bir yöntem olan yaş yöntemde ise reaktant olarak kurşun oksit ve floroborik asit kullanılmıştır. Deneyler farklı mol oranlarında (n_{PbO}/n_{HBF_4}) ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda kurşun floroborat sentezi için optimum mol oranı (n_{PbO}/n_{HBF_4}) değerinin 1:3 optimum sıcaklık değerinin ise 50 °C olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum şartlarda % 95 verimde ve % 96 saflıkta kurşun floroborat sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında BF_4^- iyon seçici elektrot ve FTIR kullanılmıştır. TGA-DTA ile üretilen maddenin termal özellikleri incelenmiş ayrıca XRD analizi yapılmıştır. Optimum koşullardaki numuneden farklı derişimlerde numuneler hazırlanmış ve kumaşlara emdirilerek kurşun floroboratin alev geciktirici özelliği incelenmek üzere LOI testi gerçekleştirilmiştir. Yapılan LOI testi sonucu kurşun floroboratin çok iyi bir alev geciktirici olduğu görülmüştür.

Bilim Kodu : 91210

Anahtar Kelimeler : Kurşun floroborat, mekanokimyasal yöntem, BF_4^- iyon seçici elektrot, alev geciktirici

Sayfa Adedi : 71

Danışman : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

İkinci Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Hacer İÇEN

SYNTHESIS OF LEAD FLUOROBORATE AND ITS USAGE AS A FLAME

RETARDANT

(M. Sc. Thesis)

Hatice KURT

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2019

ABSTRACT

Turkey is the top country in respect to boron reserve as it possesses 72 % of the world boron reserves. Boron is used in various fields such as health, fuel, waste cleaning; agriculture, glass, ceramics, cleaning and bleaching; a flame retardant materials in the industry. Fluoroborates are special boron products. Fluoroborates are used in the production of electronic circuit and fire resistant materials and they are used in metal working industry. In this study, the synthesis of lead fluoroborate, a type of fluoroborate metal, was carried out by two different methods. In one of these methods lead fluoride and elemental boron were used as the reactants for lead fluoroboride synthesis by the mechanochemical method. The samples prepared at a fixed molar ratio were mechanically milled in the ball mill for different periods and the optimum time was determined. In the wet method, which is another method, lead oxide and fluoroboric acid used as reactants. Lead oxide and fluoroboric acid were used for this production method. Experiments were carried out at different molar ratios ($n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$) and temperatures. As a result of the experimental studies which were made, we concluded that the optimal molar ratio ($n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$) for lead fluoroborate synthesis is 1: 3 and the optimum temperature value is 50 °C. Lead fluoroborate was synthesized in 95% yield and 96% purity under optimum conditions. BF_4^- ion selective electrode and FTIR are used for the characterization studies. The thermal properties of the material were examined by TGA-DTA and XRD analysis was performed. Samples, with different concentrations' rates, were taken from the sample which was in optimum conditions and the LOI test was conducted to examine the flame retarding properties of lead fluoroborate by impregnating the fabrics. The LOI test showed that the resulting lead fluoroborate is a very effective flame retardant.

Science Code : 91210

Key Words : Lead fluoroborate, mechanochemical method, BF_4^- ion selective electrode, flame retardant

Page Number : 71

Supervisor : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Co-Supervisor : Assist. Prof. Dr. Hacer İÇEN

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez danışmanım, kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ' ye, benden esirgemediği desteği, anlayışı, yönlendirmeleri ve paylaştığı bilgi ve tecrübeleri için minnet ve teşekkürlerimi sunarım. İkinci danışmanım, değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Hacer İÇEN' e tez yazım aşaması sürecinde olan yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesiyle yardımcı olan değerli hocam Arş. Gör. Duygu YILMAZ AYDIN' a çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Feride KURU' ya teşekkür ederim. Tezimi yazma aşamasında bana sağladıkları her konudaki destek ve anlayışları için sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Mihraç KÜPELİ ve Arş. Gör. Esra ÖZKAN AKSU' ya teşekkür ederim. Tezimi hazırlama ve savunma sürecinde her türlü desteği ile yanımda olan kıymetli arkadaşım Remziye YILMAZ' a teşekkür ederim. Son olarak; hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu dönemde de hep benim yanımda olan, bana güvenen, üzerimde emeği çok olan annem ve babama, desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması “Bazı Metal Floroboratlarda Sentezi ve Alev Geciktirici Etkilerinin Belirlenmesi” isimli BOREN 2017-30-06-30-002 kodlu projeyle Ulusal Bor Enstitüsü (BOREN) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xii
HARİTALARIN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Bor Elementi	3
2.1.1. Bor elementinin tarihçesi	3
2.1.2. Bor elementinin özellikleri	4
2.1.3. Borun Türkiye’deki önemi	5
2.1.4. Borun kullanım alanları	6
2.2. Floroboratlar	9
2.2.1. Metal floroboratlar.....	10
2.2.2. Metal floroboratların sentez yöntemleri.....	12
2.2.3. Metal floroboratların karakterizasyonu.....	15
2.3. Alev Geciktirici Malzemeler	20
2.4. Limit Oksijen İndisi (LOI).....	22

	Sayfa
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	27
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
4.1. Kullanılan Malzemeler	33
4.2. Yöntem.....	33
4.2.1. Kurşun floroborat sentezi	33
4.2.2. Karakteristik analiz yöntemleri	36
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
5.1. Mekanokimyasal Yöntem	41
5.1.1. Fourier transform infrared spektrumu (FTIR) sonuçlarının incelenmesi..	41
5.1.2. TGA- DTA sonuçlarının incelenmesi.....	45
5.1.3. XRD sonuçlarının incelenmesi	45
5.2. Yaş Yöntemle Kurşun Floroborat Sentezi	46
5.2.1. Mol oranı etkisi	48
5.2.2. Sıcaklık etkisi	50
5.2.3. Süre etkisi.....	51
5.2.4. Saflık yüzdesi.....	52
5.2.5. Deneysel olarak elde edilen kurşun floroborat ile ticari kurşun floroboratın FTIR analizi sonuçlarının karşılaştırılması.....	53
5.3. LOI Testi Sonuçları	53
6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
EKLER.....	63
EK-1. Reaksiyonda kullanılan kimyasalların madde miktarlarının belirlenmesi.....	64
EK-2. Optimum mol oranının belirlenmesinde kullanılan FTIR spektrumları.....	65
EK-3. Optimum mol oranı için verim hesabı.....	69

Sayfa

EK-4. BF₄⁻ iyon seçici elektrotun kalibrasyonu için kullanılan stok çözeltisi hazırlama 70

ÖZGEÇMİŞ 71



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. Alev testlerinde incelenen parametreler ve uygulama standartları.....	22
Çizelge 2.3. LOI' ye göre alev geciktirici sınıflandırması.....	24
Çizelge 4.1. Kimyasal malzemeler ve özellikleri.....	33
Çizelge 5.1. Deneysel çalışmalar.....	47
Çizelge 5.2. İyon metrede okunan BF_4^- derişimleri.....	47
Çizelge 5.3. LOI testinde kullanılan kumaşın özellikleri.....	54
Çizelge 5.4. LOI testi sonuçları.....	54

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı.....	7
Şekil 2.2. Öğütme süresi-partikül boyutu değişimi grafiği.....	14
Şekil 2.3. FTIR spektrometre şematik gösterimi.....	17
Şekil 5.1. 0,05 g ticari $Pb(BF_4)_2$ 'nin FTIR analizi.....	41
Şekil 5.2. Öğütme süresi 2000 dakika olan numune FTIR spektrumları (ısıtılmış)..	42
Şekil 5.3. Öğütme süresi 4000 dakika olan numune için FTIR spektrumu.....	43
Şekil 5.4. Öğütme süresi 5000 dakika olan numune için FTIR spektrumu.....	44
Şekil 5.5. 4000 dakikada sentezlenen numuneye ait TGA-DTA termogramı.....	45
Şekil 5.6. Farklı sürelerde (360, 1000, 2000, 4000 ve 5000 dakika) öğütülen numunelere ait XRD analizleri	46
Şekil 5.7. Kurşun floroboratın iyon seçici elektrot ölçümleriyle gerçekleştirilen kalibrasyon grafiği	48
Şekil 5.8. Farklı $nPbO/nHBF_4$ mol oranlarına sahip numunelerin FTIR spektrumları.....	49
Şekil 5.9. Mol oranı- % verim grafiği sıcaklık 50 °C; süre 3 saat.....	49
Şekil 5.10. Farklı sıcaklıklara sahip numunelerin FTIR spektrumları.....	50
Şekil 5.11. Verimin sıcaklıkla değişimi (n_{PbO}/n_{HBF_4}): 1:3; 100 dakika.....	51
Şekil 5.12. Süreye bağlı konsantrasyon değişimi (n_{PbO}/n_{HBF_4}): 1/1,3; sıcaklık 50 °C...	52
Şekil 5.13. Ticari kurşun floroborat ve 50 °C'de sentezlenen kurşun floroboratın FTIR spektrumları	53

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. LOI test cihazı.....	24
Resim 4.1. Speks (8000-D Mixer Mill) ve paslanmaz çelik reaksiyon hazneleri.....	34
Resim 4.2. Reaksiyonun gerçekleştirildiği teflon reaktör.....	35
Resim 4.3. Pres kalıbı.....	37
Resim 4.4. Presleme cihazı	37
Resim 4.5. FTIR cihazı.....	37
Resim 4.6. İyon metre, BF_4^- iyon seçici elektrot ve referans elektrot.....	38
Resim 4.7. Termogravimetrik analiz (TGA).....	39
Resim 4.8. X ışınları kırınım analiz (XRD) cihazı.....	40

HARİTALARIN LİSTESİ

Harita	Sayfa
Harita 2.1. Türkiye’de Bor minerallerinin çıkarıldığı başlıca alanlar	6



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

ml

Mililitre

°C

Sıcaklık, Celcius

g

Gram

min

Dakika

Kısaltmalar

Açıklamalar

ASTM

American Society for Testing and Materials

BF₄⁻

Floroborat iyonu

FTIR

Fourier transform infrared spektrumu

LOI

Limited oxygen index

Pb(BF₄)₂

Kurşun floroborat

ppm

Parts per million

TGA

Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Bor ve türevlerinin kullanımı çok eski dönemlere dayanmaktadır. Bor tuzları ilk kez 4 bin yıl önce Tibet' te kullanılmıştır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerinde bulunmaktadır.

Bor madenleri çok çeşitli kullanım alanlarına ve yüksek cevher kalitesine sahip olması nedeniyle önemli bir elementtir. Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, ABD ve Rusya'da bulunmaktadır. Ülkemiz bor ihracatı açısından oldukça yüksek bir paya sahiptir. Türkiye dünya toplam bor rezervi sıralamasında % 72' lik oran ile ilk sırada yer almaktadır.

Borun kullanım alanları oldukça geniştir. Bor ürünleri uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi 500' e yakın alanda kullanılmaktadır. Ancak tüketilen bor ürünlerinin % 80' e yakını cam, seramik-frit, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğunlaşmıştır.

Floroboratlar özel bor ürünlerindendir. Floroboratlar genellikle ateşe dayanıklı malzeme üretiminde, metal işleme endüstrisinde, elektronik devre üretimi, galvanik banyolarda ve organik sentezlerde kullanılmaktadır. Metal floroboratlar kaplama çözeltileri ve katalizör olarak kullanılmaktadır.

Alev geciktiricilerin kullanımının amacı yangın çıktığında yangının yayılmasının önlenmesi ve duman oluşumunun azaltılmasının sağlanmasıdır. Ulusal ve uluslararası yasalar, yönetmelikler ve standartlar gün geçtikçe alev geciktiricilerin kullanımını daha da yaygınlaştırmaktadır. Bor içeren alev geciktiriciler bu alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bor içerikli yanma önleyiciler, antimon oksit gibi geleneksel yanma önleyicilere oranla daha ekonomik ve toksik özelliği daha az olan maddelerdir.

Bu çalışmada bor bileşiklerinden biri olan kurşun floroboratın sentezlenmesi amaçlanmış ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Kurşun floroborat mekanokimyasal ve yaş yöntem olmak üzere iki farklı yöntemle sentezlenerek karakterizasyonu yapılmış ve LOI testi ile alev geciktirici etkisi incelenmiştir.



2. GENEL BİLGİ

2.1. Bor Elementi

Bor, kelime kökeni olarak Arapça buraq/baurach ve Farsça burah kelimelerinden gelen bir metaldir. Yer kabuğunda bolluk bakımından 51. yaygın element olan bor, boratlar halinde bulunan bir elementtir. Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer alan, sembolü B ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numarası 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur [1].

2.1.1. Bor elementinin tarihçesi

Borun saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J.L.Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir.

Bor ve türevleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Tarihçesine bakılınca, bor tuzlarının 4 bin yıl önce ilk kez Tibet’ te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır [2].

1828 yılında İtalya (Tuscany) yakınlarındaki sıcak su kaynaklarında borik asit varlığı Franceska Lardoret tarafından bulunmuş ve sanayii hammaddesi olarak ilk boraks işletmeciliği ise 1852 yılında Şili’ de başlamıştır. 1864 yılında, ABD (California) tuzlu su göllerinde bor varlığı bulgulanmış ve üretime geçilmiştir [3]. Türkiye’ de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizamnamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 yıllık işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir [2]. Farklı ülkelerde 1927 yılına kadar dağınık ve küçük ölçekli işletmeler şeklinde devam eden boraks madenciliği, bu dönemde Kaliforniya’ daki boraks ve kernit yataklarının bulunması sonucunda değişip dünya tüketiminin büyük bölümü bu yataklardan karşılanmaya başlanmıştır [3].

2.1.2. Bor elementinin özellikleri

Bor, periyodik tabloda B simgesi ile gösterilir, atom numarası 5 ve atom ağırlığı 10,81 olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ dir [4].

Bor bir yarı metaldir. Gerek Güneş sisteminde gerek Dünya'nın kabuğunda bulunan düşük miktarlı bir elementtir. Buna rağmen, doğada rastlanan bileşiklerinin (borat minerallerinin) suda çözünürlüğü nedeniyle belli yerlerde yüksek yoğunlukta bulunabilir [4].

Bor, yer kabuğunda yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Yaygın olarak bulunan bor minerallerinden bir tanesi bir tür aluminoborosilikat minerali olan ve yapısında % 10 ' a kadar bor içerebilen turmalin' dir. Ancak sanayide alkali ve toprak alkali bor mineralleri olan tinkal ($\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) kullanılmaktadır. Ticari maden yatakları sınırlı olup en çok Türkiye ve ABD' de bulunmaktadır [4]. Bor elementinin atomik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik özellikleri [4]

Atomik Çapı, Å	1,17
Atomik Hacmi, cm^3/mol	4,6
Kristal Yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2 2s^2 2p^1$
İyonik Çapı, Å	0,23
Elektron Sayısı	5
Nötron Sayısı	6
Proton Sayısı	5
Valans Elektronları	$2s^2 2p^1$

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [2].

Tabii halde iki adet izotopu bulunmaktadır. ^{10}B % 18,8, ^{11}B % 81,2 oranında bulunur. Her ikisinin çekirdeği spine sahip olduğundan dolayı nükleer magnetik rezonans araştırmalarında kullanılmaktadır. Borun radyoaktif izotopları ^8B ve ^{12}B içerirler. Kristal bor, önemli derecede hafifliğe, sertliğe, çizilmeye karşı dayanıma, ısıya karşı kararlılığa sahiptir. Bor kızıl ötesi (infrared) ışığının bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında düşük elektrik iletkenliğine sahipken yüksek sıcaklıkta ise yüksek bir iletkenliğe sahiptir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor, hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz, sadece çok ince öğütülmüş bor, derişik nitrat asidi ile yavaşça oksitlenir [5].

2.1.3. Bor'un Türkiye'deki önemi

Türkiye bor kaynaklarında dünyada birinci sırada olmakla birlikte dünyadaki toplam rezervin % 64' ü Türkiye' de bulunmaktadır. Türkiye'nin aslında dünya rezervlerinin daha da büyük bir kısmını elinde tutuyor olabileceği düşünülmektedir [6].

Türkiye' nin bilinen bor yatakları Kırka/ Eskişehir, Bigadiç/ Balıkesir, Kestelek / Bursa ve Emet / Kütahya' da bulunmaktadır. Ülkemizde 2840 sayılı Kanun ile bor madenlerinin üretilmesi, işletilmesi ve pazarlanması faaliyetlerini gerçekleştirme görevi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü' ne verilmiştir. Türkiye' de rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri tinkal [$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$] ve kolemanit [$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]’ tir. Türkiye’ de tinkal yatakları Kırka’ da, kolemanit yatakları ise Emet, Bigadiç ve Kestelek’te bulunmaktadır bunlara ilaveten, Bigadiç’ te üleksit rezervi mevcut olup Kestelek’te ise kolemanit yanında zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir.

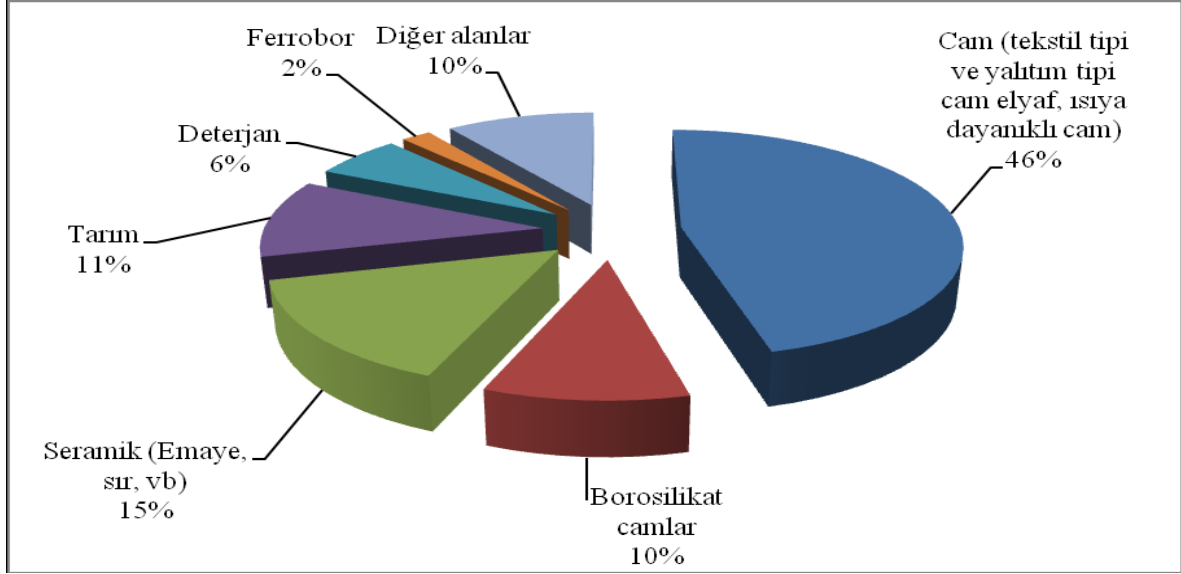


Harita 2.1. Türkiye’de Bor minerallerinin çıkarıldığı başlıca alanlar [6]

Türkiye’de bor yataklarının bulunduğu alanlar Harita 2.1’ de görüldüğü gibi Bigadiç, Emet, Kestelek ve Kırka’dır.

2.1.4. Borun kullanım alanları

Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10’ a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır [5].



Şekil 2.1. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı [5]

Borun kullanım alanları Şekil 2.1’de verilmiştir, şekilden de görüldüğü üzere bor ve bileşikleri en çok cam ve tekstil sanayinde kullanılmaktadır.

Cam sanayi

Bor; pencere camı, şişe camı vb. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu / susuz boraks, borik asit veya kolemanit / boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır [5].

Cam elyafı

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınaî elyaf vb. de, lastik ve kâğıtta yer edinmiş olan cam elyaf kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri vb.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak

verilebilir. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını azaltmakta ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir [5].

Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler.

Boratlar, çeşitli yangın geciktirici malzemelerde kullanılmaya başlanmışlardır. En çok kullanılan alev geciktiricilerden biri alümina trihidrattır. Borlar, yanan malzemenin üzerini oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırır.

Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroborat gelir [5].

Borun diğer kullanım alanları

- Ahşap malzemelerin korunması için sodyum oktaborat kullanılır. % 30' luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele gören tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.
- Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayiinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır.
- Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılmaktadır.
- Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır [5].

Bor ayrıca, tarım sektöründe, enerji depolamada, otomobil hava yastıklarında ve antifriz olarak, atık temizlemede, yakıt katkı maddesi olarak, sağlık problemlerinde [5], seramik ve emaye sanayinde, metalürji sanayinde ve tekstil üretiminde [7], temizleme ve beyazlatma sanayinde [8] ve nükleer uygulamalarda [9] kullanılmaktadır.

2.2. Floroboratlarda

Floroborat tuzları, oksitler, hidroksitler, karbonatlar, bikarbonatlar, floritler ve bi-floritler ile birkaç farklı borik asit kombinasyonu ve %70 hidroflorik asit vasıtasıyla ticari olarak hazırlanır. Floroborat tuzları, floroborik aside göre oldukça aşındırıcıdır [10].

Floroboratlarda genellikle ateşe dayanıklı malzeme üretiminde, metal işleme endüstrisinde, elektronik devre üretimi, galvanik banyolarda ve organik sentezlerde kullanılır. Metal floroborat çözeltileri kaplama çözeltileri ve katalizör olarak kullanılır [3]. Floroboratlarda, nitron veya tetraphenylarsonium klorür kullanılarak gravimetrik olarak analiz edilir. Floroborat iyon seçici elektrot geliştirilmiştir [10].

Floroborat iyonu katı halde hemen hemen eşit uzaklıkta B-F bağlarına sahip yaklaşık tetrahedral bir bor atomu içerir. Kafes etkileri ve hidrojen bağları iyonu bozmasına rağmen, ortalama B-F mesafesi 0,138 nm; F-B-F açıları yaklaşık teorik 109°'dir [11-12]. Raman spektrumu erimiş, yani sıvı NaBF₄ simetrik tetrahedral yapıya uygundur.

Floroborat iyonu geleneksel olarak koordinasyonsuz bir iyon olarak adlandırılmıştır. Nitratlar ve sülfatlar gibi geçiş metalleri ile koordinat- kovalent bir bağ oluşturma eğilimi göstermemiştir.

Sodyum hidroksi floroborat (NaBF₃OH) gibi tuzlar asidi nötralize ederek yapılır. BF₃OH⁻ anyonlar bozulmuş tetrahedral şeklindedir.

Floroborat çözeltilerinin atık arıtımı, hidrolizi kolaylaştırmak için alüminyum sülfatla ön işleme tabi tutulur ve sonunda floridin kireci çökeltmesini içerir [13]. Kalsiyum klorür varlığında florokarbonatların pH 2'de hidroliz edilmesiyle alüminyum sülfat tedavisi gerçekleştirilebilir. Bu pH değerinde, hidroliz yüksek sıcaklıkta en hızlıdır.

Floroboratlarda çoğunlukla idrarla atılır. Sodyum floroborat neredeyse tamamen insan kan

dolaşımına absorbe edilir ve yutulan NaBF_4 'ün 14'ünde dekardan daha fazla miktarı idrarda bulunur.

Bazı durumlarda, özellikle de aktif etken maddeler, elektrolitik hücreler, floroborat çözeltisinin üretilmesinde esas olan yöntemdir. Sn, Pb, Cu ve Ni floroboratlarının elektrolitik çözünme ile üretimi patentlidir. Sürekli üretim için tipik bir hücre, tabanda kalay anotları olan polietilen kaplı bir tanktan ve üst kısmın yakınında (gözenekli bir sepet içinde) bir civa havuzundan oluşur. Tekstil endüstrisinde çinko floroborik asit, sertleştirici reçinelerin uygulanmasında koruyucu madde olarak yaygın olarak kullanılır.

Bir katalizör veya reaktif olarak gümüş floroborat kullanımı genellikle bir gümüş halojenürün çökmesine bağlıdır. AgBF_4 için olefinlerin kompleks oluşturma eğilimi, etilen ayrıştırması için kimyasal adsorpsiyon yöntemlerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Doğrusal poliester üretimi, Cd, Sn, Pb, Zn veya Mn floroboratlarla kataliz edilir. Hızın ve biriktirme kalitesinin önemli olduğu yerlerde metal floroborat elektro kaplama banyoları kullanılır. Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Sb ve Zn flororobot banyolardan kaplanan metallerdir.

Lityum floroborat, sulu çözeltilerden $\text{LiBF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{LiBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olarak kristalleşir. Magnezyum, kalsiyum, stronsiyum ve baryum floroboratlar hidratlar olarak kristalleşirler ve bu bileşikler; $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dir. Bu sulu florürler susuz tuzlara kadar tamamen kurutulabilir ve bu da azalan stabiliteleri gösterir; $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$.

Floroborat çözeltilerinden kaplanan metaller arasında Cd, Cu, Fe, Pb, Ni, Ag, Zn ve Sn vardır. Bazı floroboratların özellikleri aşağıdaki başlıklar altında verilmiştir [14].

2.2.1. Metal floroboratlar

Sodyum floroboratlar

Sodyum floroborat NaOH veya Na_2CO_3 'ün flororobik asit ile reaksiyonu ile veya disodyum hekza florosilikatın borik asit ile işlenmesi ile hazırlanır.

Sodyum floroborat, boronun alüminyum alaşımlarına transferinde kullanılabilir, ancak efektiflik KBF_4 'e göre daha düşüktür. Sülfamik asit ve H_2O_2 ile bir aşındırma çözeltisindeki sodyum floroborat, baskılı devre imalatında maruz kalmış kurşunun giderilmesine yardımcı olur. Galvanizli demirin tavlanması (galvanize etme) sırasında yüzey oksitlenir. Elde edilen oksit kaplama, lehimlemede zorluk yaratır, sulu NaBF_4 veya NH_4BF_4 ile giderilebilir. Sodyum floroborat, pamuk selülozun formaldehitte çapraz bağlanması için bir katalizör görevi görür. Sodyum ve lityum florürler pamuk ve rayon için etkili alev geciktiricidir [10].

Potasyum floroboratlar

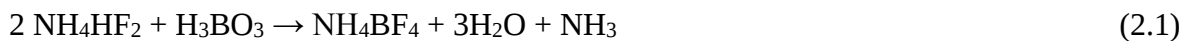
Potasyum floroborat, floroborik asit ile KOH veya K_2CO_3 'ün karıştırılmasıyla jelatinimsi bir çökelti halinde üretilir. Taşlama diski ve disk formülasyonlarına potasyum floroborat ilavesi, daha düşük çalışma sıcaklığına izin verir. Titanyum ve paslanmaz çelikler gibi refrakter materyallerin yakılmasını azaltmak için soğutucu etki arzu edilir. Taşlama disklerinde mükemmel sonuçlar NaBF_4 ile elde edilir. B_4C ve KBF_4 'ü bir aktive edici olarak kullanarak çelik yüzeyleri boru haline getirme işlemi, taban çeliğinin sertliğini artırır.

Alüminyum, bronz ve gümüş lehimleme ile lehimleme için flukslar KBF_4 içerir. Ateşe bağlılık akrilonitril polimerlerine koagülasyon esnasında lifler içerisinde KBF_4 çökelti olarak verilir.

Poliüretanlarda, KBF_4 ve NH_4BF_4 dumanı azaltır ve alev direncini artırır. Hem potasyum hem de amonyum tuzları şişen kaplamaların yalıtım verimliliğini artırır. Sodyum ve potasyum tuzlarının poliestherlerin akışkanlığını geciktirici özelliklerini geliştiren polihalojenlenmiş aromatiklerle sinerjik bir etkisi olduğu iddia edilir [10].

Amonyum ve lityum floroboratlar

Amonyak, floroborik asit ile reaksiyona sokularak amonyum floroborat üretilir. Alternatif bir yöntem amonyum biyoflorid ve borik asidin birleşmesidir:



Su ve amonyak eriyikten çıkartılmalıdır. Lityum hidroksit veya karbonat, HBF_4 ile reaksiyona girerek LiBF_4 oluşturur. Amonyum floroborat, alüminyumdan haddeleme ve şekillendirme için kesme yağı emülsiyonlarında katı yağlayıcı olarak işlev görür. Lityum floroborat, elektrolit olarak, örneğin lityum-sülfürlü bataryada ve birçok pilde kullanılır [10].

Kurşun floroboratlar

Kurşun floroboratlar, hidrojen bağlı dimerler yoluyla kalikseren oluşumuna aracılık eden katalizörlerdir. Doğrusal poliester üretiminde kurşun floroboratlar katalizör olarak kullanılırlar.

İki kutuplu kurşun-boron tetraflorür akümülatörünün geliştirilmesi ve optimizasyonunda kurşun floroborat kullanılır. Floroborat elektrolitten kurşun elektrolizinde, yabancı maddeler ve organik katkı maddelerinin etkilerinin elektrokimyasal olarak karakterize edilmesi açısından analiz edilir [10].

2.2.2. Metal floroboratların sentez yöntemleri

Metal floroboratları genellikle kuru, yaş, mikrodalga, hidrotermal sentez gibi yöntemlerle sentezlemek mümkündür. Bu bölümde kurşun floroborat sentezinde kullandığımız iki yöntem olan mekanokimyasal ve yaş yönteme ait bilgilere yer verilmiştir.

Mekanokimyasal yöntem

Mekanokimyasal yöntem, katı durumda yer değiştirmenin mekanik olarak aktif hale gelmesi, homojen dağılımın sağlanması, istenilen boyut dağılımının elde edilmesi için bilyalı değirmen ile gerçekleştirilen bir yöntemdir. Mekanokimyasal proses; basit, çevre dostu ve düşük maliyetli bir teknolojidir [15].

Mekanokimyasal prosesin önemli özellikleri:

- ✓ Elde edilen tane boyutu nanometre boyutunun altında olabilir.
- ✓ Homojen boyut dağılımı sağlanarak malzemenin her bölgesi aynı aktiflikte olabilir.

- ✓ Amorf (camsı) fazlarının geliştirilerek kimyasalların reaksiyona yatkınlıkları arttırılabilir.
- ✓ Sinterleme sıcaklığı, öğütme süresine bağlı olarak önemli ölçüde düşürülebilir.
- ✓ Oda sıcaklığında kendiliğinden gerçekleşebilir.
- ✓ Ekonomik ve uygulaması kolay bir metottur.

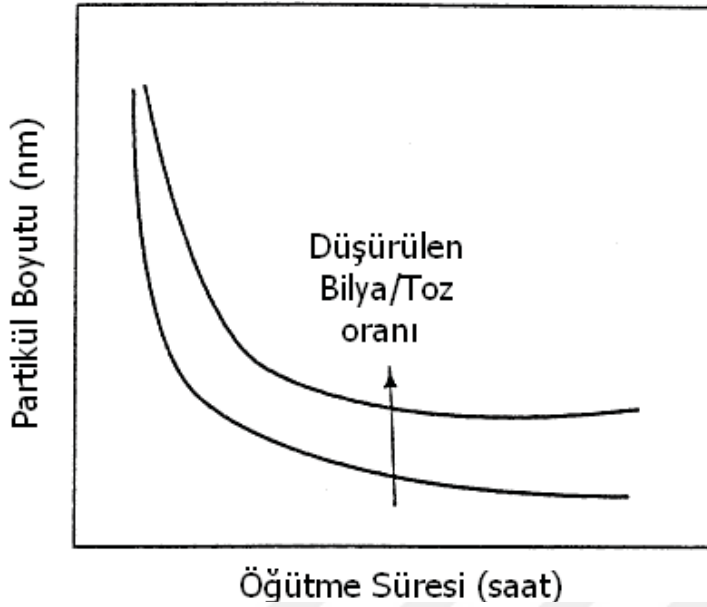
Doğru oranda tozların karıştırılmasıyla mekanokimyasal yöntem işlemi başlar ve orta şiddetli öğütme ile değirmende genellikle çelik bilyalar ile öğütülür. Bu karışım istenilen kararlı hale ulaşana kadar öğütülmektedir [16].

Mekanik alaşımlama işlemi karmaşık bir süreçtir ve bu nedenle istenilen ürün fazı ve / veya mikro yapıyı elde etmek için birçok parametrenin optimizasyonunu içerir. Mekanokimyasal sentezin önemli işlem parametreleri; öğütme cihaz tipi, öğütme hızı, öğütme süresi, öğütme sıcaklığı, başlangıç malzemesinin cinsi, boyutu ve tane boyut dağılımı, bilye/toz ağırlık oranı, öğütme kabı ve ekipmanlarıdır.

Öğütme cihaz tipi mekanokimyasal yöntemde önemli bir parametredir. Bu öğütücülerin kapasiteleri, çalışma hızları, öğütme sıcaklığının değiştirilerek prosesin kontrol edilebilirliği ve toz kontaminasyonunu en aza indirme derecesine göre farklılık gösterirler. Genel olarak öğütücüler; çalkalayıcı tip (Spex), gezegensel tip ve atritor tip olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Toz türüne, toz miktarına ve gerekli nihai yapısına bağlı olarak, uygun bir öğütücü seçilebilir. Bununla birlikte, en yaygın, SPEX değirmenleri kullanılmaktadır [17].

Mekanokimyasal yöntemde en önemli parametre öğütme süresidir. Normal şartlarda süre, toz parçacıklarının kırılma ve soğuk kaynağı arasında kararlı bir durumun olduğu periyod olarak seçilir. Gerekli olan süre, kullanılan değirmen türüne, öğütücü devrine, bilya/toz oranına ve öğütme sıcaklığına bağlı olarak değişir. Sürenin seçilmesi, söz konusu parametrelerin kombinasyonuna ve toz sistemine bağlıdır. Fakat toz gerektiğinden daha uzun süre öğütülürse, kontaminasyon seviyesi artmakta ve istenmeyen bazı fazlar meydana gelmektedir. Bundan dolayı, tozun sadece gerekli süre zarfında öğütülmesi ve uzun süre kullanılmaması tercih edilir.

Şekil 2.2’de bilya toz oranının partikül boyutuna etkisi gösterilmektedir. Bilye miktarı artırıldıkça, daha küçük boyutlarda toz elde edilmektedir. Ancak istenmeyen kirlenmelerden dolayı, bu oranın optimize edilmesi gerekmektedir [17].



Şekil 2.2. Öğütme süresi- partikül boyutu değişimi grafiği [17]

Öğütme kabı olarak kullanılan malzeme de önemli bir parametrelerden biridir. Öğütücü bilyeler kabın iç çeperlerine çarparak aşındırdığından ve ayrıca iç çeperlerden kopan parçalar tozun kimyasal yapısını değiştirdiğinden ve kirlettiğinden dolayı öğütücü kabın seçimi oldukça önemlidir. Öğütme kabı yapımında kullanılan materyaller; sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş krom çeliği, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, tungsten karbür (WC)-kobalt (Co), WC kaplı çelik ve yatak çeliği gibi aşınmaya karşı dayanıklı malzemelerdir. Öğütme kabının yapımında kullanılan malzeme kadar kabın şekli ve özellikle kabın iç dizaynı da önemlidir. Hem düz hem de yuvarlak kenarlı öğütme kapları kullanılmaktadır [18].

Diğer bir önemli parametre öğütme hızıdır. Öğütücü hızı ne kadar yüksek olursa toza enerji girişi de yüksek olacaktır. Ancak değirmenin tipine bağlı olarak uygulanabilecek en yüksek öğütme hızına bazı sınırlamalar gerçekleştirilmiştir. Klasik bir bilyeli değirmende dönüş hızını artırmak, topların hareket hızını artırır. Kritik bir hızda, toplar öğütme kabının iç duvarlarına tutunur ve diğer darbe kuvvetlerinin uygulaması için yere düşmezler. Bu yüzden maksimum hızın, bu kritik değerin hemen altında olması

gerekmektedir. Böylece bilyeler maksimum çarpışma enerjisi üretebilmek için maksimum yükseklikten düşeceklerdir. Yüksek öğütme hızının yarattığı diğer bir durum yüksek hızlarda öğütme kabının sıcaklığının yükselmesidir. Bu tozların homojenleştirilmesi veya alaşım haline getirilmesi için bazı durumlarda avantaj sağlayabilir. Fakat bazı durumlarda sıcaklıktaki bu artış bir avantaj değildir çünkü artan sıcaklık dönüşümü hızlandırır ve bu durum oluşan ürünlerin ayrışmasına veya yarı kararlı diğer fazların oluşmasına olanak sağlayabilir. Bununla birlikte yüksek sıcaklık tozlardaki kirliliğin artmasına sebebiyet verebilir [17].

Yaş yöntem

Yaş yöntem, metal oksitler ve floroborik asitin reaktant olarak kullanılarak teflon veya plastik tepkime kaplarında metal floroboratlarda sentezinin gerçekleştiği bir yöntemdir. Tepkime kabının cinsi reaksiyon esnasında korozyon etkilerinin engellenmesi açısından önemlidir. Teflon tepkime kabı ile manyetik karıştırıcı bir ısıtıcı üzerine yerleştirilerek farklı koşullarda deneysel çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Yaş yöntemde; karıştırma hızı, sıcaklık, mol oranı ve süre önemli parametrelerdir [19].

2.2.3. Metal floroboratlarda karakterizasyonu

Farklı yöntemlerle sentezlenen metal floroboratlarda; FTIR, iyon seçici elektrot, TGA, XRD gibi tekniklerle analiz edilerek karakterize edilebilir. Sentezlediğimiz kurşun floroborat karakterizasyonunda kullanılan yöntemlere ait bilgilere aşağıda yer verilmiştir.

Fourier transform infrared (FTIR) spektrum

Fourier transform infrared spektroskopisi

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) katı, sıvı veya gaz numunelerden, kızılötesi (infrared) spektrumu elde edilen bir tekniktir. FTIR spektrometre cihazları ile aynı anda geniş bir spektrum aralığında spektral veriler almak mümkündür. Bu teknik ile organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz örneklerin, IR aktif molekül özellikleri kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerini çok hızlı bir şekilde yapmak mümkündür [17].

FTIR spektroskopisinin avantajları

- FTIR sadece mikrobiyal hücrelerin tanımlanmasında (fenotip, tür, alt-tür, patojenite, direnç vb.) değil aynı zamanda makromoleküllerin yapısal analizinde de kullanılmaktadır [13].
- Geniş spektrum elde edildiği için uygulama alanları (gıda, tarım, tıp, biyomedikal uygulamalar, kimya) geniştir [20].
- Tek tuşla kalibrasyon yapılmaktadır [21].
- Örneğe zarar vermeden ve hızlı sonuç elde edilir [22].
- Örneğe ön ısıtma yapılabilmektedir ve ayar gerektirmeden otomatik olarak kendini temizlemektedir [21].
- FTIR spektroskopisi doğrudan ve geri dönüşlü bir yöntemdir.
- Az miktarda örnekle kısa sürede sonuç vermektedir [19].

FTIR spektroskopisinin en önemli dezavantajı ise suyun kızılötesi dalga boyunda kuvvetli bir sinyal vermek suretiyle FTIR spektrumunda baskın olması ve biyolojik sistemlerde başta protein bantları olmak üzere bazı bantları maskeleyesidir. Su ile oluşan bu etkileşimi ve kısıtlamayı önleyebilmek için örnek hazırlama sırasında su yerine döteryum oksit (D_2O) kullanılabilir ya da örnekler kuru halde incelenebilir.

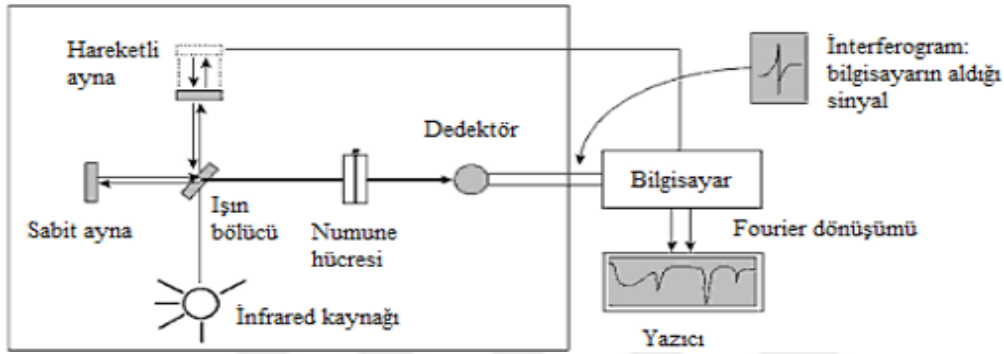
FTIR spektroskopisinin kullanım alanları

- H ve C gibi hafif elementleri içeren inorganik maddelerin (minerallerin) çalışılmasında,
- Mineral yapı içerisindeki uçucu bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde,
- Doğal ve sentetik mineraller arasındaki izotopik değişimlerin belirlenmesinde,
- Organik yapıdaki böbrek taşlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

FTIR spektroskopisi çalışma prensibi

FTIR cihazı; infrared ışık kaynağı, ışın bölücü ve dedektörden oluşmaktadır. İnfrared kaynağından çıkan ışın, ışın bölücü ve sabit ve hareketli aynalardan oluşan interferometreden geçerek ikiye ayrılır. Sabit ve hareketli aynalar yardımıyla tekrar ışın

bölücüye gelen ışın, numuneden geçer ve numune bu ışının bir kısmını absorplar. Numuneden çıkan ışın dedektöre ulaşır ve numune tarafından absorplanan kısmının belirlenmesi amacıyla referans olarak kullanılan bir lazer ışınıyla karşılaştırılır. Sonuç olarak elde edilen interferograma bilgisayar aracılığıyla Fourier dönüşümü uygulanır ve numuneye ait FTIR spektrumu elde edilir [19]. FTIR spektrometre şematik gösterimi Şekil 2.3’ de verilmiştir.



Şekil 2.3. FTIR spektrometre şematik gösterimi

FTIR spektrometrenin en önemli parçası bir hareketli ayna, bir sabit ayna ve bir ışın bölücünden oluşan interferometredir. İnterferometri, bütün spektrumu kullanılabilir kılmak amacıyla 2 ya da daha fazla dalgayı birleştirme işlemidir [23].

Floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrot

İyon seçici elektrotlar

Spesifik iyon elektrodu (SIE) olarak da bilinen bir iyon seçici elektrot (ISE), bir çözeltide çözünmüş spesifik bir iyonun aktivitesini elektrik potansiyeline dönüştüren bir dönüştürücü (veya sensör) dür. Gerilim, teorik olarak Nernst denklemine göre iyonik aktivitenin logaritmasına bağlıdır. İyon seçici elektrotlar, analitik kimya ve biyokimyasal / biyofiziksel araştırmalarda kullanılır ve burada sulu bir solüsyonda iyonik konsantrasyon ölçümleri gereklidir [24].

Cam, katı hal, sıvı bazlı ve bileşik elektrot olmak üzere dört temel iyon seçici membran kullanılmaktadır.

BF_4^- iyon seçici elektrotlar iyon sıvı membran elektrot grubuna girer. Sıvı membran elektrotların BF_4^- için konsantrasyon aralığı 1 ile $7 \times 10^{-6} \text{ M}$ ' dır [25].

İyon seçici elektrotların avantajları

- Kullanımı kolaydır ve düşük maliyetlidir.
- Geniş konsantrasyon aralığına sahiptir
- Örnek renginden veya bulanıklığından etkilenmez.
- Çevre kirliliğini veya su kalitesi gibi parametreleri izlemek için idealdir
- Birçok durumda elektrotlarla yapılan ölçümler hızlıdır.
- İyon konsantrasyonundaki değişikliklerin uzun süre izlenmesi için (örneğin, reaksiyon oranları veya besin alımının ölçülmesi için) özellikle ideal bir şekilde ELIT İyon Analizörü (elektrot - bilgisayar arayüzü) ile birlikte kullanıldığında, elektrotları direkt olarak bir bilgisayara bağlamak için idealdir.

İyon seçici elektrotların dezavantajları

- Elektrotlar her zaman yüksek doğrulara sahip olmayabilirler. Her elektrot, sabit bir Nernst eğimi göstermek eğilimindedir. Ancak bu değer sıcaklığa bağlı olduğundan dolayı laboratuvar ortamında Nernst eğiminin günde iki milivolt kadar değişime uğradığı görülür.
- Numune ve standartların hazırlanması sırasında ortamda ligand olmamalı veya olduğu durumlarda maskelenmelidir. Aksi durumda elektrot serbest iyonun aktifliğine cevap vereceğinden anlamlı sonuçların elde edilemez.

İyon seçici elektrotların kullanım alanları

- Atık ve doğal sulardaki CN, F, Cl, NO_3 gibi bileşikleri tayin etmede,
- Tıp alanında, dişyete F miktarının belirlenmesinde,
- Eczacılıkta, farmakolojik preparatların tayininde,
- Şampuanların pH tayininde kullanılmaktadır.

Sıvı membran elektrotlar

Elektrotun iç bölmesi bir referans elektrotu ve sulu bir referans çözeltisi içerirken dış bölme bir organik sıvı iyon değiştirici içerir. Sıvı iyon değiştirici, elektrotun kullanılacağı çözücüde çözünmez ve uçucu değildir. Sıvı iyon değiştirici, nispeten büyük bir polar olmayan organik moleküle bağlı polar iyonik alanlardan oluşur. İyonik bölgeler bir katyon değiştiricide negatif ve bir anyon değiştiricide pozitifdir. İyon değiştiriciler ve referans çözeltileri, gözenekli bir zar ile elektrotların içinde tutulur.

Membran polivinil klorürden yapılabilmesine rağmen, genellikle selülozdan yapılmaktadır. Zar, yaklaşık 100 nm gözenek çapına sahiptir. Kimyasal arıtma membranı hidrofobik yapar. Membran sıvı iyon değiştiriciyle fiziksel temas halindedir ve onunla nüfuz eder. Membranın hidrofobik olması iç referans solüsyondan ve numune solüsyonundan gelen suyun, sıvı iyon değiştirici ile karışmasını önler.

İkinci tip bir sıvı iyon değiştirici membran, iyon değiştirici çözeltiyi zar içerisinde yerinde kalıcı olacak şekilde tutmak için bir polimerik zar kullanır.

Bu tür membranın bir sıvı iyon değiştirici solüsyonu ile doğrudan temas etmesine gerek yoktur. Her iki durumda da elektrotun kabuğu, cam veya organik polimer gibi inert bir malzemeden yapılır. Sıvı iyon değiştirici membran elektrotları, iyonları seçici olarak değiştirme kabiliyetine sahiptirler. Membrana temas ettikten sonra, sulu çözeltilerden bir iyon, iyon değiştiricide polar bir yerde bir iyon ile değişir. Yeni oluşturulan iyon ve sıvı iyon değiştirici kombinasyonu zar boyunca serbestçe difüz edilebilir. Zarın iyonik iletkenliği zar içindeki iyonun hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. Zar boyunca potansiyel, membran içindeki iyonik iletkenlik ile ilgilidir.

Termogravimetrik analiz (TGA)

Bu analiz yöntemi, bir maddenin sıcaklığındaki değişim sırasında meydana gelen dönüşümlerdeki ağırlık değişimlerini kantitatif olarak vermektedir. Ağırlık değişimi, yüksek sıcaklıklarda kimyasal veya fiziksel bağların kopması/ oluşması durumunda meydana gelmektedir. TGA verileri, çeşitli kimyasal reaksiyonların mekanizması ve

termodinamiği ile meydana gelen ürünler hakkında da bilgi verir. TGA da kullanılan fırınların çoğunda sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1500 °C' a kadar artar. Fırını ısıtma ve soğutma hızları, sıfırdan biraz büyük bir değerden 200 °C/dakika' ya kadar olan bir aralıkta seçilebilir. Fırın ısısının teraziye aktarımının olmaması için fırın yalıtılır dışından soğutma gerçekleştirilir. Azot veya argon gazı fırına gönderilerek numunenin yükseltgenmesi önlenir [26].

X ışınları kırınım analizi (XRD)

X-Işını Kırınım metodu (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, aynı mertebedeki dalga boyuna sahip X-ışını dalgalarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. X- Işını Kırınımı için 3-8 keV arası foton enerjisine sahip X- ışınlarıyla uyumlu olan moleküler ve kristaldeki atomlar arası mesafe 0,15-0,4 nm civarında olmalıdır. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar [27].

2.3. Alev Geciktirici Malzemeler

Alevlenmeyi geciktirici malzemeler yangınlarda can ve mal kaybını azaltmak için kullanılan yanmayı önleyen ve geciktiren mineral katkı maddelerinin ilavesi günümüzde artış göstermektedir. Alev geciktirici malzemeler, yanma olayı esnasında gerçekleşen malzemenin ısınması, bozunması, tutuşması ve alevin büyümesi adımlarından birinde etki göstermektedirler. Alev geciktiriciler yanma için gerekli olan ısı, oksijen ve yakıt faktörlerinden birini veya birkaçını sınırlayarak yanmayı durdurur veya yavaşlatırlar [28].

Başlıca alev geciktirici katkı maddelerinin sınıflandırması aşağıda olduğu gibidir:

- halojenli bileşikler,
- inorganik hidroksitli bileşikler,
- fosfor içerikli bileşikler,
- azot içerikli bileşikler,
- silikon içerikli bileşikler,
- bor içerikli bileşiklerdir [11-12].

Alev geciktirici olarak ve duman bastırmada inorganik mineraller/bileşikler önemli etkiye

sahiptir [29]. Bu sistemler aleve karşı davranışı kimyasal ya da fiziksel olarak iki şekilde sergilerler. Kimyasal olarak en iyi olan alev geciktiriciler, gaz fazındaki brom ve klor içeren organik sistemler ya da fosfor ve azot içeren sistemlerdir. Fiziksel etkileşimle çalışan alev geciktiriciler metal oksitler ya da metal tuzlarıdır ki etkileri daha azdır [30].

Bor içeren yanma önleyiciler; boratlar ve borik asit, halojen-polimer sistemleriyle, sinerjik etkiye sahip olan yanma önleyicilerdir. Bor bileşikleri yoğunlaşma esnasında ayrışma sürecini CO ya da CO₂ yerine karbon oluşumuna yönlendirirler. Bununla birlikte, yanma önleyiciliğin, karbon oksidasyonuna engel olmak için oksijen ulaşımına bir bariyer olan koruyucu camı bir tabaka oluşumuyla alakalı olduğu varsayılmaktadır. Bor içeren yanma önleyiciler, antimon oksit gibi yanma önleyicilere göre daha ekonomik ve toksik özelliği daha az olan alternatif maddelerdir [11-14].

Etkin bir alev geciktiricinin olması istenen özellikleri:

- Tutuşma hızının düşük olması
- Az miktarda ve düşük hızda duman meydana gelmesi,
- Yanabilen gazları düşük seviyede tutuşabilmeleri ve toksik olmaması,
- Kullanım sırasında yanıcılığın şiddetinin azaltılabilmesi,
- Belirli kullanım alanı için özelliklerinin ve görünüşlerinin kabul edilebilir olması,
- Ekonomik olması istenir.

Bir alev geciktirici, alev ve malzeme arasında bariyer olarak davranan katı bir birikim oluşumunu sağlaması nedeniyle kullanım kolaylığı oluşturmaktadır. Malzemelerin aleve maruz bırakıldıklarında dayanıklılığını belirlemek için çeşitli testler mevcuttur. Yapılan bu testler gerek malzemenin türü, şekli ve boyutu, gerekse testin yapıldığı cihaz bakımından birbirinden ayrılmaktadır. Örneğin malzeme (substrat) olarak ahşap, kâğıt kaplamaları, tekstil ürünleri ve polimerlere uygun olan farklı türlerde test yöntemleri mevcuttur. Bunlar:

1. Tutuşabilirlik testi
2. Alev yayılım testi (yüzeyin alev alabilirliği)
3. Limit oksijen indeksi (LOI)
4. Isı serbestleşme testi
5. Duman yoğunluğu testi

Bu testler arasında LOI, bir O₂/N₂ gaz karışımında, tutuşma sonrasında yanmanın devamını sağlayan minimum O₂ konsantrasyonunun ölçüldüğü, en sık kullanılan yanabilirlik testidir. Alev geciktiricilik kızdırma kaybı, LOI ile kontrol edilir. LOI testleri numunenin yanması için gerekli oksijeni belirler [29].

Alev testlerinde incelenen parametreler ve uygulama standartları Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Alev testlerinde incelenen parametreler ve uygulama standartları [31]

Ateş Tehlike Kriteri	ABD	Avrupa
Tutuşma	Oksijen İndeksi (ASTM D2863)	EC 332-3 Ek-A
Yayılım	Dikey tepsi UL 1581	IEC 332-3
Duman	NBS Oda (ASTM E-662)	3 metre küp IEC 220 (CO) (78)
Zehirlilik	New York State (Pittsburgh University)	ISO Rehberi (TR 9122)
Aşındırıcılık	ASTM batar ayna testi	IEC 754-1

2.4. Limit (Sınırlayıcı) Oksijen İndeksi (LOI) Tayini

Limit oksijen indeksi, belirli deney şartlarında, dik konumdaki deney numunelerinin yanmalarının devamı için, azot ve oksijen gaz karışımlarında, bulunması gerekli en düşük oksijen derişimi olarak belirtilmektedir. Sonuçlar, hacimce % oksijen cinsinden verilmektedir. LOI yöntemi, ASTM D2863 ya da ISO 4589-2 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilen deneysel işlemleri kapsamaktadır.

Çeşitli malzeme türleri için önceden belirlenmiş boyutlara sahip deney numunesi, içerisinden yukarı doğru bir oksijen ve azot karışımı geçen şeffaf bir baca içine düşey olarak yerleştirilmektedir.

Deney numunesinin üst ucu tutuşturulduktan sonra deney numunesinin yanma davranışı incelenerek yanmanın devam süresi veya yanan deney numunesi uzunluğu, bu tür bir yanma için önceden belirlenmiş sınır değerlerle karşılaştırılmaktadır.

Farklı oksijen derişimlerinde, bir seri deney numunesi kullanılarak yapılan deneylerle, yanmanın devam etmesi için gerekli en düşük oksijen derişimi değeri istatistiki bir yöntem olan Dixon' ın alt-üst yöntemi kullanılarak hesaplanmaktadır.

Ayrıca, standartta verilen yöntemlere göre elde edilen sonuçlar, bir malzeme tipinin veya şeklinin, gerçek yangın şartları altında arz edeceği yangın tehlikelerini tarif etmek veya değerlendirmek için kullanılmamalıdır. Belli bir malzeme için özel bir uygulama alanı ile ilgili yangın tehlikesi değerlendirilirken, bu standarda göre elde edilen sonuçlar, yangınla ilgili bütün faktörleri hesaba katan genel bir yaklaşımda ancak anlamlı bir katkı sağlayabilmektedir.

Bu amaçla geniş kullanım alanı bulan ahşap boya malzemeleri ve kaplama vb. birçok alanda rol oynayan polimerik malzemelerin aleve karşı dayanıksızlıkları, düşük termal ve mekanik özellikleri yanmayı geciktirici çeşitli katkı maddelerinin ilavesiyle iyileştirilir. Bu katkı malzemeleri boyanın hazırlanmasında ya da polimerlerde polimerizasyon esnasında pigment olarak ortama ilavesiyle kullanılır.

Örnek olarak, silikon esaslı bağlayıcı ile hazırlanan yüksek sıcaklığa sahip boya numunelerinde aleve karşı duyarlılık testleri yapılarak, bu amaçla LOI deney cihazında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Silikon esaslı bağlayıcı kullanılarak yapılan yüksek sıcaklık boyasında hem bağlayıcı hem de pigment yüksek sıcaklığa dayanıklı olmalarından dolayı kompozit malzeme üretiminde uyumluluk gösterirler ve yanmaz boya olarak kullanılabilirler [21]. LOI değeri 25'ten büyük olan materyal havada genelde kendiliğinden sönmekte; 25'ten küçük olan ise çok kolay yanmaktadır [22].

Oksijen indeksinin hesaplanması: Yüzde hacim cinsinden hesaplanan oksijen indeksi (OI) aşağıdaki eşitliğe göre bulunur:

$$OI=CF + k.d \quad (2.2)$$

CF = Yüzde hacimdeki son oksijen konsantrasyonu

d= Yüzde hacim cinsinden kullanılan oksijen konsantrasyonları arasındaki en az bir ondalık haneye karşılık gelen aralık

k= Ölçüm faktörü

LOI' ye göre alev geciktirici sınıflandırması Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. LOI' ye göre alev geciktirici sınıflandırması [32]

< % 24	Yanabilir, Alev Alabilir
% 24 - 28	Sınırlı Alev Geciktirici
% 29 - 34	Alev Geciktirici
> %34	Ekstra Alev Geciktirici

LOI testi Resim 2.1'de verilen cihazda gerçekleştirilmiştir.



Resim 2.1. LOI test cihazı

ASTM D 2863 standart deneyi

Bu standart ile alev karşı cevap incelenir, ortama verilen oksijen-azot gaz karışımında alev karşısında tutuşma olayını meydana getiren minimum oksijen konsantrasyonu ölçülür ve bu değer yüzde hacim cinsinden ifade edilir. Test;

1. Yüzeyin en uç noktasının alev ile tutuşturulması,
2. Tutuşmanın yüzeyde yayılması,
3. Minimum oksijen indeks değerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi olmak üzere üç aşamadan oluşur.

Kalıp, tabaka formundaki ya da selülozik yapıdaki materyaller ve polimerler ile dikey konumda kendiliğinden destekli durabilen esnek, ince film biçimindeki kalıp veya tabakaların incelenmesinde uygun bir standarttır.

Standartta göre oksijen - azot gaz karışımı içerisindeki yüzde hacim cinsinden belirlenen oksijen indeksi (LO) tayini, 23 ± 2 °C’de başlatılır.

Tutuşma, alev kaynağının dikey konumda numunenin en üst kısmına aşağı doğru teması ile gerçekleştirilir. Çok güçlü olmayan sabit miktardaki alev, malzemenin uç kısmında devamlı hareket ettirilmesi koşuluyla, yaklaşık 30 saniye boyunca uygulanır ve her 5 saniyede bir uzaklaştırılarak numunenin kendiliğinden yanmaya devam edip etmeyeceği gözlenir. Alevin, dikey konumdaki malzemenin yüzey ya da köşelerine sürekli temas etmemesi önemli bir parametredir.

ASTM D standardına göre gerçekleştirilen bir alev testinde, teste başlamadan önce malzemenin açık havada yakılarak davranışı gözlemlenir. Eğer ürün hemen yanıyorsa ölçümdeki başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık % 18; eğer içten hafif hafif yanmaya devam ediyorsa başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık % 21 ve havada yanması devam etmiyorsa başlangıç oksijen konsantrasyonu yaklaşık % 25 olarak alınır.



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Aydın yaş ve mekanokimyasal yöntemle çinko floroborat sentezi yapmıştır. Bu yöntemlerden ilki olan mekanokimyasal yöntemle çinko florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılarak süre ve mol oranı optimizasyonu yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda reaktant mol oranı (n_B / n_{ZnF_2}) 1,6:1 ve bilyalı değirmende 3000 dakika süresince gerçekleştirilen deneyler sonucunda en verimli sonuç elde edilmiş ve % 82 saflıkta çinko floroborat sentezlenmiştir. Diğer bir yöntem olan yaş yöntemle ise çinko oksit ve floroborik asit reaktant olarak kullanılarak mol oranı, sıcaklık ve süre parametreleri çalışılmıştır. Reaktant mol oranı (n_{HBF_4} / n_{ZnO}) 1,5:1 ve 90° C sıcaklıkta % 98 saflıkta çinko floroborat sentezlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında FTIR, TGA ve BF_4^- iyon seçici elektrotları kullanmıştır. Üretilen çinko floroborat LOI testi uygulayarak çinko floroboratın alev geciktirici özelliğini incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda mekanokimyasal yöntemle üretimin daha yüksek maliyetli olduğunu görülmüştür. Tekstil endüstrisinde çinko floroboratın alev geciktirici olarak kullanılabileceğini önermiştir [19].

Shrafi, Faradonbeh ve Tayebi yaptıkları çalışmada kobalt-vanadyum boriti (Co-VB) nanokompozitini, kobalt oksit (Co_3O_4), vanadyum oksit (V_2O_5), bor oksit (B_2O_3) ve magnezyum (Mg) toz karışımından yüksek enerjili bilyalı öğütme yoluyla sentezlemiştir. Adyabatik sıcaklık değeri ile ilgili olarak, Co-VB nano kompozit indüklenmiş kendi kendini idame ettirebilen reaksiyonun sonucu olma potansiyeline sahiptir. Çeşitli öğütme sürelerinde üretilen kompozit toz, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile değerlendirilmiştir. 15 dakika öğütmeden sonra, öğütme şişesinde bir tutuşma meydana gelmiş ve XRD analizinde Co, VB, MgO, VO_2 ve $Mg_3(BO_3)_2$ ' e göre fazlar üretilmiştir. Bulgular, öğütme süresinin 30 dakikaya çıkarılmasıyla $Mg_3(BO_3)_2$ istenmeyen fazının ayrıldığını, kalan vanadyum oksitin azaldığını ve son reaksiyonun tamamen gerçekleştiğini göstermiştir. XRD sonuçları ve X-ışını haritalama analizi ile sistemin yan ürünü olan MgO % 9 hidroklorik asit içinde çözülerek üretilen tozdan tamamen uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Son olarak, TEM görüntüsü, bileşik tozun, liç işleminden sonra 30 nm' lik tane büyüklüğüne sahip olduğunu doğrulamıştır [27].

Schultz ve Mizzoni (1973) genel bileşimi $48,5 \text{ PbO} - 292 \text{ PbX}_2 - 35 \text{ SiO}_2$ olan ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ veya I) camları incelemişlerdir. Kurşun halojenür yerine kurşun oksit kullanıldığında iletkenlikte artış olduğu görülmüştür. Halojen iyonun yarıçapının azalmasıyla iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir [33].

Shelby genel formülü $(65 - x) \text{ PbO} - x \text{ PbF}_2 - 35 \text{ SiO}_2$ olan camları araştırmıştır. PbF_2 ' nin PbO ' nun yerine geçtiği zaman iletkenlikte çarpıcı bir artış olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) monoton olarak azaldığını ve PbF_2 içeriği arttıkça termal genleşme katsayısının monoton olarak arttığını gözlemlemiştir [34].

Kurşun floroborat geniş kullanım alanına sahip floroborat bileşiklerinden biridir. Yapılan literatür araştırması sonucu daha çok cam, gözlük alanında kurşun floroboratın kullanıldığı tespit edilmiştir.

Gressler ve Shelby $\text{PbF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ ikili sisteminde molce % 60 PbF_2 içeren camlar üretmişlerdir. Bu camların camsı geçiş ve kristalleşme sıcaklığı, termal genleşme davranışı ve elektrik iletkenliği ölçülmüştür. Bu camların özellikleri üzerinde flor ve oksijen etkilerinin karşılaştırılması amacıyla bir temel sağlamak için karşılık gelen bir kurşun borat cam serisi de incelenmiştir. Kurşun floroborat camlarının, flor ileten camlar için bildirilen en yüksek iletkenliklere sahip anyon iletkenleri olduğu sonucuna varılmıştır [35].

A.G. Souza Filho ve arkadaşları Sm^{3+} katkılı kurşun floroborat camlarının ($\text{PbO} - \text{PbF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$) Sm^{3+} içeriğinin bir fonksiyonu olarak emisyon, absorpsiyon ve titreşim özellikleri üzerine bir çalışma sunmuştur. Geçişlerin konumundaki ve yoğunluk parametrelerindeki değişikliklerin, cam ağındaki yapısal değişikliklerle ilişkisi incelenmiştir. Camda Sm^{3+} için yoğunluk parametreleri $\Omega\lambda$ ve radyasyon özelliklerini tahmin etmek için bir Judd - Ofelt şeması kullanılmıştır. Ω_2 ve Ω_6 parametrelerinin davranışı sırasıyla Sm^{3+} bölgelerinde yerel ligand alanının asimetri derecesinde bir azalma ve Sm-O bağının kovalentinde bir artış olduğunu ileri sürmüştür. Sm_2O_3 'un yapısal rolü Raman ve kızıl ötesi spektroskopik ölçümleri ile analiz edilerek doğrulanmıştır [36].

Courrol ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Nd^{3+} ile kaplanmış kurşun floroborat camlarının ($\text{PbO} - \text{PbF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$) spektroskopik özelliklerini ilk kez bildirmişlerdir. Lazer geçişleri, ilk kez Nd^{3+} ile doped kurşun floroborat camlarında incelenmiştir. Lazer medyası

(ZBAN, fosfat, florofosfat ve florozirkonat camlar) olarak bilinen diğer camlara benzer özelliklerini düşündüğümüzde bu yeni malzemenin 1060 nm'de lazer uygulaması için kullanılması önerilmiştir [37].

Pisarska ve Pisarski nadir toprak iyonları içeren $\text{PbO} - \text{PbF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ sisteminde yeni çok elemanlı bir oksiflorür camları sentezlemişlerdir. Pb: B oranının 1:2'den 4:1'e değiştirildiği kurşun floroborat camları için cam oluşturan bölgede birkaç şeffaf numune elde edilmiştir. Camdaki yapısal değişiklikler, ağır metal (PbO ve / veya PbF_2) konsantrasyonuna bağlı olarak farklı borat türlerinin olduğu Raman spektroskopisi ile kanıtlanmıştır [38].

Rayappan ve Marimuthu Er^{3+} katkılı alkali floroborat camlar üzerinde yapılan yapısal ve optik çalışmaların sonuçlarını incelemişlerdir. İyonik karakter, absorpsiyon çalışmaları yoluyla araştırılmıştır. Elektrik alanının Er^{3+} iyonu üzerinde etkiyen simetrik olmayan bileşeni, lüminesans veriminde bir artışa neden olan diğer camlara kıyasla, lityum oksitli BLNER camında daha güçlü olduğu görülmüştür. Bant aralığı ve Urbach enerjisi değerlerinde değişiklikler gözlemlenmiştir ve bu değişikliklerin nedeni ana matristeki alkali / alkalın toprak metal oksitlerin değişiminden kaynaklandığı saptanmıştır. Bant aralığı ve Urbach enerjisi araştırmalarından elde edilen sonuçlara göre, bu çalışmada LiO' nun dahil olduğu başlık camının, nispeten daha düşük kusur konsantrasyonuna sahip olduğu ve bunun, LiN' nin BLNER camına dahil edilmesinin, hazırlanan camlar arasında daha iyi lüminesans çıkışı sergilemesi ihtimalinin muhtemel olabileceği sonucuna varılmıştır [39].

Wagh, Raviprakash, Kamath gama ışınlarının Eu_2O_3 katkılı kurşun floroborat camları üzerinde farklı fiziksel, yapısal, optik, ısısal, mekanik ve morfolojik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Eu_2O_3 katkılı kurşun floroborat camlarının UV-VIS-NIR absorpsiyon spektrumu ile optik olarak aktif Eu^{3+} atomlarının elektronik geçişleri görülmüştür. Eu^{3+} atomlarındaki artış ile emilim doruklarındaki artışın, aynı şekilde modifikasyona uğradığı belirlenmiştir. Eu^{3+} değerinin Eu_2O_3 konsantrasyonunun artmasıyla arttığı ve ışınlama sonrası ortalama bağ enerjisinin arttığı tespit edilmiştir [40].

Balacrishna, Rajesh ve Ratnakaram farklı modifiye oksitler içeren Nd^{3+} katkılı lityum floroborat camı eriyik soğutma tekniği kullanılarak hazırlamışlardır. XRD ve SEM yapısal

analizi ile numunelerin amorf doğası kontrol edilmiştir. Bazı radyasyon özellikleri ile birlikte Judd-Ofelt yoğunluk parametrelerini incelemiş ve parametreleri, birkaç Nd^{3+} iyonu katkılı cam sistemi ile karşılaştırmışlardır. Çalışmada Mg camın, fosfat camdan ve borat camdan daha yüksek uyarılmış emisyon kesitine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Lazer uygulamaları için iyi bir lazer aktif medya görevi gördüğü sonucuna varmışlardır. Ca ve Cd-Pb cam matrislerinin, tüm Nd^{3+} katkılı lityum floroborat cam sistemleri arasında daha yüksek kuantum efektlerine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [41].

Efryushina, Dotsenko, Berezovskaya, .Ryzhkov magnezyum floroborat camlara Ce^{3+} iyonu ilave ederek camların elektronik yapısını ve salınım özelliklerini elektronik yapı ve enerji kaybı mekanizmaları gibi çeşitli faktörleri de dikkate alarak incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda enerji kaybı mekanizmalarının Ce^{3+} ilave edilmiş magnezyum floroborat camlarda önemli rol oynadığını görmüşlerdir. Magnezyum floroboratların elektronik yapısının ağırlıklı olarak anyonik $(\text{BO}_3)_3$ grupları tarafından belirlenmesine rağmen, Ce^{3+} 'ün lüminesans davranışının konak kafesindeki F boşluklarının varlığı ile öne sürüldüğü sonucuna varmışlardır [42].

Reddy ve arkadaşları % 90,5 B_2O_3 + % 4 AlF_3 + % 5 MF + % 0,5 LnF_3 (M = Li, Na, K ve Ln = Sm, Dy) bileşimine sahip alkali floroborat camlara Sm^{3+} ve Dy^{3+} ilave ederek soğurma ve foto lüminesans spektrumunu incelemişlerdir. 402 nm ile uyarılma durumunda Sm^{3+} camlarının turuncu renkte olduğu ve bu renkteki zenginliğin de Li^+ ve K^+ camlarına kıyasla Na^+ camında yüksek olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde, 398 nm' lik uyarımda, Dy^{3+} katkılı camların sarı renkte olduğu ve K^+ camında daha zengin olduğu gözlemlenmiştir. Sm^{3+} katkılı üç alkali floroborat cam arasında, % 5 M NaF içeren camın, diğer iki cam üzerindeki üstünlüğü kanıtlanmıştır. Dy^{3+} katkılı alkali floroborat camlarında ise 5 M KF camının, diğer iki camdan daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada, araştırılan materyallerin optik kalitesinin değerlendirilmesinde Judd-Ofelt teorisinin uygulanmasının geçerliliği görülmüştür [43].

Ibrahim, Elbatal, Abdelghany lityum floroborat camlara NdF_3 ekleyerek camların optik spektrumlarını incelemişlerdir. Katkısız lityum floroborat camlar ve NdF_3 katkılı lityum floroborat camlar 8 Mrad' lık gama ışımasına tabi tutulmuştur. Karakterizasyon çalışmasında FTIR cihazı kullanılmıştır. Dolaylı ve doğrudan oluşan optik özelliklerini değerlendirmek için UV-Vis emisimi spektrumu kullanılmıştır. Optik spektral analiz

sonucu, iz bırakmayan lityum floroborat camın, iz element demir içeren iyonların bir basitlik oluşturması nedeniyle güçlü UV absorpsiyon bantları sergilediği ve NdF_3 ' ün verilmesi üzerine Nd^{3+} iyonlarına bağlı ekstra karakteristik görünür bantların tanımlandığı görülmüştür. Gama ışınlaması, oluşturulan pozitif delik kusuru nedeniyle fotokimyasal reaksiyonlara bağlı olarak ekstra UV bantlarına ve geniş bir görünür banda neden olduğu görülmüştür. Hesaplanan optik enerji boşluğu verilerinin, daha fazla Nd^{3+} iyonu ve gama ışını ışınlaması ile azaldığı gözlenmiştir. Ana etki, indüklenmiş kusurlar üreten ışınlama ile fotokimyasal reaksiyona giren iz demir kirliliğinin varlığı ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür [44].

Rayappan, Marimuthu, Babu ve Sivaraman sodyum floroborat camlarına Dy^{3+} iyonları ilave etmişler ve Dy^{3+} katkılı camların yapısal, optik ve termal özelliklerini ayrıntılı bir şekilde incelemişlerdir. Cam stabilite faktörü ve Hruby parametresi gibi termal özellikleri incelemek için DTA eğrileri kullanılmıştır. Absorpsiyon ve ışıma spektral verileri, Judd-Ofelt parametrelerinin, salınım kuvvetlerinin, geçiş olasılığının, dallanma oranının hesaplanması için kullanılmıştır. Dy^{3+} 'un sodyum floroborat camlarındaki absorpsiyon ve ışıma spektrumlarından elde edilen deney sonuçların JO teorisi ile iyi bir şekilde uyumlu olduğu görülmüştür. Işınımsal parametre sonuçlarına göre, Dy^{3+} katkılı sodyum floroborat camların incelenen tüm camlara göre mavi-sarı bölgedeki emisyon için daha uygun bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır [45].

Arul Rayappan, Selvarajua ve Marimuthu Sm^{3+} katkılı sodyum floroborat camları üzerinde yapısal ve optik çalışmalar yapmışlardır. XRD çalışmaları ile amorf yapı teyit edilmiş, FTIR çalışmaları ile de trigonal BO_3 ünitelerinin B - O bağlarını ve borat ağı içindeki B - O - B bağlarının titreşimleri belirlenmiştir. Hazırlanan Sm^{3+} katkılı camlar arasında Sm^{3+} : BLNS camı, daha büyük uyarılmış emisyon kesiti ve daha yüksek dallanma oranı değerleri sergilemiştir ve aynı dalga boyu lazer uygulamaları için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. IR spektrum çalışmaları ile hazırlanan camlardaki gruplar belirlenmiştir. Deneysel yaşam süresinin, güçlü OH' ın varlığından kaynaklanan tahmini yaşam boyu değerlerinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir [46].

Pujala, Rana ve Chakraborti stiren oksit ile anilinin reaksiyonu incelemişlerdir. Katalizör olarak metal floroboratlar kullanılmış ve bölgesel seçicilikler karşılaştırılmıştır. En etkili ve en yüksek seçiciliğe sahip olan metal floroboratın $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ olduğu tespit

edilmiştir. Katalizör verimliliğinin sırası ile: $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \gg \text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} > \text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \gg \text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{LiBF}_4$ olduğu bulunmuştur [47].

Prajnashree, Wagh, Sangeetha ve Kamath praseodyum oksit katkılı çinko floroborat camlarını incelemişler ve karakterizasyon çalışmalarını yapmışlardır. Bu camların yoğunlukları, kırılma indeksleri, dielektrik sabitleri, yarıçapları, salınım mukavemetleri incelenmiştir ve bu parametreler konsantrasyona bağlı olarak hesaplanmıştır [48].

İpek yaptığı çalışmada mekanokimyasal ve yaş yöntemle bakır floroborat sentezlemiş ve bakır floroboratın alev geciktirici özelliğini incelemiştir. Optimum sentez parametrelerinde %97 saflıkta ürün elde etmiştir. Bakır floroborat katkılı kumaşın LOI değeri %55'in üzerinde bulunmuştur. Bu da bakır floroboratın etkin bir alev geciktirici özelliğe sahip olduğunu göstermektedir [49].



4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Malzemeler

Yapılan deneysel çalışmalarda Çizelge 4.1'deki özelliklere sahip kimyasal malzemeler kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. Kimyasal malzemeler ve özellikleri

Reaktifler	Temin Edilen Firma	Safılık (%)
PbF ₂	Sigma- Aldrich	99,99
PbO	Sigma- Aldrich	99,99
B	Sigma- Aldrich	99,99
HBf ₄	Sigma- Aldrich	50
NaBF ₄	Sigma- Aldrich	98

4.2. Yöntem

4.2.1. Kurşun floroborat sentezi

Kurşun floroborat iki farklı deneysel yöntemle sentezlenmiştir. Bu yöntemlerden ilki olan mekanokimyasal yöntem; elementel bor ve kurşun florür farklı parametreler denenerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.



İkinci yöntem olan yaş metotla; kurşun oksit ve floroborik asit reaksiyona sokulmuştur.



Reaksiyonlarda kullanılan kimyasalların madde miktarları EK-1'de verildiği şekilde

belirlenmiştir.

Mekanokimyasal yöntemle kurşun floroborat sentezi

Yapılan çalışmada mekanokimyasal yöntemle kurşun floroborat ($\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$) elde edilmesi amaçlanmıştır. Elementel bor ve kurşun florür mol oranı 1:1 stokiyometrik bor ihtiyacının yüzde yüz fazlası kullanılarak bilyalı değirmende farklı sürelerde (360, 1000, 2000, 4000, 5000 dakika) mekanokimyasal reaksiyona sokularak optimum süre belirlenmek istenmiştir. Reaktiflerin ölçümleri tozların oksitlenmesini ve kirlenmesini engellemek için Glove- Box ile argon atmosferinde yapılmıştır. Bilya/ toz kütle oranı benzer çalışmalar referans alınarak 4:1 olarak sabit tutulmuştur [19]. Homojen bir karıştırma sağlanması ve reaksiyon sırasında ölü alanların önlenmesi amacıyla üç farklı boyutta bilya kullanılmıştır.

Mekanokimyasal yöntemle elde edilen kurşun floroborat çözelti halinde olduğu için kristal elde etmek amacıyla sinterleme işlemi yapılmıştır. Numuneler $10\text{ }^\circ\text{C}$ /dakika'lık sıcaklık artışıyla $300\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletildikten sonra fırın içerisinde yine $10\text{ }^\circ\text{C}$ /dakika'lık sıcaklık düşüşüyle oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Deneysel çalışmada kullanılan bilyalı değirmen iki adet paslanmaz çelik reaktör olup speks tipi karıştırıcı 1000 devir/dakika hız ile çalışabilmektedir. Speks (8000-D Mixer Mill) ve paslanmaz çelik reaksiyon hazneleri Resim 4.1'de gösterilmiştir.



Resim 4.1. Speks (8000-D Mixer Mill) ve paslanmaz çelik reaksiyon hazneleri

Yaş yöntemle kurşun floroborat sentezi

Kurşun oksit ve floroborik asitin reaktant olarak kullanıldığı bu çalışmada, yaş sentez yöntemi uygulanarak kurşun floroborat elde edilmesi amaçlanmıştır. Floroborik asitin cam malzemeler üzerinde korozyon etkisi göstermesinden dolayı çalışmada cam tepkime kapları tercih edilmemiştir ve Resim 4.2’de verilen teflon tepkime kabı kullanılmıştır.



Resim 4.2. Reaksiyonun gerçekleştirildiği teflon tepkime kabı

Deneysel çalışmalar sırasında manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı kullanılmıştır ve teflon tepkime kabı bu ısıtıcının üzerine yerleştirilerek farklı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kurşun oksit miktarı her deneysel çalışma için sabit alınırken floroborik asit mol oranına bağlı olarak belirli miktarda alınmıştır ve reaktantlar teflon tepkime kabının içerisine koyulmuştur. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcının karıştırma hızı ve sıcaklık değeri ayarlanmıştır. İstenilen sıcaklığa gelindiğinde floroborik asite kurşun oksit ilave edilmiştir ve reaksiyon süresi başlatılmıştır. Deney sonunda elde edilen numunenin oda sıcaklığında soğuması beklenmiştir. Daha sonra numune plastik şişelere alınmıştır ve buzdolabına konulmuştur. Deneyler farklı mol oranları ($n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$) ve sıcaklıklarda tekrarlanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucu optimum mol oranı ve optimum sıcaklık değerleri belirlenmiştir.

Yaş yöntem ile kurşun floroborat üretiminde stokiometrik oran değişim deneyleri

Bu yöntemle kurşun floroborat üretiminde gerçekleşen reaksiyon Eş. 4.2’deki gibidir. Bu reaksiyon denkleminde göre 1:2, 1:2,25, 1:2,5, 1:3 ve 1:3,5 $n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$ mol oranlarında kurşun oksit ve floroborik asit reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Mol oranının reaksiyon

verimine etkisinin incelendiği bu deney setinde sıcaklık 50 °C ve reaksiyon süresi 3 saat olarak sabit tutulmuştur. Reaksiyon sonucu elde edilen ürünler plastik şişelere alınarak buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Yaş yöntemle kurşun floroborat üretiminde farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler

Belirlenen optimum mol oranı ve süre 3 saat olarak sabit tutulup sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla reaksiyon 40 °C, 50 °C, 70 °C ve 90 °C sıcaklıklarda tekrarlanmıştır.

Yaş yöntemle kurşun floroborat üretiminde farklı sürelerde yapılan deneyler

Önceki deney setlerinde en uygun olarak belirlenen mol oranı ve sıcaklık sabit tutularak 30, 60, 75, 90, 100, 110 dakika reaksiyon sürelerinde deneyler tekrarlanarak optimum reaksiyon süresi belirlenmiştir. Floroborat iyon seçici elektrotu yardımıyla çözeltiden alınan numunelerin konsantrasyonu iyon metrede okunarak konsantrasyonun değişimi incelenmiştir ve reaksiyonun tamamlanma süresi (yatışkın durum değeri) belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları için BF_4^- iyon seçici elektrot ve FTIR cihazı kullanılmıştır.

4.2.2. Karakteristik analiz yöntemleri

Fourier transform infrared (FTIR) spektrum

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen numunelerin FTIR analizleri Jasco FTIR-480+ cihazı ile yapılmıştır. FTIR analizi, sentezlenen çözelti halindeki numunelerin uygun oranlarda toz KBr ile karıştırılıp tabletler hazırlanarak Resim 4.3'te verilen pres kalıbına alınmıştır. Tabletler hazırlanırken Resim 4.4'te gösterilen presleme cihazında preste 7 tona çıkılmış, mevcut kalıbı ile 16 mm çaplı silindirik tabletler hazırlanmıştır.



Resim 4.3. Pres kalıbı



Resim 4.4. Presleme cihazı

Ölçümler $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ve 16 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan FTIR cihazı Resim 4.5'te gösterilmiştir.



Resim 4.5. FTIR Cihazı

Floroborat (BF_4^-) iyon seçici elektrot

Deneyler sonucunda FTIR ile elde edilen değerlerin doğruluğunun kontrolünü yapmak amacıyla BF_4^- iyon seçici elektrottan yararlanılmıştır. Bu amaçla DX287 BF_4^- iyon seçici elektrot ve Mettler Toledo S220 iyon metre kullanılmıştır. İyon metrede okunan değer

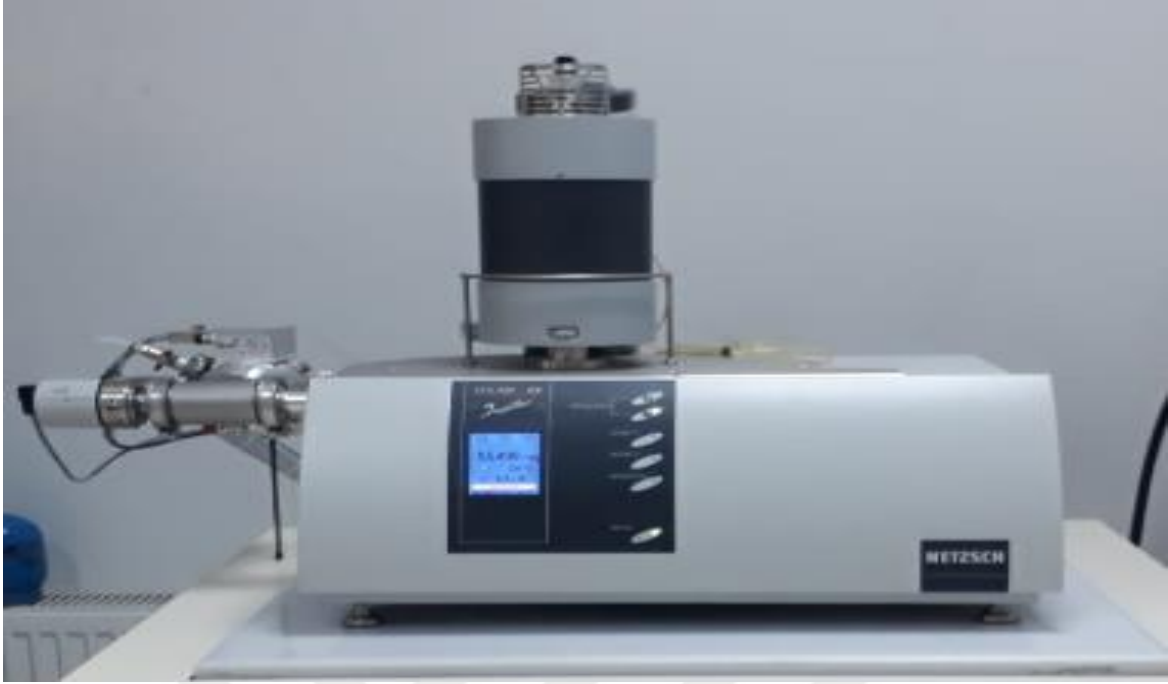
çözeltide bulunan BF_4^- konsantrasyonudur. İyon metre, iyon seçici elektrot ve referans elektrotun olduğu deneysel düzenek Resim 4.6’da görülmektedir.



Resim 4.6. İyon metre, BF_4^- iyon seçici elektrot ve referans elektrot

Termogravimetrik analiz (TGA)

Bu analiz sıcaklık ile faz yapı değişimlerini görmek için örnek kaşığı dik, gazı akış hızı 60 ml/dakika ve örnek ağırlığı 40, 4710 mg olarak Bor Enstitüsü’nde NETZSCH STA 449F3 marka Resim 4.7’de görülen cihazda azot ortamında yapılmıştır.



Resim 4.7. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

X ışınları kırınım analizi (XRD)

Bu analiz yöntemi 2θ derece ve 10-90 aralığında Bor Enstitüsü'nde PANalytical marka Empyrean model cihazda yapılmıştır.



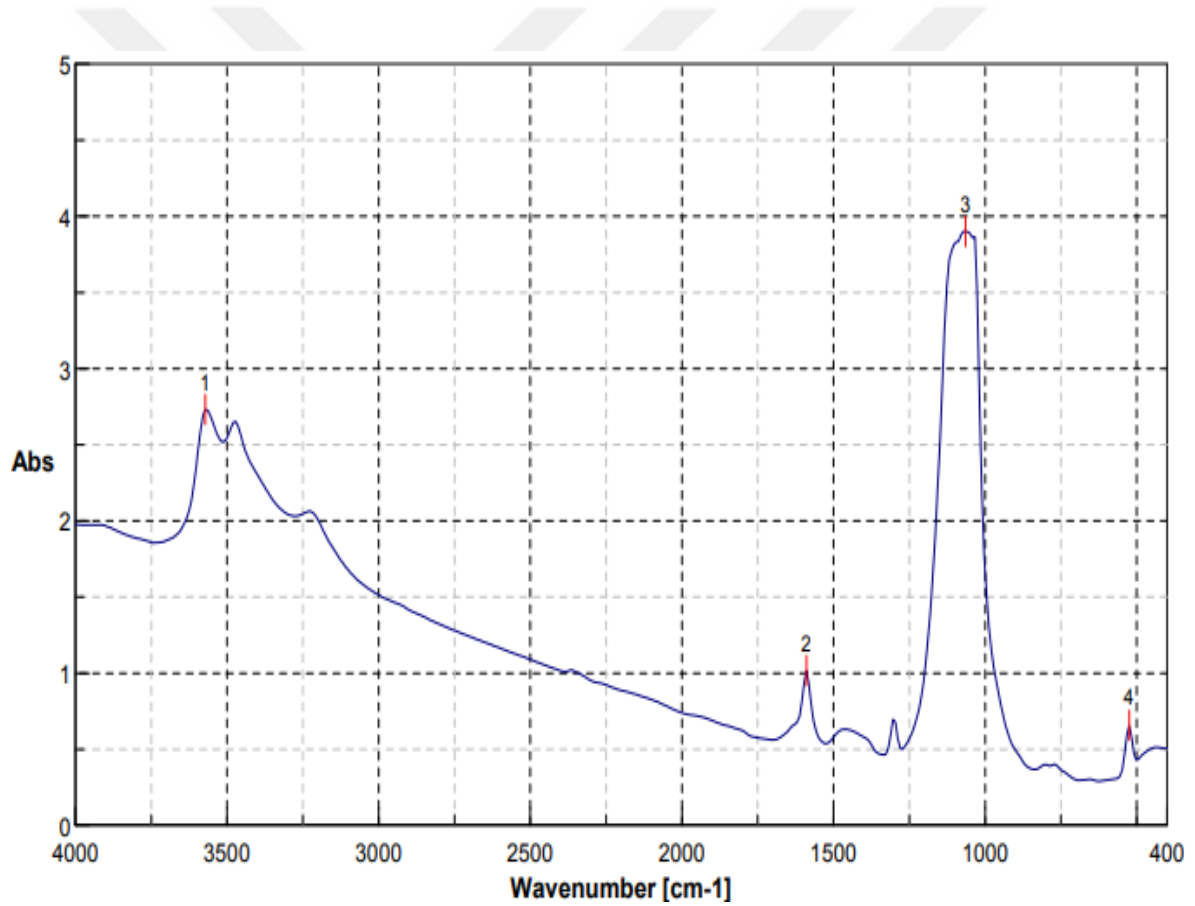
Resim 4.8. X ışınları kırınım analiz (XRD) cihazı

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Mekanokimyasal Yöntem

5.1.1. Fourier transform infrared spektrumu (FTIR) sonuçlarının incelenmesi

Literatürden B-F bağının karakteristik FTIR absorpsiyon bandının $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir [50]. Ticari kurşun floroboratin FTIR spektrumunu görüntülemek amacıyla 0,05 g $\text{Pb}(\text{BF}_4)$ ve 0,45 g KBr 0,5 g'lık tablet hazırlanmıştır. Şekil 5.1'de görüldüğü üzere B-F piki $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ bandında yer almaktadır.

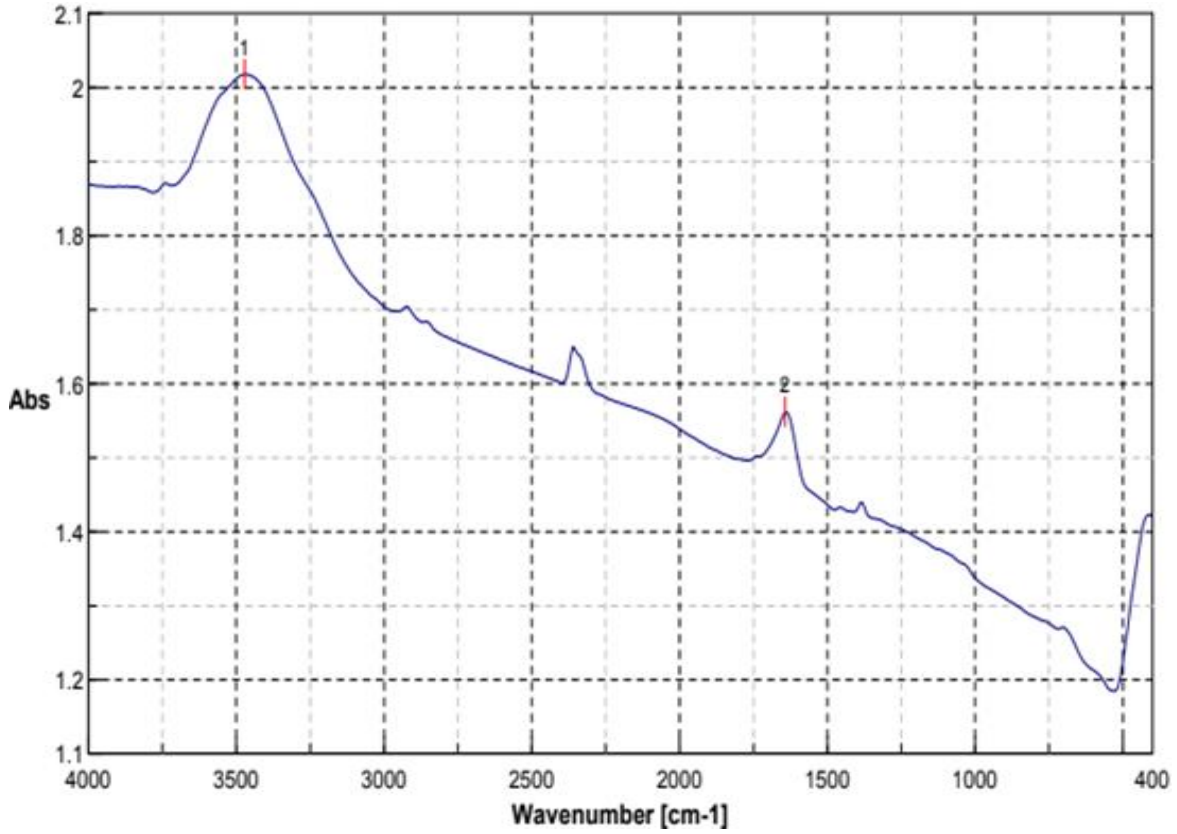


Şekil 5.1. 0,05 g ticari $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 'nin FTIR analizi

Şekil 5.1'de 1 numaralı pik $3571-3450\text{ cm}^{-1}$ bandında, 2 numaralı pik $1630-1590\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve 3 numaralı pik $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ bandında görülmektedir.

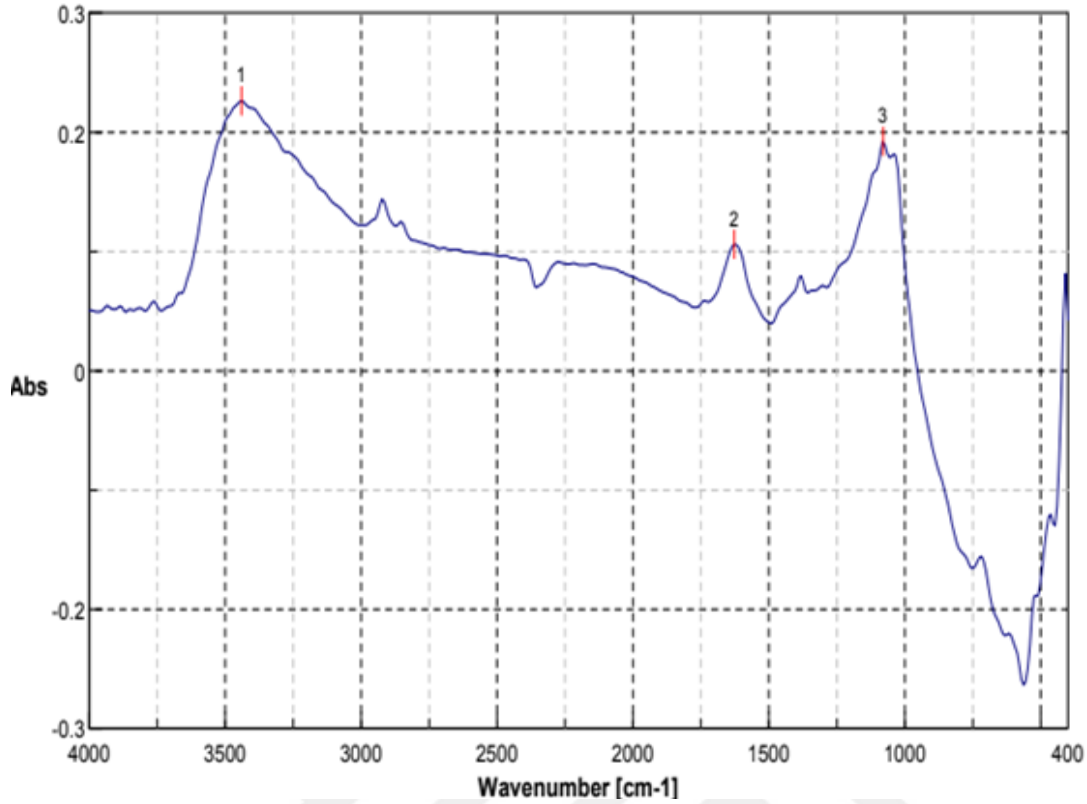
Bilyalı değirmende kalma süresi

Kullanılacak olan nB/nPbF₂ mol oranı 1:1 alınarak hazırlanan bor ve kurşun florür 360, 1000, 2000, 4000, 5000 dakika boyunca bilyalı değirmende optimum tepkime süresini belirlemek için öğütülmüştür.



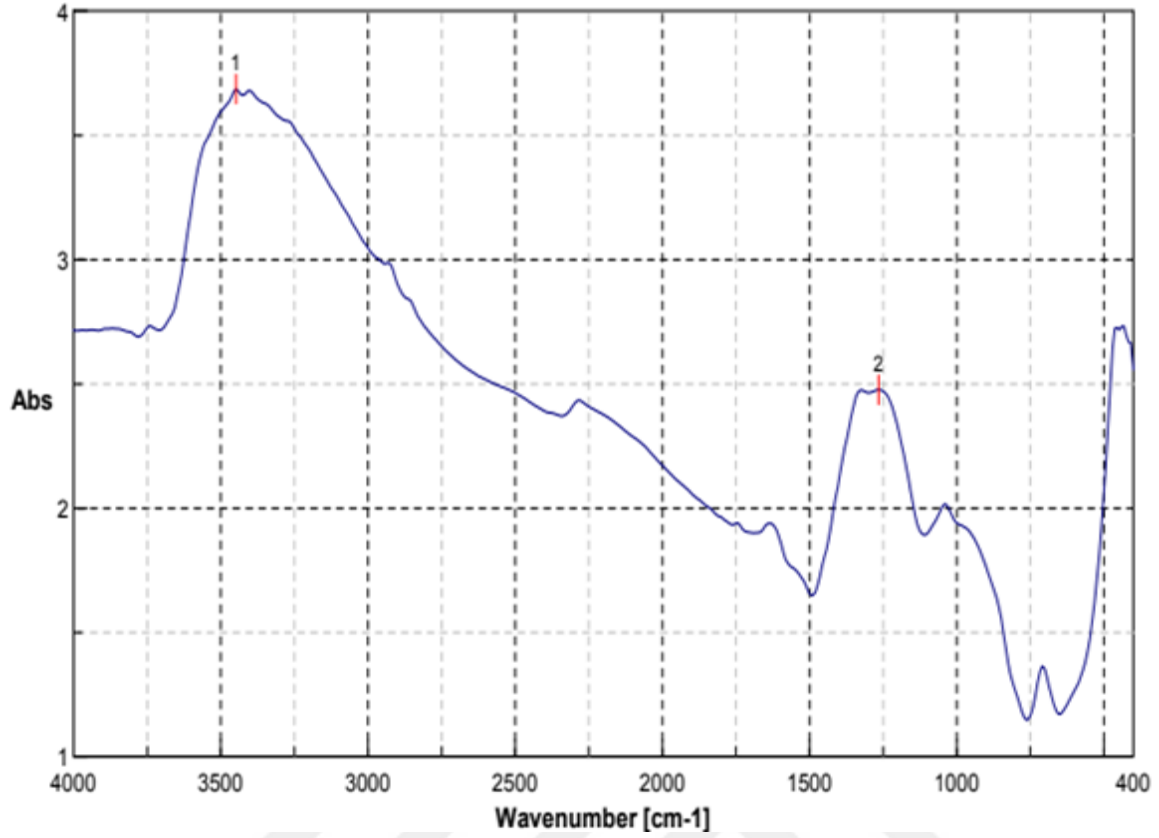
Şekil 5.2. Öğütme süresi 2000 dakika olan numune FTIR spektrumları (ısıtılmış)

Öğütme süresi 2000 dakikaya kadar olan reaksiyonlar sonucu elde edilen numunelerin FTIR spektrumlarında 1000-1100 cm⁻¹ bandında beklenen B-F piki gözlenmemiştir. Örnek olarak öğütme süresi 2000 dakika olan numune için FTIR spektrumu Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.3. Öğütme süresi 4000 dakika olan numune için FTIR spektrumu

Öğütme süresi 4000 dakika olan numune için FTIR spektrumu Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere 1000-1100 cm^{-1} bandında B-F bağı piki görülmektedir. Bu durum 4000 dakikalık öğütme süresinde gerçekleştirilen mekanokimyasal reaksiyon sonucu kurşun floroborat elde edildiğini göstermektedir. Dolayısıyla 4000 dakikadan daha düşük sürelerin reaksiyon için yeterli olmadığı düşünülmektedir.



Şekil 5.4. Öğütme süresi 5000 dakika olan numune için FTIR spektrumu

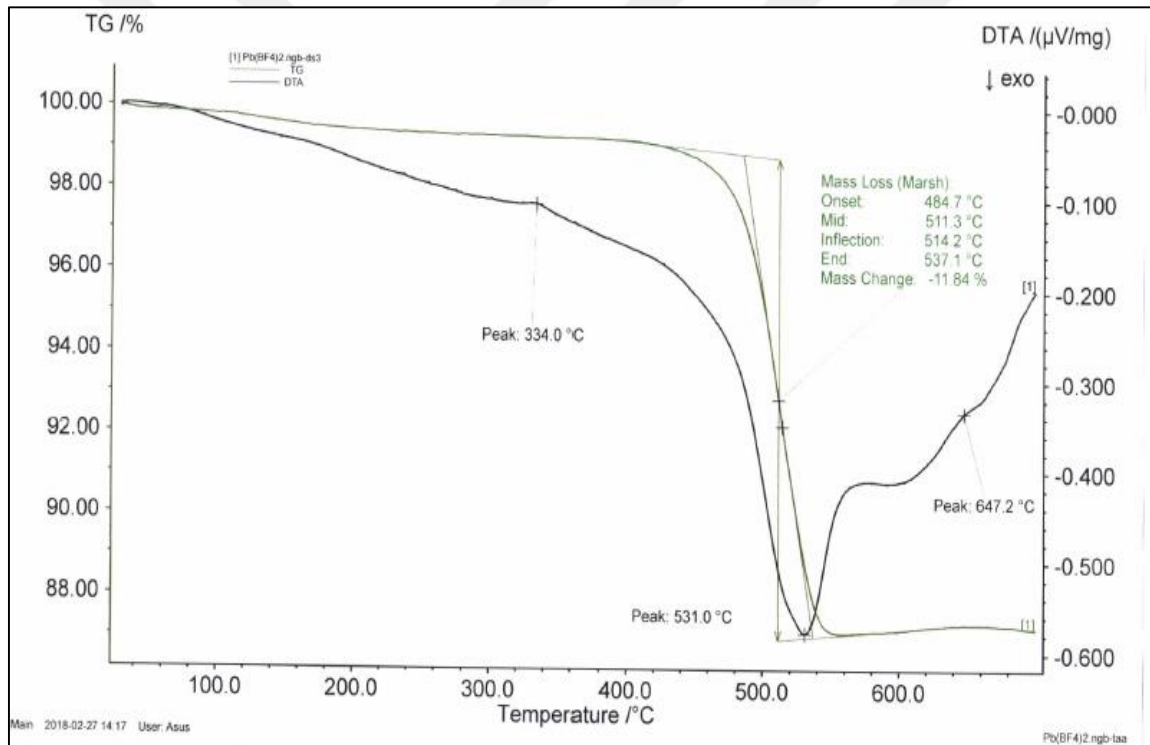
Ancak Şekil 5.4'te verilen ve öğütme süresi 5000 dakika olan numune için FTIR spektrumunda 1000-1100 cm^{-1} bandında görülen B-F pik yüksekliği ve alanının öğütme süresi 4000 dakika olan numunenin B-F pikine oranla çok küçük olduğu görülmüştür. 4000 dakikadan uzun olan öğütme sürelerinde topaklanma ve değirmen kenarlarına yapışmadan dolayı çarpışma teorisi tam olarak gerçekleşmediğinden ürün oluşumu 4000 dakikaya göre çok daha düşüktür. 4000 dakika öğütme süresinde gerçekleştirilen reaksiyon dışında B-F piki tam olarak görülmediğinden ve bu nedenle optimum süre belirlenemediğinden dolayı diğer parametrelerin verime etkisi incelenememiştir.

Aydın tarafından yapılan çalışmada 1,6 B/ZnF₂ mol oranında ve farklı öğütme sürelerinde mekanokimyasal yöntemle çinko floroborat eldesinde en yüksek verime 3500 dakikada ulaşılmış olup öğütme süresi arttıkça verimin azaldığı gözlenmiştir [19]. Benzer şekilde İpek (2017) tarafından yapılan çalışmada 0,85 mol oranında B/CuF₂ ve farklı öğütme sürelerinde mekanokimyasal yöntemle bakır floroborat eldesinde en yüksek verime 1500 dakikada ulaşılmış olup öğütme süresi arttıkça verimin azaldığı belirlenmiştir [49]. Çalışmamızda da düşük sürelerde (360, 1000 ve 2000 dakika) ürün elde edilememiş olup

sadece 4000 dakika öğütme süresinde ürün elde edilebilmiştir. Dolayısıyla literatürde yer alan düşük öğütme sürelerinde gerçekleştirilen mekanokimyasal yöntemle metal floroborat sentezinde verimin düşük olması ya da ürün oluşmaması çalışmamıza paralellik göstermektedir.

5.1.2. TGA- DTA sonuçlarının incelenmesi

TGA- DTA analizi nB/nPbO₂ mol oranı 1,1; sadece öğütme süresi 4000 dakika olan numunenin sinterleme sıcaklığını tespit etmek için azot ortamında 10 °C/dakika ısıtma hızıyla 25-1000 °C aralığında gerçekleştirilmiştir.



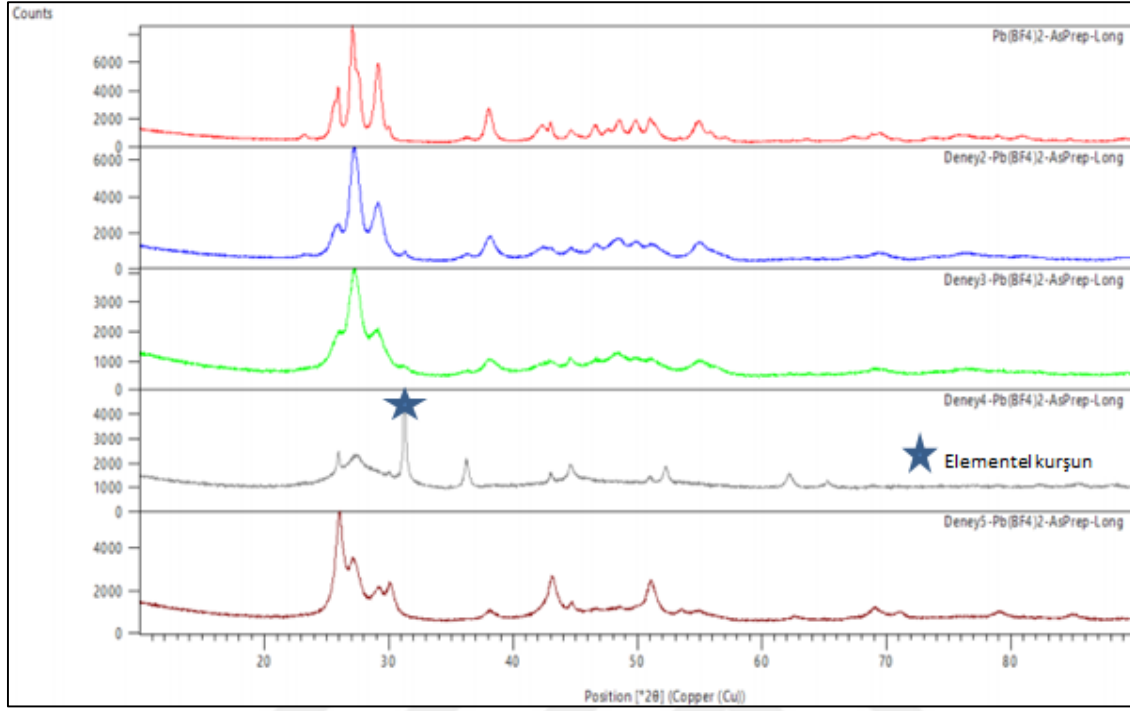
Şekil 5.5. 4000 dakikada sentezlenen numuneye ait TGA-DTA termogramı

Şekil 5.5'te görülen termograma göre, 334 °C' daki pik elementel kurşuna aittir. 531 °C' de % 11,84 nemden kaynaklı kütle kaybı olduğu görülmektedir. 647 °C'deki pik yapı değişikliği olduğunu göstermektedir.

5.1.3. XRD sonuçlarının incelenmesi

nB/nPbF₂ mol oranı 1:1 öğütme süreleri sırası ile 360, 1000, 2000, 4000 ve 5000 dakika

olan numunelerin karşılaştırmalı XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6. Farklı sürelerde (360, 1000, 2000, 4000 ve 5000 dakika) öğütülen numunelere ait XRD analizleri

Literatüre göre XRD analizinde 30-32 tetha civarında elementel kurşun piki yer almalıdır [51]. Şekil 5.6 incelendiğinde öğütme süresi 4000 dakika olan XRD analizinde elementel kurşun pikinin en belirgin olduğu, bu süreden daha düşük öğütme sürelerinde ise söz konusu pikin çok küçük olduğu ya da hiç oluşmadığı gözlemlenmiştir. 5000 dakika öğütme süresinde de kurşun floroborat elde edildiğini ancak bunun 4000 dakika sürede elde edilenden çok daha az olduğu görülmektedir. XRD analiz sonuçları ile Bölüm 5.1.1'de verilen FTIR analiz sonuçları 4000 dakika öğütme süresi dışındaki sürelerde verimin çok düşük olması açısından örtüşmektedir.

5.2. Yaş Yöntemle Kurşun Floroborat Sentezi

Yaş sentez üretim yöntemine göre, kurşun oksit ve floroborik asit Eşitlik 4.2'ye göre reaksiyona sokulmuş, ürünlerin analizi FTIR ve BF_4^- iyon seçici elektrot yardımıyla yapılmıştır. Bu şekilde en yüksek kurşun floroborat miktarını veren parametreler belirlenmiştir. Yapılan deneylere ait parametreler Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Deneysel çalışmalar

Deney grubu	n_{PbO} / n_{HBF_4}	Sıcaklık, °C
1	1:2	40
2	1: 2,25	50
3	1: 2,5	50, 70, 90
4	1: 3	50, 70, 90
5	1: 3,5	50

Elde edilen çözeltilerden Eş. 4.2’de verilen reaksiyon denklemine göre oluşabilecek maksimum kurşun floroborat miktarı hesaplanmıştır ve verim hesabı yapılmıştır. Verim hesabı örneği EK- 3’te verilmiştir.

BF₄⁻ iyon seçici elektrotun kalibrasyonu

Floroborat iyon seçici elektrotun kalibrasyonu için Sigma Aldrich marka NaBF₄ kullanılmıştır. 1000 ppm stok çözelti hazırlanmıştır ve stok çözeltilerden 10 ppm, 100 ppm, 1000 ppm lik belirli miktar çözeltiler hazırlanmış ve floroborat elektrotunun kalibrasyonu yapılmıştır. Kalibrasyon için yapılan hesaplamalar EK- 4’te verilmiştir.

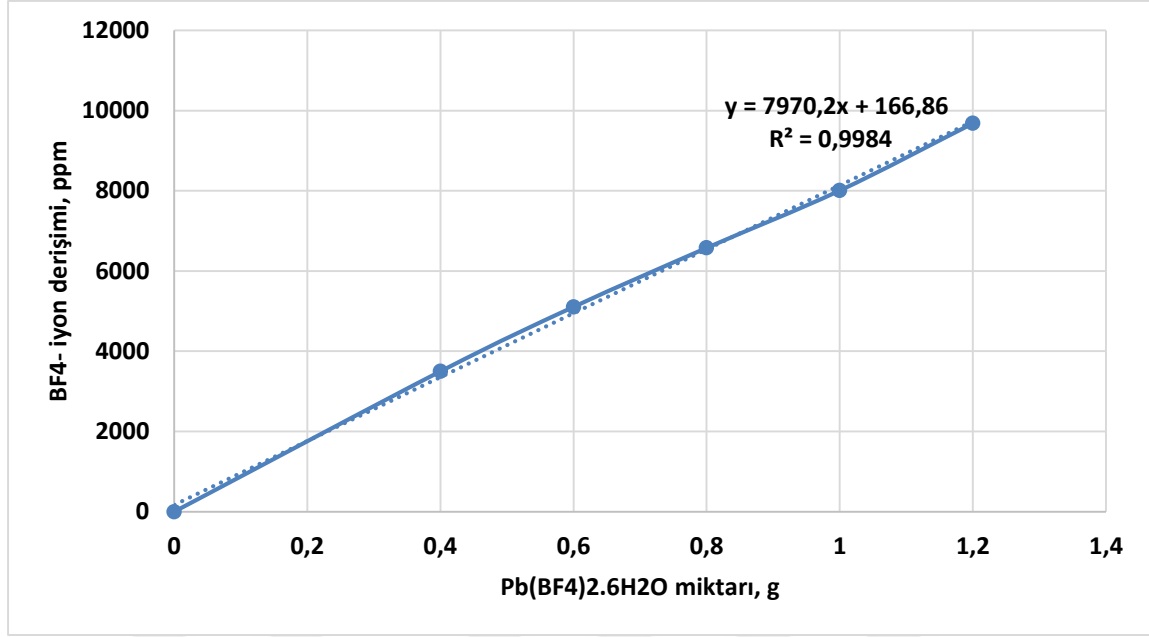
Kurşun floroboratin BF₄⁻ iyon seçici elektrot ile oluşturulan kalibrasyon grafiği

Pb(BF₄)₂.6H₂O’dan belirli miktarlarda alınıp çözeltisi hazırlanmıştır. BF₄⁻ iyon seçici elektrot ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler grafiğe geçirilmiştir.

Çizelge 5.2. İyon metrede okunan BF₄⁻ derişimleri

Pb(BF ₄) ₂ .6H ₂ O miktarı, g	0	0,4	0,6	0,8	1	1,2
BF ₄ ⁻ iyon derişimi, ppm	0	3500	5107	6580	8010	9685

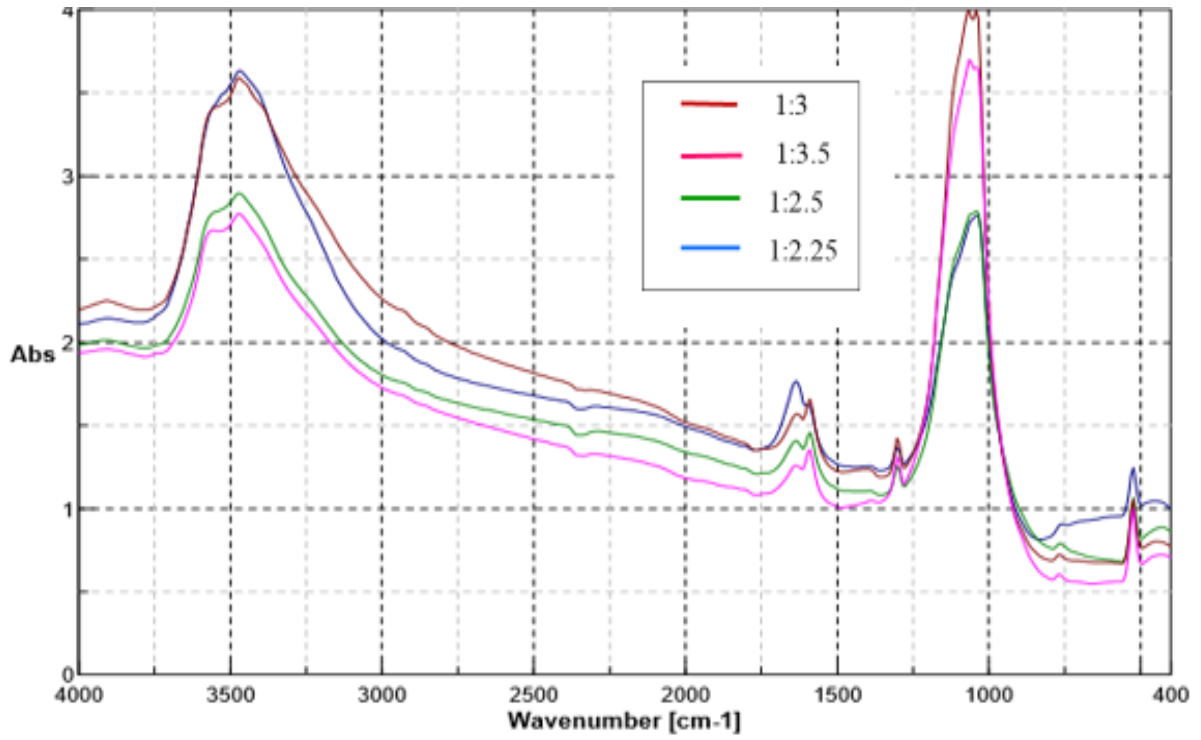
Pb(BF₄)₂.6H₂O’dan alınan miktarlar 250 ml suda çözülmüştür. İyon metrede okunan BF₄⁻ derişimleriyle oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 5.7’de görülmektedir.



Şekil 5.7. Kurşun floroboratin iyon seçici elektrot ölçümleriyle gerçekleştirilen kalibrasyon grafiği

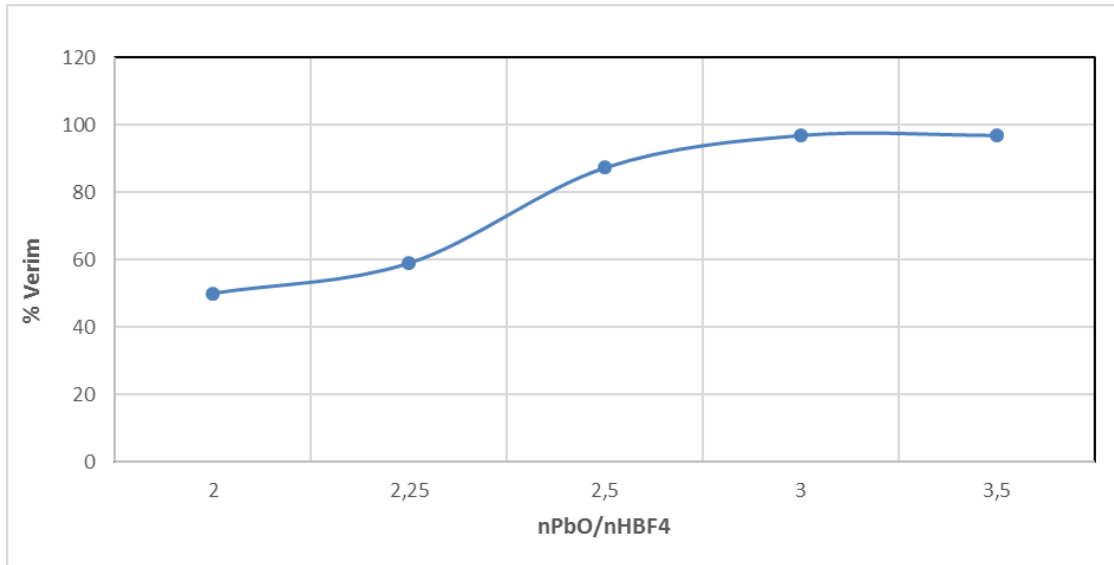
5.2.1. Mol oranı etkisi

Stokiyometrik katsayıya göre n_{PbO} / n_{HBF_4} oranının 1:2, 1:2,25, 1:2,5, 1:3 ve 1:3,5 olduğu durumlarda çalışılarak optimum mol oranı belirlenmeye çalışılmıştır. Sıcaklık 50 °C ve süre 3 saat olarak sabit tutulmuştur. Bu mol oranları ve sıcaklıkta ürün oluşumu gözlenmiştir. Farklı mol oranlarında elde edilen numunelere ait FTIR spektrumları Şekil 5.2’de toplu olarak verilmiş olup EK-2’de pik alanları da görülecek şekilde her mol oranı içim ayrı verilmiştir.



Şekil 5.8. Farklı nPbO / nHBF₄ mol oranlarına sahip numunelerin FTIR spektrumları

Şekil 5.8’de ve EK-2’de verilen farklı mol oranlarındaki FTIR spektrumlarından 1000-1100 cm⁻¹ bandında görülen BF₄⁻ pikine ait alandan verim hesabına geçilerek mol oranına karşı verim değişimi Şekil 5.8’de verilmiştir.

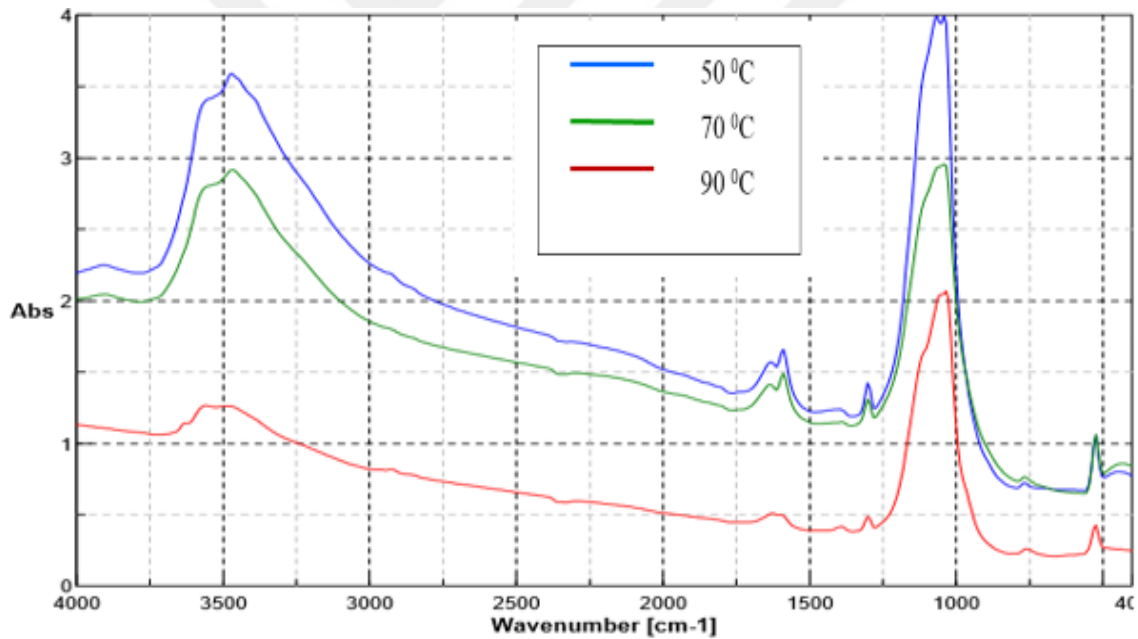


Şekil 5.9. Mol oranı- % verim grafiği sıcaklık 50 °C; süre 3 saat

Şekil 5.9'dan anlaşıldığı üzere $n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$ değerinin 1:3 ve 1:3,5 olduğu durum için elde edilen verimler çok yakın olduğu için mühendislik yaklaşımıyla optimum mol oranı ($n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$) oranı 1:3 alınarak diğer deney setleri gerçekleştirilmiştir. $n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$ değerinin 1:3 ve sıcaklığın 50 °C olduğu durum için verim %95 olarak hesaplanmıştır.

5.2.2. Sıcaklık etkisi

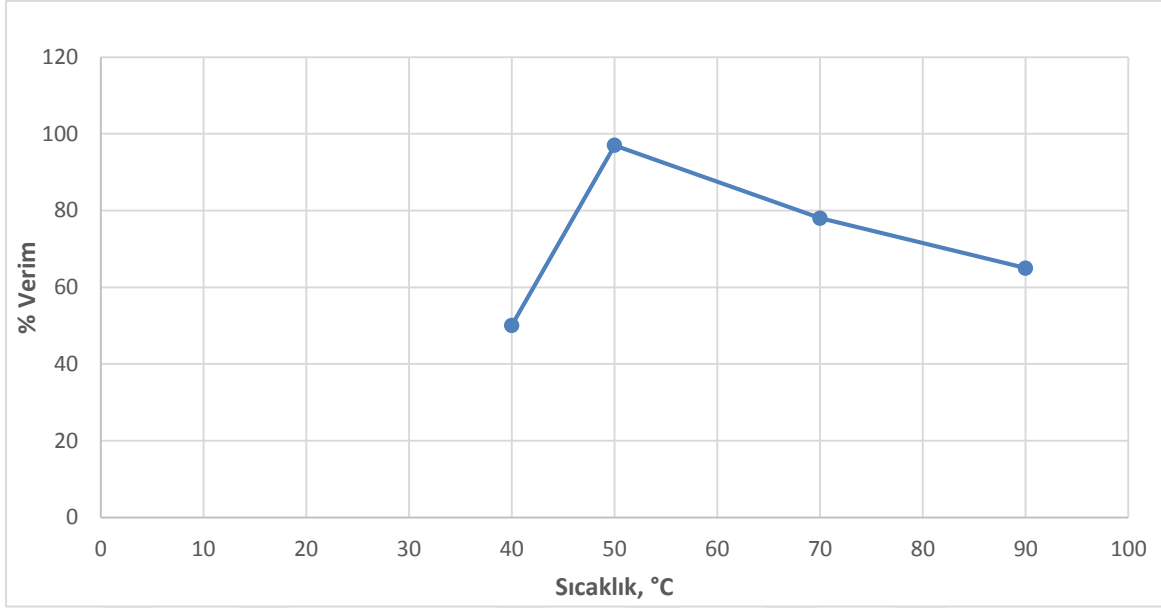
40 °C, 50 °C, 70 °C ve 90 °C sıcaklık değerlerinde 3 saat boyunca ve $n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$ mol oranı 1:3 şartlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. $n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$ mol oranının 1:3 sabit tutulduğu ve sıcaklık değerlerinin farklı olduğu durumlar için FTIR analizleri yapılmıştır. Şekil 5.10'da görüldüğü gibi sıcaklık değerinin 50 °C olduğu durum için (mavi) en şiddetli pike rastlanmıştır.



Şekil 5.10. Farklı sıcaklıklara sahip numunelerin FTIR spektrumları

Şekil 5.10'daki verilerden ve BF_4^- iyon seçici elektrot sonuçlarından faydalananak verim hesabı yapılmıştır ve sonuçlar grafiğe geçirilerek Şekil 5.11'de verilmiştir.

40 °C' de sonuç çok düşük olduğu için FTIR analizi gerçekleştirilmemiştir.

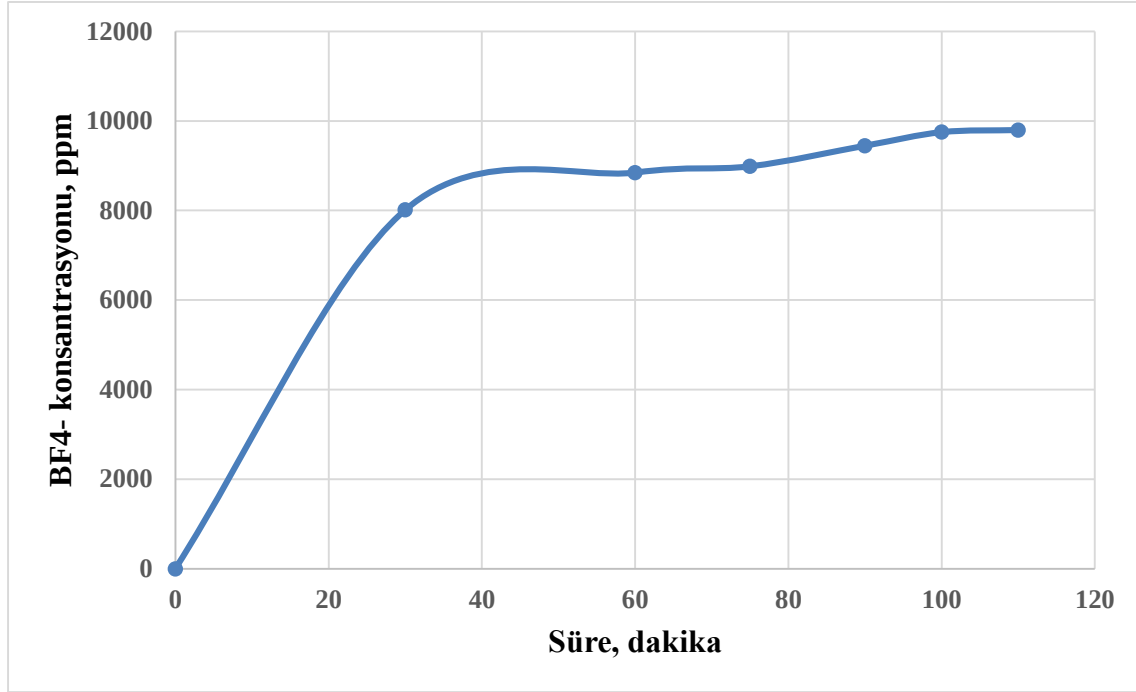


Şekil 5.11. Verimin sıcaklıkla değişimi ($n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$): 1:3; 100 dakika

Şekil 5.11 incelendiğinde 50 °C'den sonra verimin düştüğü görülmektedir. 50 °C'den sonra sıcaklığın artması ile birlikte ağız açık teflon kaplarda deneylerin gerçekleştirilmesinden dolayı parçalanma ürünlerinden bor triflorür (BF_3) gaz fazında sistemden uzaklaşmaktadır. Bu nedenle Şekil 5.11'de görüldüğü gibi 50 °C' den sonra sıcaklığın artmasıyla birlikte verimde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Bunu önlemek amacıyla pilot tesislerde ve teknolojik uygulamalarda teflon özel donanımlı prosesler kullanılması önerilebilir. 50°C sıcaklıkta oluşan madde miktarının çalışılan diğer sıcaklıklardaki madde miktarlarından fazla olduğu ve en yüksek verimin 50 °C'de gerçekleştiği görülmüştür.

5.2.3. Süre etkisi

Sürenin verime etkisini incelemek amacıyla $n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$ 1:3 mol oranında ve 50 °C sıcaklıkta çalışıldığında belli aralıklarla karışımdan 1 ml numune alınmış ve 100 ml' ye seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot yardımı ile iyon metrede BF_4^- konsantrasyonu okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonu süreye karşı grafiğe geçirildiğinde BF_4^- konsantrasyonunun ilk 35-40 dakikada hızlı bir artış gösterdiği, 40 dakikadan sonra artışın daha az olarak devam ettiği ancak 100. dakikadan sonra anlamlı bir artış olmadığı gözlenmiştir. Mühendislik yaklaşımı ile 100 dakika optimum süre olarak kabul edilmiştir. $n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$ mol oranının 1:3 ve sıcaklığın 50 °C olduğu durumda konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.12. Süreye bağlı konsantrasyon değişimi ($n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$): 1:3; sıcaklık 50 °C

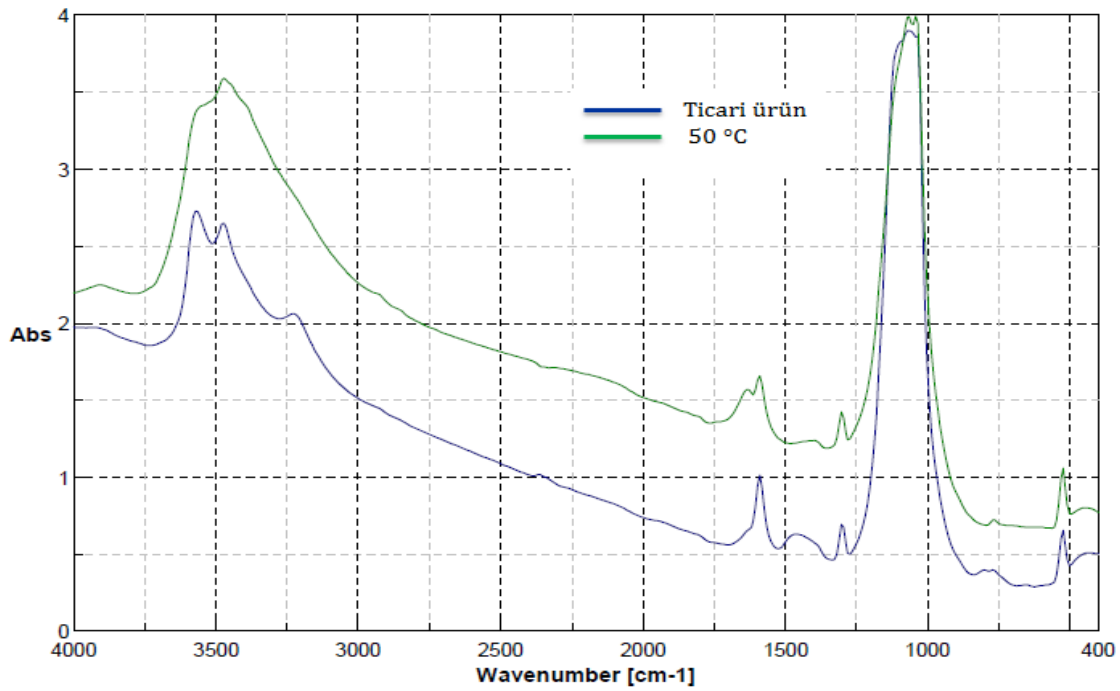
Benzer çalışmalar incelendiğinde, floroborik asit ve çinko oksit ile yaş yöntemle çinko floroborat sentezinde $n_{\text{ZnO}} / n_{\text{HBF}_4}$ mol oranı 1:1,5 ve sıcaklık 50 °C reaksiyon şartlarında 100. dakikadan sonra BF_4^- konsantrasyonunun anlamlı bir değişim göstermediği görülmüş ve 100 dakikada optimum süre olarak belirlenmiştir [19]. Buna ilave olarak İpek tarafından yapılan çalışmada floroborik asit ve bakır oksit kullanılarak bakır floroborat sentezlenmiş ve ($n_{\text{CuO}} / n_{\text{HBF}_4}$ mol oranı 1:1,5 ve sıcaklık 90 °C) 100. dakikadan sonra verim artışının azaldığı, 120. dakikadan sonra anlamlı bir artış göstermediği gözlemlenerek optimum süre 120 dakika kabul edilmiştir [49]. Deneysel çalışmalar sonucu belirlenen 100 dakikalık süre literatürdeki benzer çalışma sonuçları ile uyum göstermektedir.

5.2.4. Saflık yüzdesi

Kurşun floroborat sentezinde elde edilen çözelti seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrotla ölçüm yapılmış ve iyon metrede okunan BF_4^- konsantrasyonu kaydedilmiştir. Teknik $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ için oluşturulan kalibrasyon grafiğinden % saflığa geçilmiştir. Deneysel olarak belirlenen optimum şartlarda ($n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4} = 1:3$; 50 °C; 100 dakika) üretilen kurşun floroborattan alınan 0,6 ml madde 250 ml suda seyreltilmiştir. İyon metrede okunan değer 5107 ppm' dir. % 96 saflıkta kurşun floroborat üretilmiştir.

5.2.5. Deneyisel olarak elde edilen kurşun floroborat ile ticari kurşun floroboratın FTIR analizi sonuçlarının karşılaştırılması

Yaş üretim yöntemine göre elde edilen numunelerin FTIR analizleri yapılmıştır. $\text{nPbO}/\text{nHBF}_4$ mol oranı 1:3, süre 100 dakika ve sıcaklık 50 °C durum için ve ticari kurşun floroborat için aynı miktarda maddeler alınmış FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR sonuçları Şekil 5.13’de verilmiştir.



Şekil 5.13. Ticari kurşun floroborat ve 50 °C’de sentezlenen kurşun floroboratın FTIR spektrumları

Şekil 5.13’de görüldüğü şekilde bu çalışmada sentezlenen kurşun floroborat (yeşil) ile ticari floroboratın (mavi) FTIR spektrumlarının örtüştüğü görülmektedir. Aynı miktarda alınan numunelerin pik alanları yaklaşık aynı değerdedir.

5.3. LOI Testi Sonuçları

LOI testi kapsamında $8 \times 2 \text{ cm}^2$ ’lik kumaşlar hazırlanarak ASTM D 2863 standardına göre fazla güçlü olmayan sabit miktardaki alev, malzemenin uç kısmında (gerekirse üst yüzeyi kaplayacak biçimde) sürekli hareket ettirilmek suretiyle, 30 saniye kadar uygulanmış ve her 5 saniyede bir uzaklaştırılarak numunenin kendiliğinden yanmaya devam edip

etmeyeceği gözlenmiştir. LOI testinde kullanılan kumaşın özellikleri Çizelge 5.3' teki gibidir.

Çizelge 5.3. LOI testinde kullanılan kumaşın özellikleri

Lif Cinsi	%100 Pamuk Ring İpliği
Dokuma Biçimi	2x2
Alan Yoğunluğu	437 g/ m ²
İp Sıklığı	Atkı Yönünde 15 adet/ cm, Çözü Yönünde 23 adet / cm

LOI testi için kullanılan kumaş örnekleri Resim 5.1'de gösterilmiştir.



Resim 5.1. LOI testi için kullanılan kumaş örnekleri

LOI testleri için çadır kumaşları belirlenen optimum şartlarda elde edilen kurşun floroborat kullanılarak farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilere (% 25 ve % 40) daldırılmış ve LOI testi gerçekleştirilmiştir. LOI testi sonuçları Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. LOI testi sonuçları

Numune	LOI Değeri
İşlem Görmemiş Kumaş	16
%25' lik Çözelti	36
%40' lık Çözelti	38

Kritik oksijen indeksi, malzemenin havada yanmaya devam edebilmesi için ihtiyaç duyduğu % oksijen miktarı olarak tanımlanabilir. LOI değerinin yüksek olması standart

atmosfer şartları altında malzemenin daha zor yanma karakteristiğine sahip olduğunu gösterir.

Yapılan LOI testi sonucuna göre işlem görmemiş kumaşın LOI değerinin 16 iken % 25'lik çözelti için LOI değeri 36, % 40'lık çözelti için LOI değeri 38 olarak ölçülmüştür. Çizelge 2.3'te verilen alev geciktirici sınıflandırmasına göre LOI değeri $> \% 34$ olduğu durumda ekstra alev geciktirici özelliğe sahip olduğu ifade edilebilir. Yaş yöntemle sentezlenen çinko floroboratın % 30'luk çözeltisi ile işlem görmüş benzer kumaşın LOI değeri 32'den 70'e çıkarken [19], aynı oranda bakır floroborat ile muamele edilen kumaşın LOI değerinin 16'dan 28'e yükseldiği belirlenmiştir [49]. Literatürdeki benzer çalışmalarda da görüldüğü üzere metal floroboratların alev geciktirici olarak kullanılması mümkündür.



6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada kurşun floroborat iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Bunlardan ilki olan mekanokimyasal yöntemle kurşun floroborat üretiminde kurşun florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılmıştır. B/PbF₂ sabit mol oranı 1:1 ile farklı sürelerde (360, 1000, 2000, 4000, 5000 dakika) bilyalı değirmende deneyler gerçekleştirilmiştir. Spex tipi öğütme cihazında, yapılan deneyler sonucu elde edilen numunelerin karakterizasyonu FTIR, TGA-DTA ve XRD ile yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarında, denenen tüm farklı süreler için sadece 4000 dakikada B-F pikinin olduğu gözlemlenmiştir. Kurşun floroboratin yumuşak bir yapıya sahip olması nedeniyle öğütme süresi 4000 dakikadan sonra oluşan kurşun floroborat bozunmaktadır. Bu yüzden 5000 dakikadan sonra deneylere devam edilmemiş ve diğer parametreler çalışılamamıştır.

İkinci yöntem olan yaş yöntemde kurşun oksit ve floroborik asit reaktant olarak kullanılmış ve kurşun floroborat sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaktant mol oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklık parametreleri ile çalışılmıştır. Optimum şartların belirlenmesinde üretilen ürün miktarı etkin olmuştur. Üretilen ürünün saflığını belirlemek için BF₄⁻ iyon seçici mol oranının belirlenmesi amacıyla 1:2, 1: 2,25, 1: 2,5, 1: 3 ve 1: 3,5 olmak üzere farklı mol oranlarında sabit sıcaklıkta (50 °C) ve sürede (3 saat) reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerle optimum mol oranının 1: 3 olduğu belirlenmiştir. Optimum mol oranı belirlendikten sonra deneylere 40 °C, 50 °C, 70 °C ve 90 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda devam edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu optimum sıcaklık değerinin 50 °C olduğu bulunmuştur. Diğer bir parametre olan süre optimizasyonunda çözültiden belirli aralıklarla numuneler alınarak ve suda çözülerek BF₄⁻ derişimi belirlenmiştir. Derişimin sabitlendiği süre olan 100. dakika optimum süre olarak alınmıştır. Yapılan deneyler sonucu optimum şartlarda % 96 saflıkta ve % 95 verimde kurşun floroborat üretilmiştir.

Üretilen maddenin saflığına BF₄⁻ iyon seçici elektrot ile bakılmış, karakterizasyon çalışması kapsamında BF₄⁻ iyon seçici elektrot ve FTIR kullanılmıştır. BF₄⁻ iyon seçici elektrot ile FTIR değerlerinin doğruluğu kontrol edilmiştir.

Literatürde floroboraların sentez yöntemlerine dair pek fazla çalışma yapılmamıştır. Kurşun floroboratin sentezlenmesi konusunda yaş yöntemle ilgili bilgi vardır fakat sentez

parametrelerinin incelendiği bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Mekanokimyasal yöntemle kurşun floroborat sentezine dair çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu bilgiler göz önünde bulundurulduğunda elde edilen sonuçların özgün olduğu ve literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Kurşun floroborat sentezinde kullanılan reaktantların maliyeti ticari kurşun floroborattan daha ucuzdur. Dolayısıyla bu çalışmamızda denenen yaş yöntemle kurşun floroborat sentezi ile bu ürünü daha ekonomik olarak üretmek mümkündür.

Sentezlenen kurşun floroboratın alev geciktirici karakteristiğini belirlemek amacıyla LOI testi önemli testlerden biridir. Test kurşun floroborat katkılı kumaş parçaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. LOI testi kurşun floroborat içermeyen numune, %25 ve %40' lık çözeltilerle muamele edilmiş örneklerle yapılmıştır.

Yapılan LOI testi sonucuna göre katkısız kumaşın LOI değeri 16, % 25 ve % 40' lık çözeltiler için ise LOI değerleri sırasıyla 36 ve 38 olarak ölçülmüştür. Bu da kurşun floroboratın çok iyi bir alev geciktirici özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Endüstride alev geciktirici olarak genellikle oksit içerikli bileşikler kullanılmaktadır. Ancak bu bileşikler insanlar ve doğa için zararlıdır. Kurşun floroborat ise toksik etki göstermez. Bu nedenle kurşun floroboratın tekstil sanayisinde ve diğer endüstriyel alanlarda kullanımının artması için çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Kılıç, A. M. (2004). Bor madeninin Türkiye Açısından Önemi ve Gelecekteki Yeri, *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*. Eskişehir, Türkiye, 31-41.
2. İnternet: Borun Tarihçesi
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.etimaden.gov.tr+++%2Ftr%2Fpage%2Fbor-turkiye-tarihcesi&date=2019-03-06>, Son Erişim Tarihi: 06.03.2019.
3. Çınk, M. (2001). Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği. *Ankara Ticaret Odası Yayını*, Ankara, s. 8-10.
4. İnternet: Bor Elementi
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.boren.gov.tr%2Ftr%2Fbor%2Fbor-elementi&date=2019-03-06>, Son Erişim Tarihi: 06.03.2019.
5. İnternet: Balıkesir Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Merkezi
URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.balikesir.edu.tr%2Fbaun_eng%2Fbirim%2Fbor_arastirma_uygulama_merkezi%2Fmenu%2F90122%2F&date=2019-03-06, Son Erişim Tarihi: 06.03.2019, Son Erişim Tarihi: 06.03.2019.
6. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (2012). *Bor Sektör Raporu*, Ankara, 23.
7. Acarkan, N. (2015). *Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-4.
8. Özpeker, Ö. (2001). *Bor Yataklarının Değerlendirilmesi Türkiye Borat Yatakları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 16-3.
9. Öztürk, N. (1994). *Tınkal Cevherlerinin Değerlendirilmesinde Yeni Yöntemlerin Araştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 4.
10. Rapcun, J. R. (2000) Fluorine Compounds, Inorganic, Fluoroboric Acid And Fluoroborates, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-10.
11. Lu, S.Y. and Hamerton, I. (2002). Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*, 27; 1661–1712.
12. Eroğlu, D. (2008). *Poli(Metilsilin) Polimerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Silikon Bazlı Preseamik Polimerlerin Polipropilen Bazlı Kompozitlerin Özelliklerine Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 233.
13. Essendoubi, M., Toubas, D., Lepouse, C., Leon, A., Bourgeade, F., Pinon, J. M., Manfait, M. and Sockalingum, G. D. (2007). Epidemiological investigation and typing

- of *Candida glabrata* clinical isolates by FTIR spectroscopy. *J Microbiol Methods*, 71, 325-331.
14. Lewin, M. (1997). Flame Retardancy of Polymeric Materials. *Chem Oggi – Chem Today*, 6-7; 15-4.
 15. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(2), 1-184.
 16. Usta, Ö. (2011). *Mekanokimyasal Yöntemle Sodyum Amitten Sodyum Borhidrür Sentezi, Katalitik Dehidrojenasyonu ve Yakıt Hücrelerinde Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-25.
 17. Dörtbölük, C. (2006). *Alüminyum Matrisli Kompozit Malzemelerin Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu*, Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 4-11, 21-22.
 18. Özkan, E. (2011). *FT-IR spektroskopisi kullanarak tahribatsız tereyağı kalitesi değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 5-6.
 19. Yılmaz Aydın, D. (2015). *Çinko floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 37-38-66-74.
 20. İnternet: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.mta.gov.tr%2Fv2.0%2Fbirimler%2Flaboratuvarlar%2Findex.php%3Fid%3DFTIR+%&date=2019-03-06>,
Son Erişim Tarihi: 06.03.2019.
 21. Anon (2012). LactoScope FTIR Advanced Infra-red high precision analyser for milk & dairy products, *NOACK Group of Companies*. Lin, S. Y., Wang, S. L. (2011). Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: Some dipeptide drugs as examples, *Adv Drug Delivery Rev*, 64, 461-478.
 22. Gómez-Ordó, E. and Rupérez, P. (2011). FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds, *Food Hydrocoll*, 25, 1514-1520.
 23. Bard, A. J. and Faulkner, L. (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (Second Edition). New York: Wiley, 701.
 24. İnternet: University of Massachusetts Lowell
URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Ffaculty.uml.edu%2Fdauid_ryan%2F84.514%2FElectrochemLecture3-2005.pdf+%&date=2019-03-06,
Son Erişim Tarihi: 06.03.2019.
 25. Yiğitbaşıoğlu, H. (2004). *Türkiye için önemli bir maden: Bor*, Ankara Üniversitesi, Dil ve Tarih- Coğrafya Fakültesi, Coğrafya Bölümü, Ankara, 20-24.

26. İnternet: Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fdaytam.atauni.edu.tr%2Fcihaz%2Fjsr-inkubator&date=2019-03-06>, Son Erişim Tarihi: 06.03.2019.
27. Shrafi, H., Faradonbeh, S. and Tayebi, M. (2017). Production and characterization of cobalt/vanadium boride nanocomposite powder by mechanochemical method. *Materials Chemistry and Physics*, 251-257.
28. Durgun, Z. G. (2010). *Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 43-50.
29. Mureinik, R. J. (1998). Flame Retardants. *Industrial Minerals*, 364, 45-49.
30. Dufton, P. (2003). Flame Retardants For Plastics. *Rapra Technology Limited*, 10-16, UK.
31. Schmidt, R. (February 1999). In the Line of Fire-Flame Retardants Overview. *Industrial Minerals*, 37, 37-41.
32. Kane, S. R., Ashby, P. D. and Pruitt, L. A. (2008). ATR-FTIR as a Thickness Measurement Technique for Hydrated Polymer-on-Polymer Coatings. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 91 B, 613-620.
33. Schultz, P.C. and Mizzoni, M. S. (1973). Anionic conductivity in halogen-containing lead silicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 56, 65-68.
34. Shelby, J.E. (1985). Properties of lead fluorosilicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 68, 55-554.
35. Gressler C.A. and Shelby, J. E. (1988). Lead fluoroborate glasses, *Journal of Applied Physics*, 64, 4450-4453.
36. Souza Filho, A.G. (2000). Optical properties of Sm³⁺ doped lead fluoroborate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1535–1542.
37. Courrol, L.C. (2003). Lead fluoroborate glasses doped with Nd³⁺. *Journal of Luminescence*, 58, 101–105.
38. Pisarska, J. and Pisarski, W. A. (2005). Synthesis and properties of multicomponent lead fluoroborate glasses containing rare earth ions. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7(5), 2667 – 2669.
39. Rayappan, I. A. and Marimuthu, K. (2013). Structural and luminescence behavior of the Er³⁺ doped alkali fluoroborate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 367, 43–50.
40. Wagh, A. (2016). Gamma rays interactions with Eu₂O₃ doped lead fluoroborate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 2781-2798.

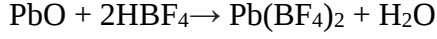
41. Balakrishna, A. (2013). Structural and optical properties of Nd^{3+} in lithium fluoroborate glass with relevant modifier. *Optical Materials*, 35, 2670–2676.
42. Efryushina N. P. (2001). Electronic structure and luminescence properties of magnesium fluoroborates doped with Ce^{3+} ions. *Radiation Measurements*, 33(5), 755–758.
43. Reddy, R. R. (2003). Absorption and emission spectral studies of Sm^{3+} and Dy^{3+} doped alkali -fluoroborate glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 77, 149–163.
44. Ibrahim, S. (2016). Optical character enrichment of NdF_3 – doped lithium fluoroborate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 453, 16 –22.
45. Rayappan, I. A., Marimuthu, K., Surendra Babuc, S. and Sivaramana, M. (2010) Concentration dependent structural, optical and thermal investigations of Dy^{3+} -doped sodium fluoroborate glasses. *Journal of Luminescence*, 130, 2407–2412.
46. Rayappan, I. A., Selvarajua, K. and Marimuthu, K. (2011). Structural and luminescence investigations on Sm^{3+} doped sodium fluoroborate glasses containing alkali/ alkaline earth metal oxides. *Physica*, 406, 548–555.
47. Pujala, B., Rana, S. and Chakraborti, A. K. (2011). Zinc tetrafluoroborate hydrate as a mild catalyst for epoxide ring opening with amines: scope and limitations of metal tetrafluoroborates and applications in the synthesis of antihypertensive drugs (RS)/(R)/(S)-metoprolols. *Journal Of Organic Chemistry*, 76(21), 8768-8780.
48. Prajnashree, M., Wagh, A., Sangeetha, B. and Kamath, D. S. (2013). Characterization of Pr_6O_{11} doped zinc fluoroborate glass. *European Scientific Journal*, 9(18), 83-92.
49. İpek, D. (2017). *Bakır floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 35-53-54.
50. Leoni, P., Sommovigo, M., Pasquali, M., Midollini, S., Braga, D. and Sabatino, P. (1991). The reactivity of $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ towards the oxonium ion. Crystal structure of *trans*- $[(^t\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{H})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BPh}_4$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 10, 1038.
51. Droessler, L. M. (2014). *Lead oxides for photovoltaics*, Thesis, University of Oxford Department of Materials,70.



EKLER

EK-1. Reaksiyonda kullanılan kimyasalların madde miktarlarının belirlenmesi

$n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$ oranı 1: 3 olduğu durum için yapılan hesaplama:



Başlangıçta 10 g PbO alınmıştır.

$$M_{\text{PbO}} = 223,2 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{HBF}_4} = 87,81 \text{ g/mol}$$

$$10 \text{ g PbO} \times \frac{1 \text{ mol PbO}}{223,2 \text{ g PbO}} = 0,0448 \text{ mol PbO}$$

$$\frac{n_{\text{PbO}}}{n_{\text{HBF}_4}} = \frac{1}{3} \quad n_{\text{HBF}_4} = 0,1344 \text{ mol HBF}_4$$

$$0,1344 \text{ mol HBF}_4 \times \frac{87,81 \text{ g HBF}_4}{1 \text{ mol HBF}_4} = 11,801 \text{ g HBF}_4$$

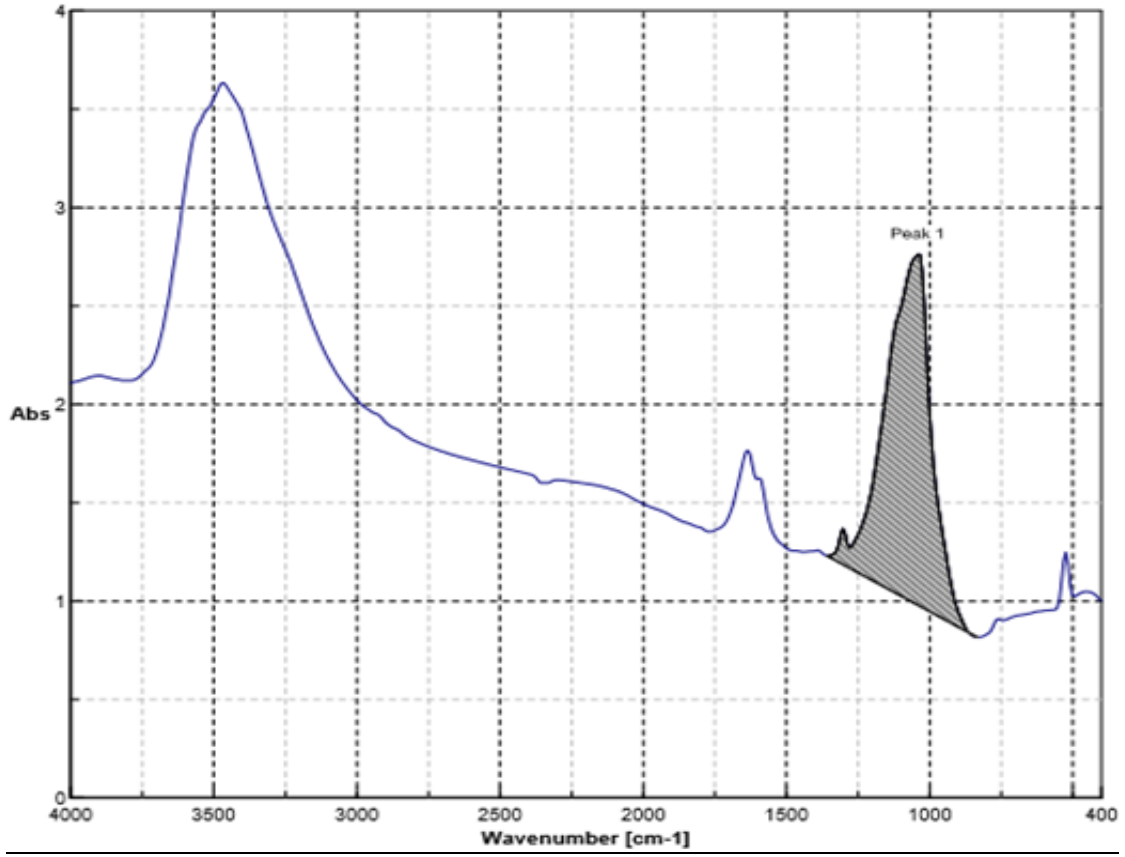
$$\text{Kütlece \% 50' lik HBF}_4 \text{ çözeltisi} \rightarrow 11,801 \text{ g HBF}_4 \times \frac{100 \text{ g çözelti}}{50 \text{ g HBF}_4} = 23,602 \text{ g çözelti}$$

$$d = 1,38 \text{ g / ml} \quad V = \frac{m}{d} = \frac{23,602 \text{ g çözelti}}{1,38 \text{ g/ml}} = 17,103 \text{ ml çözelti}$$

10 g PbO için 17,103 ml kütlece % 50'lik HBF₄ çözeltisi kullanılmıştır.

EK-2. Optimum mol oranının belirlenmesinde kullanılan FTIR spektrumları

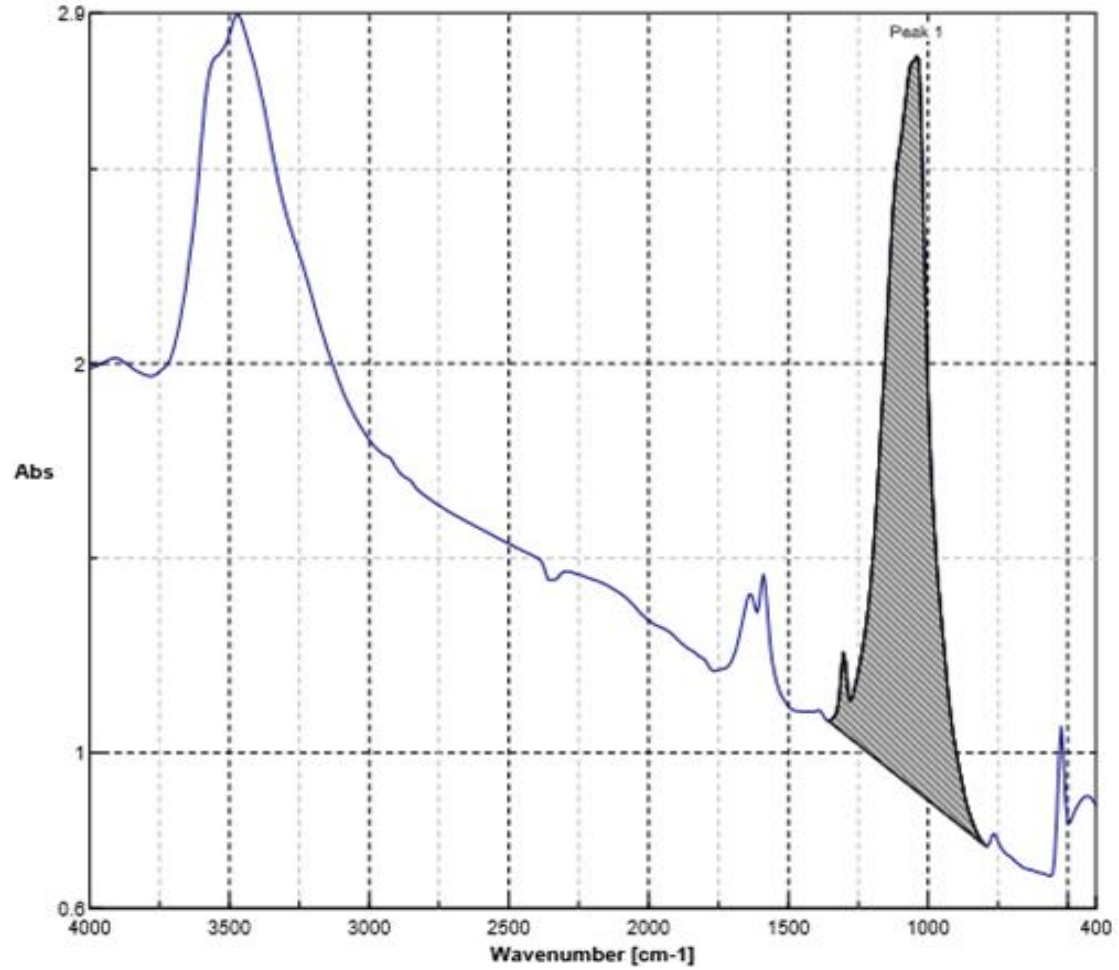
$n_{\text{PbO}} / n_{\text{HBF}_4}$ oranı 1: 2,25 olan numune için FTIR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	833.098	1357.64	330.626	----

EK-2. (devam) Optimum mol oranının belirlenmesinde kullanılan FTIR spektrumları

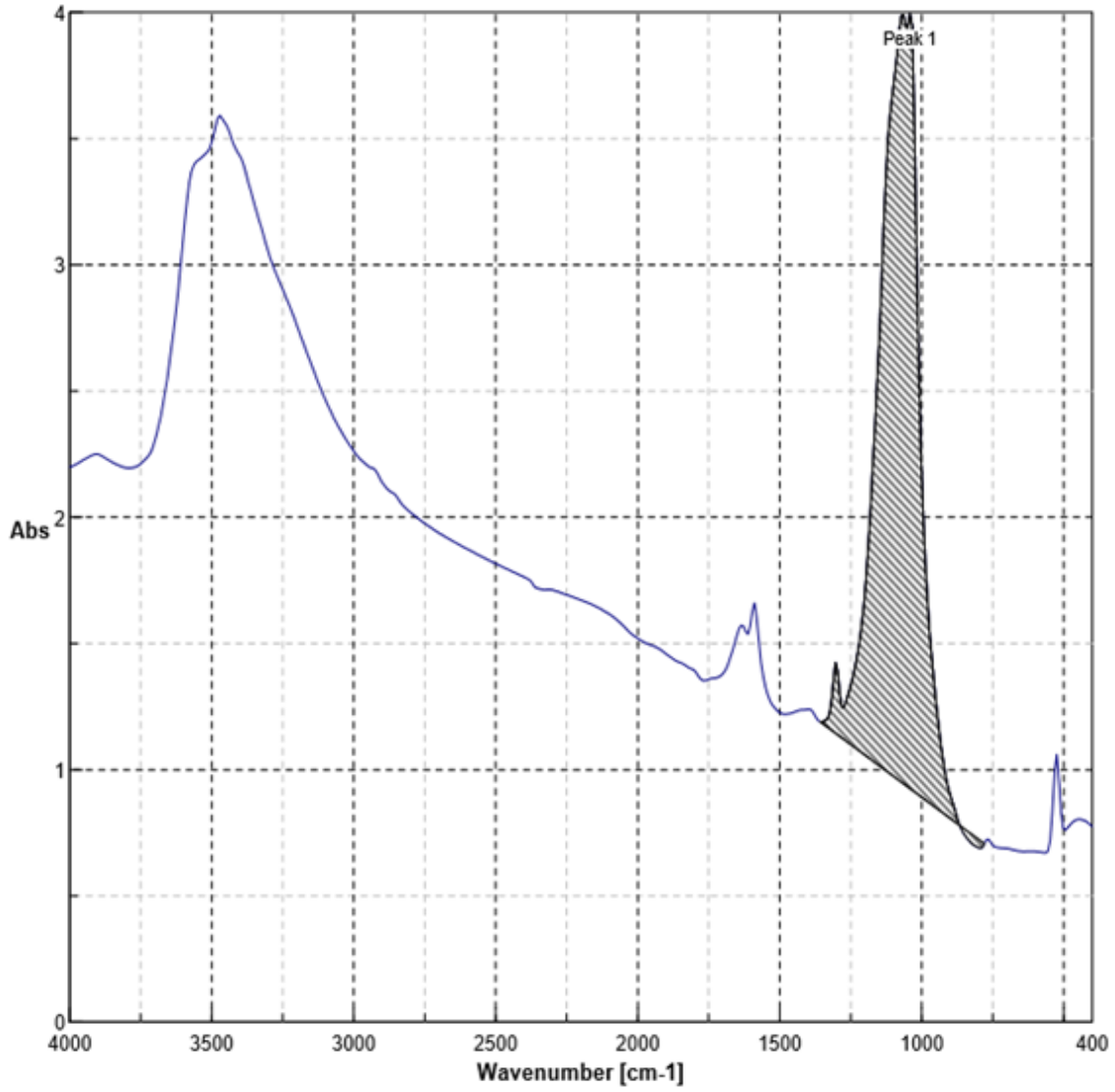
$\text{nPbO} / \text{nHBF}_4$ oranı 1: 2,5 olan numune için FTIR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	---	---	794.528	1357.64	363.335	---

EK-2. (devam) Optimum mol oranının belirlenmesinde kullanılan FTIR spektrumları

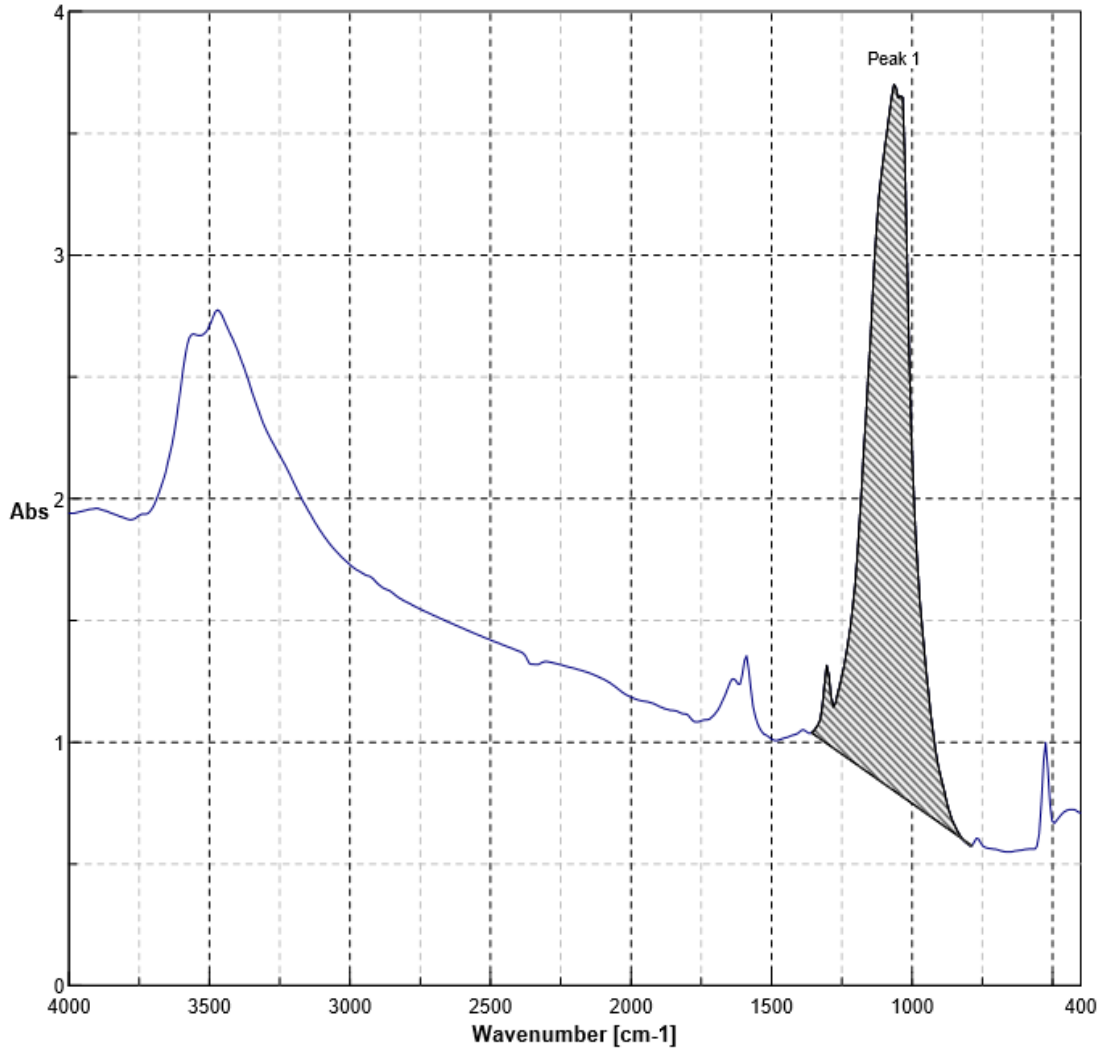
PbO / HBF_4 oranı 1: 3 olan numune için FTIR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	779.101	1357.64	522.416	----

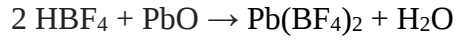
EK-2. (devam) Optimum mol oranının belirlenmesinde kullanılan FTIR spektrumları

n_{PbO} / n_{HBF_4} oranı 1: 3,5 olan numune için FTIR spektrumu



	Range(Area)		Range(Baseline)		Area	Ratio
Peak 1	----	----	786.815	1357.64	548.312	----

EK-3. Optimum mol oranı için verim hesabı



*Kullanılan PbO miktarı = 10 g $\rightarrow$ $m_{\text{PbO}} / M_{\text{A}_{\text{PbO}}} = 0,0448 \text{ mol}$

*Üretilebilecek maksimum kurşun floroborat miktarı = 17,06 g

*Deneysel çalışma sonucu elde edilen kurşun floroborat = 10,5 ml

*Kurşun floroboratın yoğunluğu= 1,612 g/ml

* Oluşan su miktarı= 0,7 g

10,5 ml x 1,612 g/ ml = 16,926 g kurşun floroborat

$$\begin{aligned} \% \text{ Verim} &= \frac{\text{Üretilen kurşun floroborat miktarı,g}}{\text{Maksimum üretilebilecek kurşun floroborat miktarı,g}} \times 100 \\ &= \frac{16,926 - 0,7}{17,06} \times 100 \\ &= \% 95 \end{aligned}$$

EK-4. BF_4^- İyon seçici elektrotun kalibrasyonu için kullanılan stok çözeltisi hazırlama

1000 ppm konsantrasyonunda stok çözelti hazırlanmıştır.

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ veya } \text{ppm} = \frac{\text{g çözünen}}{\text{g çözelti}} \times 10^6 \text{ şeklinde yazılabilir.}$$

1000 ppm çözelti için; NaBF_4 'ün molekül ağırlığı 109,79 g/mol' dür. 1000 ppm çözelti için kullanılması gereken sodyum floroborat miktarının bulunması;

$$1 \text{ g } \text{BF}_4^- \times \frac{1 \text{ mol } \text{BF}_4^-}{86,80 \text{ g } \text{BF}_4^-} \times \frac{1 \text{ mol } \text{NaBF}_4}{1 \text{ mol } \text{BF}_4^-} \times \frac{109,79 \text{ g } \text{NaBF}_4}{1 \text{ mol } \text{NaBF}_4^-} = 1,265 \text{ g } \text{NaBF}_4$$

1,265 g NaBF_4 alınarak 1000 ml suda çözülür.

Hazırlanan stok çözeltiden 100 ppm, 10 ppm 100 ml çözeltiler hazırlanır.

100 ppm çözelti için;

$$M_1.V_1 = M_2.V_2$$

$$1000 \text{ ppm} \times V_1 = 100 \times 100$$

$V_1 = 10 \text{ ml}$ stok çözeltiden 10 ml alınır ve su ile 100 ml' ye tamamlanır.

10 ppm çözelti için;

$$1000 \text{ ppm} \times V_1 = 10 \times 100$$

$V_1 = 1 \text{ ml}$ stok çözeltiden 1 ml alınır ve su ile 100 ml' ye tamamlanır.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KURT, Hatice
 Uyuşu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 15.08.1987, Afşin
 Medeni hali : Bekâr
 Telefon : 0(555) 184 06 37
 e-mail : haaticeekurt@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Fırat Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2011
Lise	Afşin Süper (Y.D.A.) Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-2017	Gazi Üniversitesi	Kısmi zamanlı öğrenci
2017-2018	Gürsan Cam Sanayii ve Tic. A.Ş.	Kalite Mühendisi
2018- Halen	Gençlik ve Spor Bakanlığı	Yurt Yönetim Personeli

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Yılmaz Aydın, D., Kurt, H., Kandemir, E.B., Gürü, M. (2017). Synthesis of Lead Fluoroborate and Usability as Flame Retardant, 8th International Advanced Technologies Symposium (IATS'17), Elazığ.

Kurt, H., Gürü, M., Yılmaz Aydın, D., Akkurt, F., Kuru, F., Yörükoğlu, A., İçen, H.(2019). Optimization of Lead Fluoroborate Production by Mechanochemical and Wet Method (BORON'19), Nevşehir.

Hobiler

Yürüyüş, pilates, yoga, kitap okumak



GAZİ GELECEKTİR..